



Hugo Miguel

Lapa Pereira

**Valorização de resíduos provenientes da indústria
de produção de papel**



**Hugo Miguel
Lapa Pereira**

**Valorização de resíduos provenientes da indústria
de produção de papel**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Paula Duarte Gomes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Este trabalho foi realizado no âmbito das atividades 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.

" If I have seen further it is by standing on the shoulders of giants"

Isaac newton

o júri

Presidente

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho

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

Vogais

Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes

Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Orientadora)

Doutora Sónia Alexandra Morais Rodrigues

Investigadora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro
(Arguente)

agradecimentos

Em primeiro lugar, um grande agradecimento à minha orientadora Prof. Doutora Ana Paula Gomes pelas recomendações, apoio e sinceridade durante todo o trabalho. Estou também grato pelas palavras de ânimo nos momentos mais difíceis na realização deste trabalho.

À Eng^a. Manuela Marques e à D.Isabel da Paula um agradecimento muito especial pela ajuda incansável e generosidade, revelada durante o tempo de trabalho. Agradeço também à Dra. Diana Patoilo pelos seus valiosos conhecimentos e esclarecimentos.

Não posso deixar de agradecer também ao Prof. Doutor Luís Tarelho pela partilha de conhecimentos e à Prof. Doutora Isabel Nunes pela disponibilização de equipamentos indispensáveis ao desenvolvimento do trabalho.

Agradeço ainda à Eng^a. Elizabete Teixeira por toda a disponibilidade mostrada no início do trabalho laboratorial, pelos conselhos e esclarecimentos ao longo deste percurso, bem como ao Eng^o. David Silva por todos os reparos.

Um obrigado ao Departamento de Engenharia Civil, especialmente à Eng^a. Maria Carlos, por toda a ajuda prestada e todo o apoio concedido.

Às colegas de curso Liliana Santos e Inês Morais um muito obrigado, que mesmo estando a desenvolver os seus respetivos trabalhos para a dissertação não deixaram de ajudar na determinação dos Azotos.

À Andreia Sequeira, Sandra Sorte e Catarina Gonçalves, as companheiras de laboratório, um muito obrigado pela boa disposição e boa “música” ao longo dos dias.

Por último, e não menos importante quero agradecer ao meu avô Quim, que apesar de não estar aqui fisicamente sei que está sempre ao meu lado em todas as opções tomadas. À minha avó, Rosa, pela ajuda na montagem dos funis e pelas palavras de incentivo. À minha namorada, Sofia, pela ajuda nos gráficos e por estar ao meu lado neste percurso académico. À minha mãe, por acreditar em mim e acreditar que era capaz de superar esta fase.

palavras-chave

Lamas biológicas, Cinzas de biomassa, Água de percolação, Lixiviação, Grânulos.

Resumo

Estudos recentes indicam que anualmente a produção total de papel na Europa é superior a 92 milhões de toneladas. Esta produção gera valores que ultrapassam as 11 milhões de toneladas de resíduos, que representa cerca de 10% em relação à produção total de papel. Deste modo, é imprescindível uma correta gestão e valorização dos resíduos de forma a reduzir a quantidade em aterro. A valorização das lamas biológicas combinadas com cinzas volantes podem ser um fertilizante potencial para aplicação em solos florestais. Lamas biológicas são normalmente ricas em N e P, enquanto as cinzas volantes são compostas por elementos como Ca, Mg, K, Na e P. Antes da aplicação no solo, é necessário pré-tratar as lamas biológicas e as cinzas em grânulos, principalmente por causa das cinzas puras serem demasiado finas e em pó, o que lixivia muito rapidamente.

O primeiro objetivo deste trabalho foi estudar de que forma grânulos de cinza se comportavam quando expostos às condições meteorológicas, nomeadamente à presença da chuva. Esta fase consistiu em construir uma estrutura suficientemente estável de forma a suportar os grânulos ao ar livre. A água da chuva incidente sobre os grânulos era armazenada em frascos de plástico para que, posteriormente fosse possível fazer análises à água percolante, nomeadamente ao pH, condutividade e elementos químicos solúveis.

No âmbito deste trabalho foram ainda produzidos novos grânulos compostos por lamas biológicas e cinzas volantes. Os grânulos foram criados num equipamento próprio de granulação. Após a produção dos grânulos foi realizada a caracterização física, química e biológica a cada uma das amostras. Os parâmetros analisados foram: a humidade, os voláteis, o pH, a densidade, os carbonatos, a dureza, a plasticidade, o azoto orgânico, os elementos químicos solúveis e os testes respirométricos através do método Oxitop.

Os resultados obtidos mostram que a água percolante dos grânulos de cinza apresenta elevadas concentrações de Cl⁻ (2037 a 6372 mg/kg grânulo, bs), K (1466 a 4099 mg/kg grânulo, bs) e Ca (586 a 1263 mg/kg grânulo, bs). O pH alcalino dos grânulos varia entre 8 e 8,6 e a condutividade entre 490 µS/cm e 10685 µS/cm.

Na segunda fase do trabalho, a humidade, voláteis, pH, densidade, carbonatos e dureza variam consoante a composição de mistura de cinzas volantes com lama biológicas nos novos grânulos formados. As lixiviações aplicadas aos grânulos de cinza com lama mostram também elevadas concentrações de Cl⁻ (1033 a 9232 mg/kg grânulo, bs), K (2583 a 8394 mg/kg grânulo, bs) e Ca (2912 a 6813 mg/kg grânulo, bs).

keywords

Biological sludge, Biomass ash, Percolation water, Leaching, Granules.

abstract

Recent results indicate that annually, the total production of paper in Europe is over 92 million tonnes. This production generates values that exceed the 11 million tonnes of waste, which represents approximately 10% relative to total production of paper. Thus, it is imperative a correct management and recovery of waste in order to reduce the amount of landfill. The valuation of biological sludge combined with fly ashes can be a potential for fertilizer application in forest soils. Biological sludge are typically rich in N and P, while the ashes are composed by elements such as Ca, Mg, K, Na and P. Before the implementation on the soils, it is necessary to process the biological sludge and fly ashes in granules, mostly because the ashes are too thin, which leaches very quickly.

The first goal of this work was to study how ash granules behaving when exposed to meteorological conditions, in particular the presence of rain. The first stage consisted in assembling a structure sufficiently stable to withstand outdoor granules. In the next stage, the rainwater incident on the granules was stored in plastic bottles so that later it was possible do analysis to percolation water, including pH, conductivity and soluble chemical elements.

As part of this work there were also produced new granules composed by biological sludge and fly ash. The granules were created in a proper granulation equipment. After producing the granules it was performed a physical, chemical and biological characterization of each sample. The parameters analyzed were: moisture, volatile matter, pH, density, carbonates, hardness, plasticity, organic nitrogen, soluble chemicals elements and respirometric test through the Oxitop method. The results obtained showed that the percolant water of ash granules has high concentrations of Cl⁻ (2037 to 6372 mg/kg granule, bs), K (1466 to 4099 mg/kg granule, bs) and Ca (586 to 1263 mg/kg granule, bs). pH varies between 8 to 8,6 and conductivity between 490 μS/cm and 10685 μS/cm.

In the second phase of the work, moisture, volatile matter, pH, density, carbonates and hardness vary according to the percentage of fly ash or biological sludge present in the new granules formed. The leaching applied to ash granules with sludge also showed high concentrations of Cl⁻ (1033 to 9232 mg/kg granule, bs), K (2583 to 8394 mg/kg granulo, bs) e Ca (2912 to 6813 mg/kg granule, bs).

Índice

Índice.....	i
Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas.....	viii
Lista de abreviaturas.....	ix
1 Introdução	1
1.1 Produção de papel	1
1.1.1 Processo de formação da pasta do papel.....	2
1.1.1.1 Parque de madeiras.....	2
1.1.1.2 Cozimento	3
1.1.1.3 Crivagem	3
1.1.1.4 Lavagem e recuperação	3
1.1.1.5 Branqueamento	4
1.1.2 Resíduos da indústria da pasta e do papel	4
1.2 Motivação e objetivos do trabalho.....	5
1.3 Estrutura do texto.....	6
2 Valorização das cinzas e lamas da indústria da pasta e do papel.....	9
2.1 Características das cinzas resultantes do processo de combustão	9
2.1.1 Propriedades físicas.....	9
2.1.2 Propriedades mineralógicas	10
2.1.3 Propriedades químicas.....	11
2.1.3.1 Alcalinidade	11
2.1.3.2 Macroelementos	11
2.1.3.3 Microelementos	12
2.1.4 Efeitos da cinza nos solos.....	13
2.1.4.1 Modificação na acidificação do solo	13
2.1.4.2 Efeitos sobre os processos microbiológicos do solo	14
2.1.4.3 Efeito das cinzas nas árvores.....	14
2.2 Características das lamas resultantes do tratamento biológico de águas residuais	15
2.2.1 Propriedades físicas.....	16
2.2.2 Propriedades mineralógicas	16
2.2.3 Propriedades químicas.....	17
2.2.3.1 Alcalinidade	17
2.2.3.2 Matéria orgânica.....	17
2.2.3.3 Macronutrientes e Micronutrientes	18
2.2.4 Lamas primárias vs Lamas biológicas	18
2.2.5 Efeito das lamas nos solos.....	19
2.3 Formas de valorização de cinzas e lamas.....	21

2.3.1	Deposição em solos.....	21
2.3.2	Compostagem.....	22
2.3.3	Outras formas de valorização.....	23
2.4	Produção de grânulos	24
2.4.1	Processo de formação de grânulos	25
2.4.2	Propriedades químicas dos grânulos.....	26
2.4.3	Dureza dos grânulos	28
2.4.4	Influência do teor de humidade nos grânulos.....	29
2.4.5	Influência do carbono presente nas cinzas para formação de grânulos.....	30
2.4.6	Formação de grânulos de cinza com lamas.....	31
2.4.7	Efeito dos grânulos de cinzas com lamas no solo.....	32
2.5	Fertilidade do solo	34
2.5.1	Proteção do solo	35
2.5.2	Especiação de metais	36
2.5.2.1	Lixiviação sequencial da concentração dos elementos.....	37
2.6	Limitações legais.....	40
3	Metodologia.....	43
3.1	Grânulos de cinza expostos às condições meteorológicas.....	43
3.2	Formação de grânulos de cinza volantes com lamas biológicas.....	45
3.3	Materiais e métodos	46
3.3.1	Grânulos de cinza expostos às condições meteorológicas.....	46
3.3.2	Formação de grânulos de cinza volantes com lamas biológicas	48
3.4	Testes laboratoriais	51
3.4.1	Determinação do Teor de humidade.....	52
3.4.2	Determinação do teor de sólidos voláteis	52
3.4.3	Determinação do pH	52
3.4.4	Determinação da condutividade	53
3.4.5	Análise granulométrica.....	53
3.4.6	Determinação da densidade a granel, real e aparente.....	53
3.4.7	Determinação de carbonatos.....	55
3.4.8	Determinação da resistência à compressão	55
3.4.9	Ensaio de lixiviação.....	56
3.4.10	Determinação do teor de azoto de Kjeldahl em sólidos.....	56
3.4.11	Determinação dos nitratos e nitritos dissolvidos.....	57
3.4.12	Determinação do teor de cloretos dissolvidos.....	57
3.4.13	Determinação do teor de fosfatos dissolvidos.....	57
3.4.14	Determinação dos elementos C _a , M _g , N _a , K, F _e e M _n dissolvidos.....	58
3.4.15	Teste respirométrico- método oxitop.....	58
4	Apresentação e discussão dos resultados	59

4.1	Grânulos de cinza expostos às condições atmosféricas.....	59
4.1.1	pH e Condutividade.....	60
4.1.2	Fração de sólidos arrastados e fração de elementos Solubilizados.....	61
4.1.3	Elementos químicos solúveis presentes na água percolante.....	64
4.1.4	FRX vs lixiviação 3º mês vs elementos da água percolante.....	67
4.2	Caracterização física, química e biológica dos grânulos	68
4.2.1	Caracterização inicial das amostras cinza e lama.....	69
4.2.2	Variação da humidade, voláteis e pH dos grânulos.....	70
4.2.3	Variação da densidade a granel, real e aparente dos grânulos.....	73
4.2.4	Carbonatos, dureza e plasticidade dos grânulos.....	74
4.2.5	Concentração de azoto orgânico dos grânulos	77
4.2.6	Lixiviação aquosa.....	77
4.2.6.1	pH e condutividade dos grânulos	78
4.2.6.2	Elementos químicos solúveis dos grânulos	78
4.2.7	Lixiviação ácido acético.....	82
4.2.7.1	pH dos grânulos.....	82
4.2.7.2	Elementos químicos solúveis dos grânulos	82
4.2.8	Teste de respirometria	86
4.3	Análise dos grânulos cinza/lama comparativamente às necessidades das culturas e cumprimentos legais.....	87
4.3.1	Teor mínimo de nutrientes para ser considerado “adubo CE”	87
4.3.2	Elementos obtidos por lixiviação aquosa e necessidades das culturas.....	88
4.3.3	Elementos obtidos por lixiviação ácida e necessidades das culturas.....	90
4.3.4	Comparação grânulos cinza/lama com fertilizante comum.....	92
4.3.5	Cumprimento dos limites legais.....	93
5	Conclusões.....	95
6	Considerações finais e sugestões.....	99
7	Referências bibliográficas.....	101
	Anexo A – Matrizes efetuadas para determinação da humidade do grânulo	113
	Anexo B – Curvas de calibração para a determinação da concentração dos elementos na água percolante e nas lixiviações aquosa e ácida.....	116
	Anexo C – Adição de ácido acético para o acerto de pH 5 nas lixiviações ácidas	121

Índice de Figuras

Figura 1: Diagrama de blocos de uma fábrica de produção de pasta pelo processo de Kraft (http://anteprojectogrupa4.no.sapo.pt/)	2
Figura 2: Fases da granulação húmida (Sviklas et al.2010).	25
Figura 3: Granulador rotativo usado para granular cinza+água (Svantesson, 2000).....	26
Figura 4: Curva de granulação (UNIDO e IFDC).....	30
Figura 5: Granulação de cinzas de biomassa com lamas biológicas (Vesterinen, 2003)	31
Figura 6: Localização do local de estudo para exposição dos grânulos de cinza às condições meteorológicas.....	47
Figura 7: Preparação da montagem para a colocação dos grânulos de cinza à chuva.....	47
Figura 8: Matriz cinza/lama para a realização de grânulos com a humidade pretendida.....	49
Figura 9: Equipamento para a formação de grânulos cinza/lama	50
Figura 10: Procedimento realizado para obter a densidade real com recurso a um picnómetro.....	55
Figura 11: Valores do pH e da condutividade após a recolha da água percolante, nas várias amostras de grânulos de cinza.....	60
Figura 12: CV _{COM_20%_G2} expostos às condições meteorológicas- antes (1); após (2)	62
Figura 13: Frações mobilizáveis na amostra CV _{COM_20%_G1} . 1- Massa de grânulo; 2- Fração de sólidos arrastados; 3- Fração de elementos solubilizados contabilizados; 4- Fração de elementos solubilizados não contabilizados.....	62
Figura 14: Frações mobilizáveis na amostra CV _{COM_20%_G2} . 1- Massa de grânulo; 2- Fração de sólidos arrastados; 3- Fração de elementos solubilizados contabilizados; 4- Fração de elementos solubilizados não contabilizados.....	62
Figura 15: Frações mobilizáveis na amostra CV _{COM_P_20%_G} . 1- Massa de grânulo; 2- Fração de sólidos arrastados; 3- Fração de elementos solubilizados contabilizados; 4- Fração de elementos solubilizados não contabilizados.....	62
Figura 16: Frações mobilizáveis na amostra CV _{COM_22%_G} . 1- Massa de grânulo; 2- Fração de sólidos arrastados; 3- Fração de elementos solubilizados contabilizados; 4- Fração de elementos solubilizados não contabilizados.....	62
Figura 17: Frações mobilizáveis na amostra CV _{COM_25%_G} . 1- Massa de grânulo; 2- Fração de sólidos arrastados; 3- Fração de elementos solubilizados contabilizados; 4- Fração de elementos solubilizados não contabilizados.....	63
Figura 18: Frações mobilizáveis na amostra CV _{COM_P_25%_G} . 1- Massa de grânulo; 2- Fração de sólidos arrastados; 3- Fração de elementos solubilizados contabilizados; 4- Fração de elementos solubilizados não contabilizados.....	63
Figura 19: Diferente constituição da massa retida no filtro, CV _{COM_25%_G} (1) e CV _{COM_22%_G} (2)	64

Figura 20: Fração mássica dissolvida dos elementos por unidade de massa de grânulo seco, nas amostras de grânulos de cinza. Fe, Mn e P estão abaixo do LD na maioria das amostras. (LD Fe= 1,5 mg/kg grânulo, bs; LD Mn= 0,5 mg/kg grânulo, bs; LD P= 0,2 mg/kg grânulo, bs)	65
Figura 21: Análise comparativa entre a técnica FRX, lixiviação ao 3º mês de endurecimento e água percolante da chuva (9º mês de endurecimento) nas amostras de grânulos de cinza	67
Figura 22: Evolução da temperatura e da humidade relativa ambiente do laboratório durante o período de estudo (dias).....	68
Figura 23: Distribuição granulométrica das cinzas de biomassa	70
Figura 24: Evolução do teor de humidade, voláteis e pH nos grânulos de mistura cinza/lama no período de tempo (semanas) em que decorreu a experiência.....	71
Figura 25: Grânulos C ₆₀ _L ₄₀ _H ₅₇ no início do processo de formação (1) e passado um mês (2) ...	73
Figura 26: Densidade a granel e real nos grânulos de mistura cinza/lama.....	73
Figura 27: Carbonatos nos grânulos de mistura cinza/lama.....	74
Figura 28: Dureza, representada pela resistência à compressão dos grânulos de mistura cinza/lama e comparação com grânulo só de cinza e fertilizante comercial comum	75
Figura 29: Resistência à compressão e plasticidade dos grânulos.....	76
Figura 30: Valores do pH e da condutividade nas soluções de lixiviação aquosa.....	78
Figura 31: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C ₉₀ _L ₁₀ _H ₃₃ aquosa. Fe, Mn e P encontram-se abaixo do LD (LD Fe= 6 mg/kg grânulo, bs; LD Mn= 2 mg/kg grânulo, bs; LD P= 1 mg/kg grânulo, bs).	79
Figura 32: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C ₇₀ _L ₃₀ _H ₄₆ aquosa. Fe, Mn e P encontram-se abaixo do LD (LD Fe= 6 mg/kg grânulo, bs; LD Mn= 2 mg/kg grânulo, bs; LD P= 1 mg/kg grânulo, bs).	79
Figura 33: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C ₆₀ _L ₄₀ _H ₅₇ aquosa. Fe e P encontram-se abaixo do LD (LD Fe= 6 mg/kg grânulo, bs; LD P= 1 mg/kg grânulo, bs).....	79
Figura 34: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C ₅₀ _L ₅₀ _H ₆₀ aquosa. Fe e P encontram-se abaixo do LD (LD Fe= 6 mg/kg grânulo, bs; LD P= 1 mg/kg grânulo, bs).....	80
Figura 35: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C ₅₀ _L ₅₀ _H ₅₇ aquosa. Fe e P encontram-se abaixo do LD (LD Fe= 6 mg/kg grânulo, bs; LD P= 1 mg/kg grânulo, bs).....	80
Figura 36: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C ₃₀ _L ₇₀ _H ₅₃ aquosa. Fe e P encontram-se abaixo do LD (LD Fe= 6 mg/kg grânulo, bs; LD P= 1 mg/kg grânulo, bs).....	80
Figura 37: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C ₉₀ _L ₁₀ _H ₃₃ ácida. Fe e P encontram-se abaixo do LD. (LD Fe= 15 mg/kg grânulo, bs; LD P= 2 mg/kg grânulo, bs).	83

Figura 38: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C ₇₀ _L ₃₀ _H ₄₆ ácida. Fe e P encontram-se abaixo do LD. (LD Fe= 15 mg/kg grânulo, bs; LD P= 2 mg/kg grânulo, bs).	83
Figura 39: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C ₆₀ _L ₄₀ _H ₅₇ ácida. Fe e P encontram-se abaixo do LD. (LD Fe= 15 mg/kg grânulo, bs; LD P= 2 mg/kg grânulo, bs).	83
Figura 40: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C ₅₀ _L ₅₀ _H ₆₀ ácida. Fe e P encontram-se abaixo do LD. (LD Fe= 15 mg/kg grânulo, bs; LD P= 2 mg/kg grânulo, bs).	84
Figura 41: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C ₅₀ _L ₅₀ _H ₅₇ ácida. Fe e P encontram-se abaixo do LD. (LD Fe= 15 mg/kg grânulo, bs; LD P= 2 mg/kg grânulo, bs).	84
Figura 42: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C ₅₀ _L ₅₀ _H ₅₇ ácida. Fe e P encontram-se abaixo do LD. (LD Fe= 15 mg/kg grânulo, bs; LD P= 2 mg/kg grânulo, bs).	84
Figura 43A: Matriz para determinação da humidade dos grânulos C ₉₀ _L ₁₀ _H ₃₃ , C ₆₀ _L ₄₀ _H ₅₇ e C ₅₀ _L ₅₀ _H ₆₀	113
Figura 44A: Matriz para determinação da humidade dos grânulos C ₇₀ _L ₃₀ _H ₄₆	114
Figura 45A: Matriz para determinação da humidade dos grânulos C ₅₀ _L ₅₀ _H ₅₇	114
Figura 46A: Matriz para determinação da humidade dos grânulos C ₃₀ _L ₇₀ _H ₅₃	115
Figura 47A: Curvas de calibração para o elemento Magnésio	116
Figura 48A: Curvas de calibração para o elemento Magnésio	117
Figura 49A: Curvas de calibração para os elementos Ferro e Manganês.....	117
Figura 50A: Curvas de calibração para os elementos Sódio e Potássio.....	118
Figura 51A: Curvas de calibração para o elemento Cloreto	119
Figura 52A: Curvas de calibração para o elemento Fósforo.....	119
Figura 53A: Curvas de calibração para o composto N-NO ₂ ⁻	120
Figura 54A: Lixiviação ácido acético 1º e 2º mês respetivamente, para os grânulos C ₉₀ _L ₁₀ _H ₃₃	121
Figura 55A: Lixiviação ácido acético 1º e 2º mês respetivamente, para os grânulos C ₇₀ _L ₃₀ _H ₄₆	121
Figura 56A: Lixiviação ácido acético 1º e 2º mês respetivamente, para os grânulos C ₆₀ _L ₄₀ _H ₅₇	121
Figura 57A: Lixiviação ácido acético 1º e 2º mês respetivamente, para os grânulos C ₅₀ _L ₅₀ _H ₆₀	122
Figura 58A: Lixiviação ácido acético 1º e 2º mês respetivamente, para os grânulos C ₅₀ _L ₅₀ _H ₅₇	122
Figura 59A: Lixiviação ácido acético 1º e 2º mês respetivamente, para os grânulos C ₃₀ _L ₇₀ _H ₅₃	122

Índice de Tabelas

Tabela 1: Composição mineralógica das cinzas de biomassa [%,bs] (Koukouzas et al.2007)	11
Tabela 2: Composição elementar dos macroelementos nas cinzas de biomassa.....	12
Tabela 3: Composição elementar dos microelementos nas cinzas de biomassa (Woodash.slu.se)	13
Tabela 4: Composição mineralógica das lamas biológicas [%, bs] (Thompson et al. 2001).....	16
Tabela 5: Características das lamas primárias e biológicas da celulose e do papel (Ribeiro et al. 2010) e legislação Portuguesa aplicável.....	19
Tabela 6: Características das lamas compostadas (Santos, 2001)	22
Tabela 7:Características dos grânulos de cinzas/lamas (Lindth, 2003)	32
Tabela 8: Comprimentos das bétulas (mm) após 5 meses de crescimento em estufa com grânulos de cinza+lama (Lindth 2003)	33
Tabela 9: Extração de 5 estágios de lixiviação (Bruder-Hubscher et al. 2002)	38
Tabela 10: Valores mínimos dos nutrientes presentes nas cinzas para aplicação nos solos agrícolas e florestais (Eijk, 2012).....	40
Tabela 11: Valores limites dos metais pesados presentes nas cinzas para aplicação nos solos agrícolas e florestais (Eijk, 2012).....	41
Tabela 12: Nomenclatura para os grânulos de cinza expostos à chuva	44
Tabela 13: Nomenclatura utilizada para os grânulos cinza/lama formados	46
Tabela 14: Testes realizados à cinza, lamas e grânulos em estudo.....	51
Tabela 15: Parâmetros de regressão para o cálculo da densidade real (Matos, 1995).....	54
Tabela 16: Intensidade da precipitação diária.....	60
Tabela 17: Teor de humidade, voláteis, pH e N-N _{KJ} das lamas biológicas e das cinzas volantes ..	69
Tabela 18: Concentração de azoto orgânico na mistura inicial e 2º mês nos grânulos	77
Tabela 19: Valores de Carência Bioquímica de oxigénio - CBO ₅ (mg O ₂ gSV ⁻¹ h ⁻¹)	86
Tabela 20: Teores mínimos necessários para ser considerado “adubo CE”	87
Tabela 21: Concentração dos elementos por lixiviação aquosa e análise foliar.....	88
Tabela 22: Concentração dos elementos por lixiviação ácida e necessidade das culturas	90
Tabela 23: Humidade, M.O e pH dos grânulos e de um fertilizante.....	92
Tabela 24: Concentração de Cl ⁻ para as duas lixiviações e valores limite	93

Lista de abreviaturas

Al – Alumínio
Al₂O₃ – Óxido de alumínio
As - Arsénio
B – Boro
Ba – Bário
BaCO₃ – Carbonato de Bário
Ba(OH)₂ – Hidróxido de Bário
bs – Base seca
btq- base húmida (tal e qual)
C – Carbono
Ca – Cálcio
CaCO₃ – Carbonato de cálcio
CaO – Óxido de cálcio
Ca(OH)₂ – Hidróxido de cálcio
CaSO₄ – Sulfato de cálcio
CaSO₄.2H₂O - Gesso
Ca₂Al₂O₆ – Aluminato de cálcio
Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂.26H₂O – Etringita
Ca₂SiO₄ – Silicato de cálcio
CBO – Carência Bioquímica de Oxigénio
Cd – Cádmiio
CE – Condutividade elétrica
CH₃COOH – Ácido acético
CH₃COONH₄ – Acetato de amónia
Cl – Cloro
C:N – Rácio carbono/azoto
CO₂ – Dióxido de carbono
CO₃²⁻ - Carbonato
CQO – Carência Química de Oxigénio
Cr – Crómio
CTC – Capacidade de troca catiónica
Cu – Cobre
et al. – “E outros”, do latim *et alii*
Fe – Ferro
Fe₂O₃ – Óxido de ferro
HCl – Ácido clorídrico
HCO₃⁻ - Bicarbonato

HF – Ácido fluorídrico
Hg – Mercúrio
HgO – Óxido de mercúrio
HNO₃ – Ácido nítrico
H₂O – Água
H₃PO₄ – Ácido Fosfórico
IPP – Indústria da Pasta e do Papel
K – Potássio
K₂O – Óxido de potássio
K₂SO₄ – Sulfato de Potássio
LB – Lamas Biológicas
LD – “limite de detecção”
Mg – Magnésio
MgO – Óxido de magnésio
Mn - Manganês
Mo – Molibdénio
MTD – Melhores tecnologias disponíveis
M.O – Matéria Orgânica
M.S – Matéria seca
N – Azoto
N-NO₂⁻ – Azoto na forma de nitritos
N-N_{KJ} – Azoto na forma de kjeldahl
N₂ – Azoto gasoso
Na – Sódio
NaOH – Hidróxido de Sódio
Na₂O – Óxido de sódio
ND – “Não detetável”
NH₃ - Amónia
Ni – Níquel
NO_x – Dióxido de Azoto
NO₂⁻ - Nitrito
NO₃⁻ - Nitrato
O – Oxigénio
OH⁻ - Hidróxido
P – Fósforo
Pb – Chumbo
p/p – percentagem massa/massa
P₂O₅ – Pentóxido de fósforo
RIPP – Resíduos da Indústria da Pasta e do Papel

S – Enxofre

Si – Silício

SiO₂ – Dióxido de silício

SO₃ – Óxido sulfúrico

SO₄²⁻ – Sulfato

Ti - Titânio

TiO₂ – Dióxido de titânio

v/v – volume/volume

Zn – Zinco

1 INTRODUÇÃO

A valorização dos resíduos provenientes da indústria de produção de papel tem ganho uma importância crescente ao nível do próprio setor industrial. A procura de soluções para a valorização de resíduos surge como uma alternativa à sua eliminação, de forma a minimizar danos no ambiente. As preocupações ambientais e os aspetos económicos potenciam o desenvolvimento de novas tecnologias para a gestão de resíduos, sobretudo aquelas que favorecem a valorização, promovendo a realização de novos produtos e assim preservando os serviços que os recursos naturais oferecem, de acordo com os princípios enunciados na Diretiva 2008/98/CE do parlamento europeu, relativa aos resíduos.

O tema, da valorização dos resíduos provenientes da indústria de produção de papel, é tão abrangente que torna necessário uma abordagem introdutória sobre o processo de fabrico de papel e quais os resíduos gerados. Deste modo, o presente capítulo tem como propósito referir alguns tópicos que são relevantes, quer na motivação, no desenvolvimento, na leitura e na compreensão da dissertação, que se traduziu na realização do presente estudo.

1.1 PRODUÇÃO DE PAPEL

A produção de papel surge desde os tempos do Egipto antigo até aos dias de hoje. A produção era realizada de forma artesanal durante milhares de anos até que, no século dezanove, foi desenvolvida a primeira máquina pelo que se iniciou a produção à escala industrial. Sendo inicialmente concebidas exclusivamente para uso em impressão e escrita, o papel hoje tem muitas formas e variadas aplicações.

A indústria papelreira tem evoluído de uma forma bastante complexa, capaz de produzir uma grande variedade de produtos por muitos e diversos processos. No entanto, existe uma semelhança subjacente a todos os papéis no processo de fabrico (Melo, 2001). Qualquer que seja a forma do produto final, certas operações e processos têm de ser levados a cabo sobre as matérias-primas para se transformar no produto desejado.

As operações para dar origem a diferentes produtos são comuns, no entanto, podem ser ligeiramente modificadas em ordem a dar origem a pequenas ou grandes diferenças no produto final. Além disso, todos os produtos papelreiros provêm praticamente das mesmas matérias-primas: as fibras de celulose, que se encontram nas árvores.

1.1.1 PROCESSO DE FORMAÇÃO DA PASTA DO PAPEL

O processo ao sulfato, ou *Kraft*, é o método mais comum aplicado nas indústrias papelarias. É um método químico que visa a deslinhificação das aparas de madeira em pasta para papel, mantendo a resistência das fibras, de forma a obter uma pasta forte com um rendimento entre 50 a 60% (Melo, 2001) . A figura 1 representa a produção de pasta para papel no processo de *Kraft*.

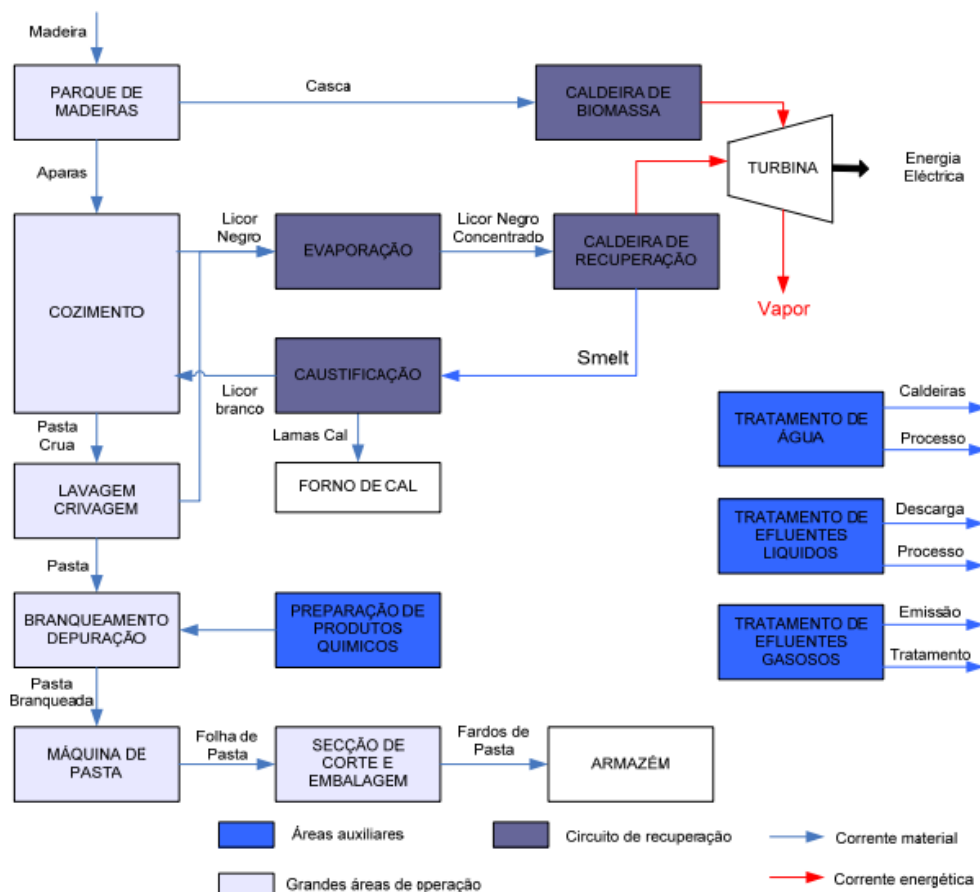


Figura 1: Diagrama de blocos de uma fábrica de produção de pasta pelo processo de Kraft (<http://anteprojectogrupa4.no.sapo.pt/>)

1.1.1.1 PARQUE DE MADEIRAS

É o momento em que a madeira chega às unidades de fabrico, é descascada e cortada e em aparas. As cascas das árvores são pobres em fibras de celulose e, portanto, não têm qualquer aproveitamento para a produção da pasta e papel. A produção de aparas tem como objetivo facilitar o manuseamento da madeira no digestor e aumentar a impregnação desta por produtos químicos, sendo que as aparas devem possuir dimensões limitadas e uniformes para se obter um rendimento elevado.

Os resíduos gerados no parque de madeiras, que são designados por biomassa interna, são constituídos maioritariamente por casca e vão alimentar a unidade de combustão da caldeira de biomassa para produção de calor e energia, originando cinzas.

1.1.1.2 COZIMENTO

O cozimento das aparas é realizado através de uma solução rica em produtos químicos (licor branco), sendo que o meio de aquecimento é o vapor. Este procedimento é importante pois ocorre a separação entre a lenhina e a celulose. Através das reações químicas entre as aparas de madeira e o licor branco, a lenhina liberta-se das fibras de celulose, dissolvendo-se no licor. Assim, as aparas, já sem o conteúdo em lenhina continuam ao longo do digestor, enquanto a lenhina misturada com o licor branco é extraída do digestor. Esta mistura designa-se de licor negro. As aparas ao saírem do digestor passam a designar-se de pasta, sendo que estas apresentam uma cor acastanha devido a alguma lenhina residual que ainda se encontra incorporada.

1.1.1.3 CRIVAGEM

Antes da lavagem, as aparas são lançadas num tanque, onde a queda de pressão violenta provoca a desintegração das fibras. Nesta fase, a pasta sofre uma depuração, ou seja, são removidos os nós, as aparas não cozidas e as impurezas por meio de crivos. Estes crivados retornam ao digestor de cozimento.

1.1.1.4 LAVAGEM E RECUPERAÇÃO

A lavagem tem como objetivo separar a massa cozida (pasta) dos químicos e do licor negro (material não celulósico dissolvido).

O licor negro é concentrado a um teor de sólidos secos de $\approx 75\%$ (p/p) e incinerado na fornalha da caldeira de recuperação formando o *smelt*. De seguida este dissolve-se em água dando origem ao licor verde. Por fim, através da caustificação do licor verde, recupera-se o licor branco que irá ser reutilizado nos próximos ciclos de cozimento. É na caustificação, mais propriamente no forno de cal, que se repõem as perdas do NaOH através do, *make up*, de carbonato de cálcio.

Na caldeira de recuperação são repostas as perdas de sulfato de sódio (*make up*), surgindo daí o nome de processo ao sulfato.

1.1.1.5 BRANQUEAMENTO

Para eliminar a cor acastanhada presente na pasta é necessário realizar um branqueamento com produtos químicos à base de óxidos (Celpa, 2012). Estes produtos vão reagir com a lenhina, conferindo uma tonalidade branca á pasta. No final do processo, procede-se à secagem da pasta para facilitar o transporte para as fábricas de papel.

1.1.2 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DA PASTA E DO PAPEL

A indústria da pasta e do papel (IPP) é uma fonte de grande variedade de resíduos. Esta indústria gera cerca de 11 milhões de toneladas de resíduos (específicos do processo e outros) por ano a nível Europeu (Monte et al. 2009). Tanto os resíduos inorgânicos (cinzas, *dregs* e *grits*) como os resíduos orgânicos (lamas), são gerados durante as diferentes fases de produção de celulose *kraft*. Em Portugal, no ano 2012, a quantidade total de lamas e cinzas produzidas foi de 370000 ton/ano e 80000 ton/ano, respetivamente (CELPA, 2012).

-Lamas:

As lamas são um material semissólido produzido após os consequentes tratamentos aplicados às águas residuais dos processos industriais. A indústria do papel utiliza grandes quantidades de água, que se traduz na produção de efluentes líquidos cujo tratamento gera grandes quantidades de lamas. O tratamento e eliminação das lamas é um processo caro, pelo que qualquer impacte ambiental deve ser evitado (Neinavaie, 2010). Os efluentes são altamente poluentes e são assunto de grande preocupação ambiental (Chaudhari et al. 2010). Os efluentes das fábricas de pasta contêm compostos químicos como SO_4^{2-} , Na, Cl^- , metais pesados ou nutrientes, como N, P e K, que podem causar problemas ambientais no meio recetor (eutrofização dos rios e lagos ou desequilíbrios no solo).

As lamas contêm compostos orgânicos de lignina, que pode resultar numa alta carência biológica (CBO) e carbono orgânico dissolvido (CQO), quando rejeitados nos corpos de água (Chaudhari et al. 2010). O seu tratamento e eliminação é um processo caro necessário para evitar impacte ambiental (Neinavaie, 2010). As estações de tratamento de águas residuais, mais comuns, na indústria de pasta para papel recorrem ao tratamento biológico pelo processo de lamas ativadas. Nestas infraestruturas são geradas lamas primárias por sedimentação dos sólidos do efluente e lamas

secundárias, também designadas por lamas biológicas, geradas por clarificação do efluente tratado biologicamente.

-Cinzas:

A combustão de biomassa florestal (resíduos do parque de madeira ou biomassa externa à unidade industrial), utilizada como fonte de combustível, consiste em libertar a energia química armazenada nas ligações das moléculas orgânicas, em energia térmica. Isto é conseguido através da oxidação dos compostos orgânicos. Durante a oxidação, a maior parte dos compostos orgânicos são volatilizados em CO₂ e H₂O e os componentes inorgânicos resultam na forma de cinza; cinza de fundo e cinza volante (obtida no processo de despoejamento dos gases de combustão).

A composição das cinzas é dependente dos combustíveis e da técnica de combustão usada nas unidades individuais.

A utilização desta fonte de combustível renovável apresenta vantagens quer do nível ambiental, quer do nível económico, no entanto, a produção de elevada quantidade de cinzas é uma grande preocupação, pois estas geralmente são depositadas em aterro, com custos económicos, gerando um passivo ambiental.

-Dregs e grits:

Os resíduos designados de dregs e grits, são gerados no processo *Kraft* na etapa de caustificação, quando se dá a recuperação do licor negro. Os dregs são os resíduos que não são solúveis no licor negro, pelo que são precipitados em forma de carbonatos, hidróxidos e sulfuretos de sódio. Os grits são materiais grosseiros como areias, calcário ou outras escórias. Ambos os resíduos normalmente são depositados em aterro, no entanto, a possibilidade da sua valorização é alvo de estudos atuais (Zambrano et al. 2010).

1.2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

A produção de pasta para papel coloca em causa as questões ambientais devido às emissões para a água, as emissões atmosféricas e o consumo de energia, sendo que a produção de resíduos é uma questão ambiental cada vez mais importante. Os resíduos produzidos em grande escala, como as cinzas e as lamas, podem ser submetidos a uma operação de valorização e adquirir o fim do estatuto de resíduos, se satisfizerem critérios específicos, de acordo com o regime geral da gestão de resíduos,

Decreto-Lei nº 73/2011. Torna-se crucial encontrar alternativas de valorização de forma a desviar estes resíduos da deposição em aterro.

A indústria papelreira em Portugal já começou a perceber o interesse da valorização, possibilitando não apenas a reciclagem, como também, trazendo benefícios ambientais e económicos.

Uma possível forma de valorização das cinzas (de fundo e volantes) e das lamas (primárias e biológicas) é através da sua mistura para posterior deposição em solos florestais, devolvendo ao solo elementos como Ca, K, Mg e outros elementos minerais. As cinzas podem ainda aumentar o pH do solo, enquanto as lamas aumentam o teor de matéria orgânica. No entanto, a deposição direta destes resíduos no solo levanta alguns problemas operacionais, bem como, pode originar alguns desequilíbrios ecológicos.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho é avaliar a possibilidade de valorização de cinzas volantes e lamas biológicas, por meio de um pré-tratamento designado de granulação, produzindo grânulos destes materiais para a aplicação no solo.

A produção de grânulos origina um produto físico-quimicamente estável, devido à agregação das finas partículas de cinza e à redução da lixiviação de alguns elementos químicos.

Assim, identificam-se dois objetivos específicos:

- avaliação da estabilidade física e química de grânulos constituídos somente por cinzas volantes e com uma idade de nove meses, expostos às condições meteorológicas, nomeadamente à incidência da água da chuva;
- produção e caracterização de grânulos, constituídos com diferentes composições de mistura de cinzas volantes e lamas biológicas e posterior caracterização física, química e biológica.

1.3 ESTRUTURA DO TEXTO

A presente dissertação está dividida em 7 capítulos.

O primeiro e presente capítulo é de carácter introdutório sobre o processo de produção de pasta de papel e apresenta os objetivos do estudo.

No segundo capítulo é apresentado o estado-da-arte relativamente à valorização das cinzas de biomassa e das lamas biológicas.

No terceiro capítulo é apresentada a metodologia de estudo e todos os procedimentos experimentais utilizados no trabalho.

No quarto capítulo são apresentados todos os resultados experimentais bem como a discussão dos mesmos.

O capítulo cinco diz respeito à conclusão apresentando os pontos fundamentais da discussão dos resultados.

O sexto capítulo apresenta sugestões para trabalhos futuros de forma a dar continuidade ao trabalho.

Por último é apresentada uma lista alfabética da bibliografia utilizada no trabalho.

2 VALORIZAÇÃO DAS CINZAS E LAMAS DA INDÚSTRIA DA PASTA E DO PAPEL

As quantidades elevadas de cinzas e lamas, assim como a minimização dos custos associados à sua eliminação, faz com que seja inevitável encontrar formas possíveis para utilizar estes resíduos. A valorização como alternativa é uma opção interessante, uma vez que estes resíduos causam várias melhorias físicas e químicas no solo, principalmente devido ao seu elevado teor em nutrientes (Steenari et al. 1999).

2.1 CARACTERÍSTICAS DAS CINZAS RESULTANTES DO PROCESSO DE COMBUSTÃO

Importa referir que as cinzas podem ser designadas como cinzas volantes e cinzas de fundo. No desenvolvimento de todo o trabalho, as cinzas em estudo são as volantes, que resultam do despoeiramento dos gases de combustão.

Entre os resíduos sólidos na IPP cerca de 25% são cinzas (Zambrano et al. 2003). A composição e as propriedades das cinzas de biomassa são muito variáveis. De acordo com Etiégni et al. (1991), as propriedades das cinzas de biomassa dependem de vários fatores como:

- O tipo de planta;
- A parte da planta queimada (casca, madeira, folhas);
- A combinação com outras fontes de combustível;
- Tipo de solo e clima;
- Condições de combustão, recolha e armazenamento.

Ao longo das últimas décadas, a utilização de cinzas na agricultura e silvicultura tem sido considerado como uma operação de valorização e um método alternativo à sua eliminação em aterro. Devido às suas propriedades, a utilização de cinzas é particularmente adequada para a gestão da fertilidade de solos ácidos (Perkiomaki et al. 2002).

2.1.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

O efeito da aplicação de cinzas de biomassa sobre as propriedades físicas dos solos é pouco conhecido. O facto das cinzas de biomassa serem essencialmente constituídas

por partículas, a sua aplicação no solo pode afetar a textura, capacidade de retenção de água e salinidade.

De acordo com Etiegni (1991), mais de 80% das cinzas de biomassa são compostas por partículas <1 mm. As partículas presentes nas cinzas são de forma esférica (sólidas ou ocas) e são muito finas, sendo benéficas sob o ponto de vista da exigência de água e da sua elevada superfície específica (Azevedo et al. 2003). O diâmetro das partículas das cinzas geralmente está compreendido entre 7 µm a 12 µm (Azevedo et al. 2003).

A densidade varia entre 0,27 g.cm⁻³ em cinzas provenientes da biomassa (Huang et al. 1992) para 0,51 g.cm⁻³ em cinzas provenientes da celulose e papel (Horsdal et al. 1997). A maior densidade em cinzas da pasta e do papel deve-se à celulose, durante a produção de papel (Horsdal et al. 1997).

2.1.2 PROPRIEDADES MINERALÓGICAS

A caracterização mineralógica dos materiais de cinzas é um estudo experimental que é importante para relatar os processos químicos envolvidos na sua hidratação e endurecimento. Serve também para analisar e interpretar resultados de lixiviação (Steenari et al. 1997).

De acordo com Ulery et al. (1993) a calcite (CaCO₃) é o principal composto das cinzas de biomassa. Os principais elementos nas cinzas encontram-se na forma de óxidos e hidróxidos (por exemplo CaO ou Ca(OH)₂), no entanto a mineralogia é muito complexa e uma grande variedade de sais minerais podem ser encontrados. Além dos minerais referidos anteriormente também pode estar presente nas cinzas a Riebeckite (NaCa)₂(FeMn)₃Fe₂(SiAl)₈, os silicatos de cálcio (Ca₂SiO₄) e a hidrocalcite (Mg₆Al₁₂CO₃(OH)₁₆.4H₂O) (Steenari et al. 1999). Durante a combustão da madeira, os compostos orgânicos são mineralizados e os catiões são transformados em óxidos, que são hidratados e, subsequentemente, lentamente carbonatados sob as condições atmosféricas.

A especiação mineralógica das cinzas de biomassa demonstra que o cálcio ocorre numa variedade de compostos. Formas muito solúveis, tais como CaO e Ca(OH)₂ estão presentes, no entanto também existem formas com baixa solubilidade como o CaCO₃ e silicatos de cálcio e alumínio (Holmberg, 2000).

Na tabela 1 pode-se observar alguns dos elementos mineralógicos presentes nas cinzas.

Tabela 1: Composição mineralógica das cinzas de biomassa [%bs] (Koukouzas et al.2007)

Elementos mineralógicos									
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O
40,33	8,11	21,59	1,34	12,53	4,10	8,09	0,71	0,30	2,25

2.1.3 PROPRIEDADES QUÍMICAS

2.1.3.1 ALCALINIDADE

O pH das cinzas de biomassa varia entre 9 e 13 sendo que as cinzas têm propriedades semelhantes à cal, com a vantagem de conter micronutrientes, como tal, são utilizados no solo para colmatar as deficiências de nutrientes (Cayuela et al. 2009; Nkana et al. 2002). As deficiências nutricionais ocorrem em solos ácidos quando o Al assume o papel de cobertura, sempre que o Ca está esgotado (Harter, 2002). A toxicidade do Al é um dos principais fatores limitantes para o crescimento de culturas em solos ácidos (Coscione et al. 1998). O aumento do pH vai reduzir a concentração disponível de Al, Fe e Mn no solo, o que significa que o solo vai estar menos suscetível à toxicidade, pois estes elementos ficam imobilizados (Dee et al. 2003). No entanto, à medida que o pH diminui, estes elementos vão-se libertando no solo.

Os solos a sul de Portugal são de carácter alcalino, no entanto, a norte de Portugal são mais ácidos, pelo que estes poderão beneficiar do aumento do pH, uma vez que contribui para o aumento da qualidade de um solo.

2.1.3.2 MACROELEMENTOS

Um solo rico precisa de apresentar todos os componentes essenciais ao desenvolvimento de uma planta. A utilização sustentável dos combustíveis de biomassa requer a reciclagem de nutrientes, através do retorno das cinzas à floresta. Estes componentes designam-se de macroelementos sendo que os elementos principais são o N, P e K. Outros, apesar de essenciais nas reações químicas e fisiológicas, são necessários em menores quantidade como o Ca, Mg, S e Na. Exceto para o N, as cinzas de biomassa contêm os principais componentes (Steenari et al. 1999). A cinza é geralmente pobre em N porque este é volatilizado durante a combustão (Musahl et al. 1997).

Na tabela 2 está representada a concentração típica dos macronutrientes presentes na cinza.

Tabela 2: Composição elementar dos macronutrientes nas cinzas de biomassa

Macronutrientes [g.kg ⁻¹]		Referências
C	11,1	Ingerslev et al. 2011
N	0,01	Ingerslev et al. 2011
Ca	212	Woodash.slu.se
Mg	20,6	Woodash.slu.se
K	61,0	Woodash.slu.se
Mn	11,6	Woodash.slu.se
P	13,7	Woodash.slu.se
S	18,1	Woodash.slu.se

A solubilidade dos diferentes elementos nas cinzas varia consideravelmente. Alguns dos elementos nas cinzas são rapidamente lixiviados com a solução de percolação do solo. A concentração elevada de K pode ser encontrada na solução do solo em níveis mais profundos logo após a aplicação das cinzas (Rumpf et al. 2001). Normalmente o K é encontrado em sais com elevada solubilidade, sendo que é rapidamente dissolvido e libertado quando a cinza é lixiviada. Ca e Mg têm solubilidade intermédia e o P é o menos solúvel. A quantidade de Ca libertada mostra que a lixiviação é significativamente pequena por causa das reações de carbonatação (Steenari et al. 1999). A taxa de lixiviação para o Mg é baixa porque o Mg encontra-se na forma de MgO e silicatos de magnésio, que reduzem a sua mobilidade química (Steenari et al. 1999). Por último, P é encontrado na forma de apatite que têm baixa solubilidade a pH elevado, o que reflete ao baixo teor de P encontrado nos lixiviados (Gray et al. 1993). A solubilidade de P pode aumentar após um longo período de tempo, quando os componentes mais solúveis das cinzas forem dissolvidos (Gray et al. 1993). Em geral, a solubilidade dos macronutrientes nas cinzas diminui na seguinte ordem K > Mg > Ca > P (Steenari et al. 1999).

2.1.3.3 MICROELEMENTOS

As concentrações dos microelementos nas cinzas de biomassa são tão variáveis como os elementos principais. Fe e Al são os microelementos presentes mais abundantes

(Steenari et al. 1999). Os microelementos presentes nas cinzas de biomassa são apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Composição elementar dos microelementos nas cinzas de biomassa (Woodash.slu.se)

Microelementos [mg.kg ⁻¹]								
As	Ba	Fe	B	Cd	Al	Zn	Ni	Hg
31,4	2304	25900	297	24,5	26200	4820	50,0	1,4

O aumento do pH no solo, resultante da aplicação de cinzas, reduz a mobilidade de alguns elementos como Fe e Al. No entanto, ao longo do tempo o pH no solo vai diminuir, pelo que a mobilização destes elementos aumentam e conseqüentemente aumenta a concentração na lixiviação (Haynes et al. 2001).

As cinzas de biomassa também podem conter alguns metais pesados tais como o Cd, Zn, Ni e Hg (Dahl et al. 2010).

2.1.4 EFEITOS DA CINZA NOS SOLOS

Os efeitos das cinzas sobre as propriedades de acidez do solo parecem durar um longo período de tempo. Vários estudos têm demonstrado que a aplicação de cinzas de biomassa aumenta o pH do solo e diminui a troca de Al num solo (Mellbo et al. 2008).

A fertilização por adição de cinzas pode compensar as perdas de nutrientes causadas pela colheita, a lixiviação de nutrientes e a acidificação do solo (Saarsalmi et al. 2006).

2.1.4.1 MODIFICAÇÃO NA ACIDIFICAÇÃO DO SOLO

As cinzas quando aplicadas no solo vão aumentar o pH e diminuir a acidez que está associada com o solo. O efeito na parte superior do solo (Horizonte O) é importante e depende tanto do tipo de cinzas como da dose aplicada (Moilanen et al. 2002; Ozolincius et al. 2006). Cinzas sem qualquer pré-tratamento fornecem ao solo maiores e mais rápidos aumentos do pH, enquanto o pré-tratamento da cinza, tal como a granulação, amortece o efeito do pH (Arvidsson, 2002). A aplicação de 5 t.ha⁻¹ tem demonstrado alterações no pH na ordem de 1,4 a 2,0 unidades durante num período 10 a 19 anos após a sua aplicação (Moilanen et al. 2002). O transporte da alcalinidade

através do perfil solo é lento e nas camadas mais profundas do solo geralmente ocorre após um tempo considerável (> 10 anos) (Saarsalmi et al. 2001).

A magnitude do efeito é dependente da solubilidade das cinzas e da dose. Pré-tratamento das cinzas, a fim de reduzir a solubilidade, irá resultar numa resposta menos drástica, mas também uma penetração mais lenta sobre as camadas mais profundas.

2.1.4.2 EFEITOS SOBRE OS PROCESSOS MICROBIOLÓGICOS DO SOLO

O aumento ou a diminuição da mineralização do C e N são indicadores importantes de efeitos sobre a degradação da matéria orgânica no solo. É bem conhecido que a partir de experiências de calagem, que a cal pode aumentar a taxa de degradação da matéria orgânica no solo (Roser et al. 2008).

Comunidades microbianas respondem de muitas maneiras às mudanças de pH no solo e, por causa disso, a alteração por parte das cinzas, tem um grande impacto sobre a microbiologia, na parte superior do solo. Na maioria dos estudos não se verifica um aumento da concentração de NO_3^- , que indica um aumento da nitrificação após a deposição de cinzas de biomassa. No entanto, num estudo efetuado na Lituânia, verificou-se um aumento significativo de microrganismos no horizonte O, quando comparado com os resultados antes da aplicação de cinzas de biomassa no solo. Desta forma, a distribuição das espécies muda e os processos microbianos são influenciados em diferentes tipos de solo. Estes efeitos são um dos principais motivos para evitar altas doses e para reduzir a reatividade das cinzas antes de se espalhar (Roser et al. 2008).

Até ao momento, não existe qualquer efeito negativo da aplicação de cinzas sobre o crescimento de árvores ou na qualidade da água nas bacias hidrográficas. No entanto, existem razões para ser cauteloso em locais onde a disponibilidade de N é alta, uma vez que pode haver risco de nitrificação e posterior lixiviação do nitrato (Roser et al. 2008).

2.1.4.3 EFEITO DAS CINZAS NAS ÁRVORES

A adição de cinzas de biomassa no solo, não resulta na diminuição ou aumento significativo no tamanho das árvores. O fator limitante para o crescimento das árvores é na maioria dos casos a disponibilidade de N (Gallardo et al. 2012). Enquanto se mantiver o elemento N limitante, a adição de outros nutrientes não irá aumentar o

crescimento. Em experiências em que N foi adicionado por si só ou combinado com cinzas de biomassa, não houve nenhuma resposta adicional no tratamento combinado, que poderia ser atribuído à adição de cinzas. Em alguns casos, o tratamento combinado deu uma resposta menor do que N por si só. Este efeito foi atribuído à perda de NH_3 para a atmosfera devido ao alto pH causado pelas cinzas (Jacobson, 2003).

Os possíveis efeitos das cinzas de biomassa em combinação com N, relativamente ao crescimento de uma árvore, podem ser mais complexos do que a explicação apresentada em cima. Num estudo sobre o efeito simultâneo de N ($180 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$) + cinzas de biomassa ($4,5 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$), verificou-se que o tratamento de cinzas originou um aumento no volume de crescimento, 10 anos após a germinação, ou seja, quando o fertilizante azotado já não pode afetar o crescimento (Moilanen et al. 2002). Existe uma possibilidade de que a aplicação de cinzas de biomassa poderá intervir num aumento do crescimento da árvore, a longo prazo. No entanto, uma confirmação definitiva só pode ser dada pelo acompanhamento do crescimento da árvore em experiências de campo de longa duração.

2.2 CARACTERÍSTICAS DAS LAMAS RESULTANTES DO TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ÁGUAS RESIDUAIS

As estações de tratamento de efluentes da indústria da celulose e do papel, pelo processo biológico aeróbio, produzem grandes quantidades de lamas que exigem uma valorização ou eliminação segura. O tratamento destas lamas deve ser cuidadoso de acordo com as normas de segurança definidas (Jordan et al. 2004).

Entre os resíduos produzidos na IPP cerca de 45% são lamas do tratamento das águas residuais (Zambrano et al. 2003). De acordo com Battaglia et al. (2003) e Cernec (2005), a composição das lamas depende do:

- Processo de fabrico;
- Consumo de água fresca;
- Processo de tratamento do efluente.

As lamas podem ser aplicadas no solo, de acordo com os normativos legais, desempenhando um papel muito importante na conservação do solo, devido ao efeito benéfico que tem sobre as propriedades biológicas, físicas e químicas, e proteção contra algumas formas de poluição e degradação. Estas possuem um teor de matéria

orgânica e nutrientes que podem ser considerados adequados para a correção orgânica e de nutrientes de solos pobres (Nkana et al. 1999; Jordan et al. 2004).

2.2.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

A qualidade física das lamas é considerada primordial em qualquer programa de aplicação no solo (EPA, 1994; EPA, 1997; MADRP, 2000). Este tipo de aplicação além de melhorar a fertilidade do solo, pode reduzir os custos de tratamento e eliminação. As lamas que vão ser aplicadas no solo, geralmente são colocadas em instalações temporárias de armazenamento (ESD 1999). O tempo de armazenamento vai afetar as propriedades físicas e químicas das lamas, devido à atividade microbiana e à lixiviação de nutrientes nas pilhas de lamas. As principais propriedades físicas da lama são a superfície específica e a abrasividade.

Essas mudanças na composição podem aumentar consideravelmente a variabilidade das taxas de aplicação das lamas no solo. Fatores como a topografia do solo, condições climáticas, modo de aplicação (tipo de equipamento) e as características das lamas, podem influenciar a uniformidade da aplicação de lamas.

2.2.2 PROPRIEDADES MINERALÓGICAS

A composição mineralógica das lamas varia de acordo com a composição das águas residuais e do tipo de tratamento a que estas estão sujeitas. A tabela 4 apresenta os principais constituintes da composição mineralógica das lamas, resultantes do efluente de tratamento de águas residuais.

Tabela 4: Composição mineralógica das lamas biológicas [%, bs] (Thompson et al. 2001)

Composição mineralógica das lamas										
Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	I.L*
4,90	0,06	0,62	11,78	3,10	0,25	41,31	16,79	3,30	1,03	15,29

*I.L (Perda por ignição)

A composição mineralógica é realizada por fluorescência de raios X para determinação da concentração dos maiores elementos presentes nas lamas. As lamas revelam uma composição com elevado conteúdo em Si, Al, Ca e Fe.

2.2.3 PROPRIEDADES QUÍMICAS

2.2.3.1 ALCALINIDADE

As lamas que são estabilizadas pela adição de cal funcionam como corretivos alcalinos, que são benéficos para solos ácidos pois elevam o pH para valores favoráveis ao solo (Dias et al. 2004).

O pH das lamas primárias e das lamas biológicas encontra-se entre 7 a 8. Assim, o pH das lamas da indústria da pasta e papel é adequado para a aplicação no solo, uma vez que em vários manuais e códigos de boas práticas este limite de pH é 5 (EPA 1994, EPA 1997, ESD 1999; MADRP 2000).

A adição de lamas provoca a variação do pH, sendo que este vai ser atenuado progressivamente pela matéria orgânica presente nas lamas (Dias et al. 2004).

2.2.3.2 MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica das lamas é constituída essencialmente por hidrocarbonetos, aminoácidos, proteínas, lípidos e uma fração de lenhina e/ou celulose. De acordo com Dias et al. (2004), esta matéria atua no solo como um corretivo orgânico, sendo que os seus efeitos são os seguintes:

- Melhora a textura do solo, favorecendo fatores como a porosidade e capacidade de retenção da água;
- Imobiliza os metais pesados, reduzindo o nível de toxicidade de um solo;
- Melhora as condições da atividade microbiana, sendo importante na dinâmica de nutrientes como o N e S;
- Aumento da capacidade de troca catiónica (CTC), responsável para um melhor armazenamento de nutrientes e cobertura do solo;
- Solos mais férteis e mais produtivos.

2.2.3.3 MACRONUTRIENTES E MICRONUTRIENTES

Para um desenvolvimento adequado de culturas, são necessários nutrientes (macronutrientes e micronutrientes), vitais para as plantas, que se encontram em determinadas concentrações no solo. As lamas têm a capacidade de fornecer alguns desses nutrientes, salientando-se o N e P. Estes nutrientes são designados de nutrientes primários pois são essenciais para o crescimento e desenvolvimento da planta (Carvalho, 2002). Além de N e P, o K também é um nutriente primário mas pouco abundante nas lamas.

Os macronutrientes presentes nas lamas são portanto o N, P, Ca, Mg e S, enquanto os micronutrientes disponíveis são o B, Co, Fe, Mn e Mo (Carvalho, 2002). Consoante o tipo de tratamento destinado às lamas, as concentrações dos nutrientes variam significativamente (Carvalho, 2002).

O N presente nas lamas encontra-se em duas formas: formas inorgânicas, como NH_3 e NO_3^- e formas orgânicas, associadas à matéria sólida. O P presente encontra-se na forma mineral (Carvalho, 2002).

Os nutrientes como o Ca, Mg ou Fe, encontram-se associados aos sólidos das lamas formando compostos insolúveis, pelo que aumentam as suas concentrações na lama (Carvalho, 2002). Tanto o K como o Na são muito solúveis em água.

2.2.4 LAMAS PRIMÁRIAS VS LAMAS BIOLÓGICAS

As lamas da IPP são produzidas em duas etapas no processo de tratamento de efluente. As lamas primárias são recuperadas numa primeira fase pelo processamento no clarificador primário. O tratamento secundário está associado ao processo biológico realizado pelos microrganismos. Na tabela 5 são apresentadas as características das lamas primárias e biológicas provenientes da IPP.

Tabela 5: Características das lamas primárias e biológicas da celulose e do papel (Ribeiro et al. 2010) e legislação Portuguesa aplicável

Parâmetros	Lamas Primárias	Lamas biológicas	Valor máximo admissível para aplicação no solo*
M.S [%]	25	10	-
M.O [%]	47	11	-
pH	7,2	7,8	-
C:N	943	29	-
N [mg.kg ⁻¹]	38	2560	-
Amónia [mg.kg ⁻¹]	4	1090	-
P [mg.kg ⁻¹]	167	370	-
Cd [mg.kg ⁻¹]	1,4	0,34	20
Cu [mg.kg ⁻¹]	13	2,8	1000
Ni [mg.kg ⁻¹]	10	1,44	300
Pb [mg.kg ⁻¹]	13.2	1,1	750
Zn [mg.kg ⁻¹]	83	12,9	2500
Cr [mg.Kg ⁻¹]	19	1,9	1000

*DL 276/2009

As lamas primárias apresentam um teor de matéria seca e de matéria orgânica superior às lamas biológicas, porque são menos mineralizadas. As lamas primárias contêm um elevado teor de metais pesados, que deve estar associado com a sua adsorção em sólidos sedimentados (Ribeiro et al. 2010). Estas lamas geralmente têm maiores concentrações de Ca, enquanto as lamas biológicas apresentam maiores concentrações de N e P, devido à adição ao efluente dos nutrientes cujo objetivo é garantir o crescimento das bactérias, para que o tratamento do efluente seja eficiente. O rácio C:N elevado nas lamas primárias, pode provocar uma resposta de crescimento limitada, visto que o azoto vai estar imobilizado, necessitando assim de azoto suplementar. Lamas do tratamento biológico com relações C:N de 20:1 ou menos, tem efeitos positivos sobre o crescimento das plantas (Hackett et al. 2000).

2.2.5 EFEITO DAS LAMAS NOS SOLOS

As características físicas, químicas e biológicas do solo, resultam num atrativo meio para a depuração das lamas. O uso das lamas no solo requer boas práticas de aplicação e monitorização periódica. A presença de elementos como o azoto e fósforo,

metais pesados, compostos orgânicos refratários e agentes patogênicos podem representar um risco para a qualidade da água (risco de eutrofização e contaminação das águas subterrâneas), do solo (toxicidade dos solos e plantas) e da saúde pública. Restrições à aplicação de lamas, com base no seu teor de nutrientes e necessidades para as plantas, são pouco rigorosas. A prática de reciclagem deve garantir que não haja conflitos com boas práticas agrícolas (EPA, 1994).

Lamas biológicas ricas em azoto encontram-se sobre diversas formas que correspondem a distintos comportamentos no solo. Estes poderão estar sob a forma nítrica, amoniacal ou orgânica. Em condições normais de temperatura e humidade do solo, o azoto amoniacal e o azoto orgânico tendem a converter-se para azoto nítrico através de um conjunto de processos realizados pelos microrganismos. Geralmente, as plantas absorvem facilmente o azoto na forma nítrica, isto é, sob a forma de ião nitrato. Devido à elevada solubilidade, o nitrato não reage com outros constituintes para dar origem a compostos insolúveis ou de solubilidade mais reduzida. Assim, os nitratos são facilmente arrastados para as camadas mais profundas do solo pelas águas de percolação. O nitrato é conhecido como precursor de impactos ambientais negativos (eutrofização) e, portanto, deve ser controlado (MADRP, 1997).

O azoto amoniacal, sob a forma de ião amónio, fica retido no solo e, portanto, não está sujeito a perdas por lixiviação nas águas de percolação (MADRP, 1997). No entanto, a ação das nitrobactérias, por ação da humidade e temperatura, converte o ião amónio em nitrato. Após a conversão em nitrato, o azoto amoniacal fica sujeito ao mesmo comportamento que o azoto nítrico no solo (MADRP, 1997).

Por fim, o azoto orgânico, quando presente no solo, fica sujeito a um conjunto de sucessivas transformações realizadas pelos microrganismos. Estes processos, denominados de mineralização do azoto, tem como efeito a conversão de azoto orgânico a amoniacal e posteriormente a azoto nítrico (MADRP, 1997). O azoto orgânico, também não se encontra diretamente disponível para as plantas. O comportamento desta forma de azoto traduz-se numa retenção muito forte no solo, não sendo perdido nas águas de lixiviação. A disponibilidade para as plantas só é obtida após a mineralização. A mineralização depende de diversos fatores, especialmente das condições de temperatura, humidade, arejamento e grau de acidez do solo. Inversamente à mineralização do azoto, ocorre o processo de imobilização do azoto mineral, realizado pelos microrganismos responsáveis pela decomposição da matéria

orgânica (MADRP, 1997). Fazendo um balanço a estes dois processos, a disponibilidade de azoto mineral para as culturas será negativo (MADRP, 1997).

O efeito da incorporação das lamas sobre os microelementos (Cu, Mn, Fe e Zn) no solo mostra um maior aumento de Zn. Este aumento está relacionado com o elevado nível de Zn nas lamas. Outro fator para uma elevada concentração de Zn resulta da sua elevada mobilidade e assimilação pelas plantas. O Cd também é uma preocupação, pois este metal vai-se acumular nos tecidos vegetais se for encontrado nas lamas.

2.3 FORMAS DE VALORIZAÇÃO DE CINZAS E LAMAS

Como a IPP gera uma quantidade enorme de cinzas e lamas, a deposição em aterro tem sido um método comum para a sua gestão (e eliminação). No entanto, novas regras para a preservação do meio ambiente têm aumentado os custos de deposição em aterro assim como, relacionado com as dificuldades para a aquisição de novos locais de eliminação (Demeyer et al. 2001). Assim, cada vez mais existe a necessidade de encontrar soluções para dar um novo destino a estes resíduos. As melhores tecnologias disponíveis (MTD) para a gestão de resíduos estão assim a reduzir a quantidade de resíduos a serem depositados em aterro, identificando operações de recuperação e, se possível, a utilização de resíduos para reciclagem ou incineração com recuperação de energia (Ekono, 2002).

2.3.1 DEPOSIÇÃO EM SOLOS

Devido à colheita florestal intensiva, onde as árvores são removidas do local de abate, pode haver um balanço negativo de nutrientes no solo (Sverdrup et al. 1998). Depois da combustão, a maior parte dos nutrientes inorgânicos, elementos vestigiais e metais pesados são retidos nas cinzas, que é uma fonte significativa de P, K, Mg e Ca e pode ser muito bem utilizado como um suplemento para fertilizante (Bougnom et al. 2009). Assim, as cinzas podem neutralizar as perdas de nutrientes causadas pela colheita da biomassa, uma vez que a maioria dos nutrientes são largamente retidos na cinza. No entanto, o elemento azoto não está presente nas cinzas de combustão o que poderá limitar o crescimento das plantas e o enriquecimento do solo.

As lamas como são ricas em azoto, principalmente as lamas biológicas, e como as cinzas de biomassa contém outros nutrientes (K e P), a sua utilização poderá ser estendida aos solos. Apesar dos resultados serem promissores em relação ao uso de

frações individuais de resíduos para a correção do solo, a incorporação de resíduos dos diferentes setores da indústria podem ser benéficos. As lamas biológicas combinadas com cinzas podem resultar num fertilizante potencial para compensar as perdas de nutrientes (Vesterinen, 2003).

2.3.2 COMPOSTAGEM

A compostagem é um método de baixa tecnologia de manipulação de lamas provenientes de fábricas de papel e celulose (Tucker, 2005). A taxa de decomposição depende do teor de matéria orgânica. As lamas (primárias ou biológicas) para a utilização em unidades de compostagem devem ser desidratadas (sólidos secos entre 30 a 40%). Os sólidos voláteis devem variar entre 40-60% e o teor em cinzas deve situar-se entre 35% e 50% (Tortosa et al. 2012). A aplicação no solo poderá ter um acréscimo na capacidade de retenção da água semelhante à adição de turfa.

Na tabela 6 são apresentadas as características das lamas compostadas provenientes da IPP.

Tabela 6: Características das lamas compostadas (Santos, 2001)

Parâmetros	Lamas compostadas
Matéria Orgânica [%]	32,80
Azoto [N, %]	1,07
Fósforo [P ₂ O ₅ , %]	2,00
Potássio [K ₂ O, %]	2,51
Cálcio [Ca, %]	6,64
Magnésio [Mg, %]	1,13
Razão C:N	18

As lamas provenientes da IPP muitas vezes caracterizam-se por serem pobres em nutrientes, essencialmente as lamas primárias, não sendo facilmente compostadas devido a um elevado rácio C:N (Fierro et al. 1997). A elevada quantidade de celulose torna todo o processo de compostagem mais lento. Uma possível solução será aumentar os organismos celulósicos para acelerar a estabilização.

A adição de cinzas de biomassa numa mistura de compostagem trás vários benefícios. A adição de cinzas volantes ajuda a atingir um teor de sólidos alvo (50%) na mistura (Golueke et al. 1990). As cinzas evitam a colmatção, o que melhora a porosidade,

facilita o fluxo de ar através da pilha de compostagem e adicionam macronutrientes e micronutrientes ao composto. Aspectos negativos relativos à adição de cinzas incluem uma alta condutividade elétrica e podem ser fonte de dioxinas e metais pesados, os quais necessitam de monitorização no processo de compostagem.

A razão ponderal C:N deve estar compreendida entre 20 e 30:1. Uma relação C:N inferior a 20 faz com que o carbono seja completamente utilizado sem que ocorra utilização completa do azoto. Ao invés, uma relação C:N superior a 30 provoca o crescimento retardado dos microrganismos devido à falta de azoto, causando menor degradação do carbono (Brito, 2005).

O teor de metais pesados não afeta a decomposição, mas pode limitar a utilização do composto para fins agrícolas. Por outro lado, se a lama contiver toxinas, durante a compostagem esses contaminantes poderão ser degradados, conduzindo a um produto de segurança (Hacket et al. 2000).

2.3.3 OUTRAS FORMAS DE VALORIZAÇÃO

Felizmente, a percentagem de resíduos depositados em aterro diminui de ano para ano pois cada vez mais estes resíduos são usados como matéria-prima secundária, noutros setores e noutras aplicações como:

- Processos térmicos, como a incineração com recuperação de energia, pirólise e oxidação húmida (Tyagi et al. 2005; Fyttili et al. 2008). Diminui em volume o material que necessita de ser enviado para aterro e recupera energia das lamas;
- Produção de cargas minerais para materiais de construção de cimento, tijolos, etc;
- Lamas secas podem ser usadas como absorventes, por exemplo em dispersões de petróleo (Cernec, 2005);
- Cobertura de aterros, devido às lamas apresentarem um aspeto semelhante à argila (Niutanen et al 2002);
- Camas para animais, devido ao alto conteúdo de fibras nas lamas;

Existe uma tendência crescente para a utilização de resíduos da indústria da pasta para papel (RIPP) noutras indústrias. Deste modo, cada vez mais se justifica um elevado número de estudos, focados na pesquisa de pré-tratamentos de resíduos, para

minimizar os possíveis efeitos adversos nas novas aplicações dos resíduos (Cerneq, 2005).

2.4 PRODUÇÃO DE GRÂNULOS

As cinzas de biomassa são difíceis de manusear por causa da sua propensão a serem arrastadas (por exemplo, pelo vento). Por conseguinte, é necessário estabilizar as cinzas antes do transporte e do espalhamento. Também é necessário estabilizar as cinzas a fim de controlar a velocidade de lixiviação dos nutrientes e dos metais pesados incluídos nas cinzas (Sviklas et al. 2010).

De forma geral, todas as substâncias nas cinzas de biomassa aparecem como óxidos (Pechová et al. 2005). Isto implica que muitos componentes da cinza se tornem alcalinos e reativos pelo que um direto espalhamento causaria grandes danos à vegetação. No entanto, ao longo do tempo, a percentagem de óxidos diminui devido à hidratação e subsequente formação de carbonatos.

Claesson et al. (2003) desenvolveu um método para transformar as cinzas de biomassa em grânulos fertilizantes, fáceis de manusear e com propriedades adequadas para a reciclagem. A solução consiste em misturar as cinzas com água, que atua como um agente de ligação.

Assim, a granulação pode ser uma solução para os vários problemas de reciclagem das cinzas a granel. O objetivo do pré-tratamento das cinzas consiste em compactar ou granular, para que existam poucas partículas finas, de modo a que os problemas de poeiras e as suas consequências sejam evitados (Väätäinen et al. 2011). As cinzas de biomassa estabilizadas através da granulação são benéficas pois:

- Apresentam difusão lenta e retardam a dissolução de nutrientes (Hytönen, 2003);
- Os metais pesados são pouco solúveis (Hytönen, 2003);
- A granulação diminui o efeito de choque do pH (Vesterinen, 2003);
- Eleva a massa específica que aumenta a capacidade de transporte e diminui os custos de tratamento por tonelada (Vesterinen, 2003).
- Eleva o pH de solos ácidos, sendo que a maior parte dos nutrientes está disponível a pH \approx 6.

Uma possível desvantagem associada ao processo de granulação, resulta numa diminuição considerável no teor de K solúvel após o processo de formação. Altos níveis

de sílica nas cinzas impedem a conversão da fração insolúvel do P a formas solúveis, que poderia ser utilizado num rótulo de fertilizantes.

2.4.1 PROCESSO DE FORMAÇÃO DE GRÂNULOS

O processo de granulação inicia-se com o fenómeno designado de aglomeração, que consiste na aderência de umas partículas às outras, sendo que é um importante mecanismo de crescimento do grânulo. O processo de crescimento começa logo que o líquido é adicionado às cinzas. O crescimento dos grânulos é dividido em 3 fases como descrito na figura 2.

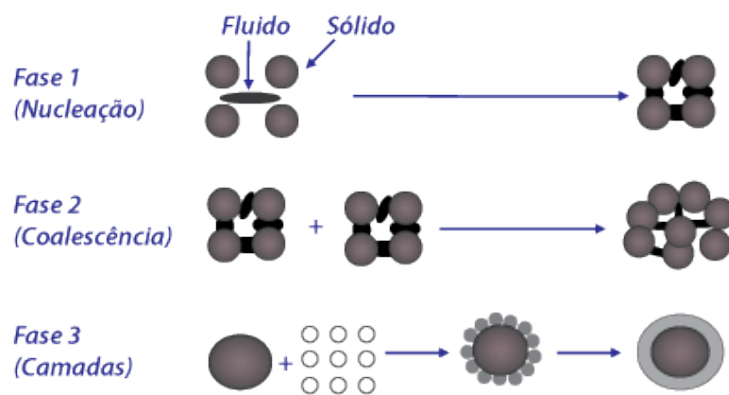


Figura 2: Fases da granulação húmida (Sviklas et al.2010).

As três fases são: a nucleação de partículas, coalescência entre os aglomerados e as “camadas” mais pequenas que estabelecem aglomerados. Durante a pulverização inicial do líquido, as pontes são formadas entre as partículas, num processo designado de nucleação (Iveson et al. 2001). A aderência de dois grânulos é denominada como coalescência (Tardos et al. 1997). Por fim, a aderência de materiais mais finos sobre a superfície de grânulos grandes pré-existentes, é muitas vezes denominado por “camadas” (Iveson et al. 2001; Tardos et al. 1997).

A granulação de cinzas pode ser implementada utilizando vários métodos como em prato, tambor, rolamento e rotativo (Väätäinen et al. 2011). O tamanho dos grânulos pode variar muito. Se forem necessários grânulos mais homogêneos, os mais pequenos podem ser devolvidos ao processo e os maiores podem ser esmagados. Normalmente, os métodos mais comuns são designados de métodos rotativos. Estes métodos são constituídos por um cilindro rotativo, sendo que a amostra entra no granulador por uma das extremidades do cilindro, como verificado na figura 3.

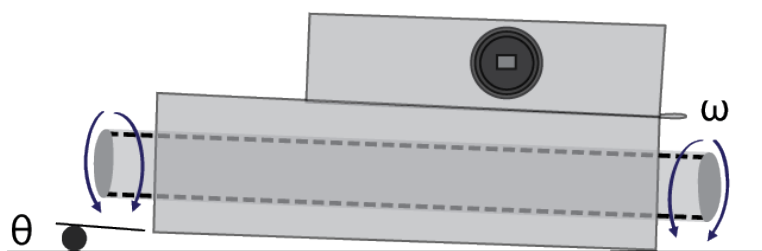
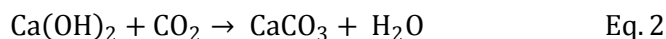
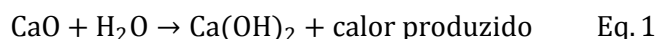


Figura 3: Granulador rotativo usado para granular cinza+água (Svantesson, 2000)

O tempo necessário para o material se formar no granulador é a variável que controla a distribuição dos grânulos. Este tempo pode ser controlado utilizando dois parâmetros: o primeiro é a velocidade angular (ω) do cilindro rotativo e o segundo é a inclinação (θ). A velocidade angular tem de ser bastante precisa, pois não pode ser muito elevada nem muito pequena, sendo que o material pode ser esmagado ou não granulado. Relativamente à inclinação, esta não deve ser muito pequena (Claesson et al. 2003).

2.4.2 PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS GRÂNULOS

Durante a aglomeração de materiais, uma série de processos químicos ocorrem, alguns deles levando à formação de minerais secundários com baixa solubilidade. Estas transformações continuam na floresta, devido à influência da água do solo e do CO_2 no ar. As cinzas de biomassa que são bem queimadas (menos de 10% de carbono não queimado), ao estabilizarem, surgem em duas reações químicas dominantes (Equação 1 e 2).



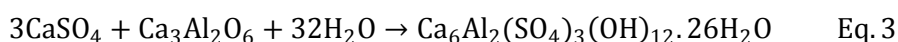
O Ca(OH)_2 é produzido pelo tratamento do CaO com H_2O (Equação 1). A reação é rápida e exotérmica. Quando o Ca(OH)_2 é formado, a estabilização começa através da carbonatação, com a ajuda do CO_2 disponível no ar (Equação 2).

A carbonatação do Ca(OH)_2 é rápida inicialmente mas vai diminuindo depois de 3 a 7 dias. A transformação do Ca(OH)_2 para CaCO_3 , durante o processo de endurecimento é importante, uma vez que diminui a taxa de lixiviação do cálcio significativamente. A formação de CaCO_3 ocorre devido ao CO_2 ser dissolvido no líquido dos poros das cinzas hidratadas (Steenari et al. 1999). A humidade nas cinzas tem de ser suficiente para ocorrer a carbonatação, no entanto, não deve ser em demasia pois pode

preencher eventuais poros e impedir a difusão do CO₂ para a amostra (Ohlsson, 2000). O nível de carbonatação influencia a solubilidade e as propriedades mecânicas, tais como a dureza das cinzas. Resultados experimentais demonstram que a carbonatação ocorre principalmente na camada superficial do grânulo e que a reação na parte interior é lenta. Isto é devido a uma camada de CaCO₃ que impede o transporte do CO₂ para o interior do grânulo.

Estudos experimentais em campo foram realizados a fim de avaliar a carbonatação de cinzas após a aplicação num solo de floresta sob um suporte de abeto (Ohlsson, 2000). Concluíram que os grânulos feitos de cinza de biomassa, com 8-11 mm de diâmetro, aumentaram o grau de carbonatação entre 45 a 80% durante os 3 primeiros dias e foram 90% carbonatadas após um período de 3 semanas. Estes resultados indicam que a taxa de carbonatação dos grânulos é rápida, devido à dissolução do Ca, especialmente quando as condições são favoráveis (dependência da ocorrência de chuvas).

Minerais secundários que afetam as propriedades das cinzas também são formados, dependendo da origem das cinzas e do ligante utilizado. A formação do composto etringita¹ está descrita como uma reação modelo, sendo que outras fontes de aluminato solúvel também são possíveis (equação 3). A etringita contribui para a solidificação inicial do material de cinzas, mas só é estável a um pH elevado (> 10,5). Em contrapartida, se o valor do pH apresentar valores inferiores aos referidos, o sulfato de cálcio forma gesso de acordo com a equação 4. A presença de etringita nos materiais de cinzas, durante o processo de endurecimento, promove uma diminuição da lixiviação do cálcio e do enxofre.

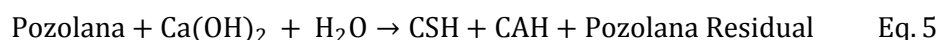


Os grânulos formados, deixados a secar à temperatura ambiente durante um determinado período de tempo, formam compostos que promovem a formação da estrutura forte do grânulo (Pimraksa et al. 2006). Esta estrutura é obtida a partir das reações pozolana. A principal propriedade de uma pozolana é a sua capacidade de reagir e combinar com o hidróxido de cálcio, formando compostos estáveis de poder

¹ A etringita é um aluminato de cálcio hidratado com a seguinte fórmula: Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O.

aglomerante, tais como silicatos e aluminatos de cálcio hidratados. A reação química pozolânica ocorre prontamente sob tratamento térmico, criando estruturas sólidas com um aumento da resistência mecânica (Pimraksa et al. 2006). Esta reação envolve a formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e/ou silício-aluminato de cálcio hidratado (S-A-C-H) (Shi et al. 2000). O termo pozolânica compreende todas as reações que envolvem os constituintes ativos das pozolanas, hidróxido de cálcio e água. A formação de C-S-H desempenha um papel crucial no desenvolvimento da resistência do produto final, devido ao efeito das forças entre as partículas, tais como as forças de van der Waals (Chappuis, 1999).

A melhoria da resistência de produtos pozolânicos, em geral, provém da redução da porosidade (Rojas, 2006). As partículas de cinzas resultantes da pozolana residual (aquelas que não reagem com o produtos de hidratação) e outros produtos que se formaram a partir da reação pozolânica, como o aluminato de cálcio hidratado (C-A-H), reduzem a porosidade da estrutura resultante. Este aspecto apresenta um impacto positivo sobre a durabilidade do grânulo e sobre as características em termos de dureza, ou seja, resistência à deformação (Chindaprasirt et al. 2008). A reação química da pozolana é:



CSH: Silicato de Cálcio Hidratado;

CAH: Aluminato de Cálcio Hidratado.

2.4.3 DUREZA DOS GRÂNULOS

O processo de endurecimento significa que os componentes das cinzas são convertidos para a forma menos solúvel, ao passo que o tamanho da partícula é aumentado. O aumento do tamanho da partícula mais uniforme contribui para a propagação da cinza, o que também reduz o risco de danos para o solo e vegetação. Outros benefícios inerentes à dureza têm a ver com o impacto à resistência (relevante para a difusão) e produção de poeiras em menores quantidades. A utilização de aditivos (orgânico ou ligante inorgânicos) e o aquecimento são dois métodos que aumentam a velocidade de endurecimento e a resistência mecânica do produto final (Holmberg, 2000). Os fatores que afetam o processo da dureza podem estar relacionados com:

- O teor de carbono: A quantidade de carbono que as cinzas contêm é de grande importância para as suas propriedades de endurecimento. Quanto mais carbono presente nas cinzas, mais pobre é o efeito de endurecimento. Valores ótimos ocorrem para 2-3% de teor de carbono, enquanto cinzas que contenham mais de 10% de carbono são consideravelmente piores;
- Conteúdo de água: O teor de água nas cinzas é de grande importância para o processo de endurecimento. O teor de água ideal deve ser testado especificamente para cada tipo de cinzas, mas de um modo geral a percentagem do teor de água aplicado em cinzas volantes é de 40%;
- Temperatura: A interação entre a temperatura e a humidade é importante para o processo de endurecimento. Sob condições favoráveis (quentes e secos), os grânulos endurecem em poucas semanas, ao passo que em condições de clima frio e húmido pode levar vários meses;
- Dióxido de carbono: Como visto anteriormente, o CO_2 é importante para a formação de carbonatos no processo de endurecimento;
- Compactação: O grau de compactação das cinzas é de grande importância para o nível da dureza. Assim, vários métodos têm sido desenvolvidos para compactar a cinza humedecida de modo a acelerar o endurecimento.

2.4.4 INFLUÊNCIA DO TEOR DE HUMIDADE NOS GRÂNULOS

A mistura de cinzas com água, a fim de obter um material granular, é um método para estabilizar as cinzas de biomassa. O principal problema é a previsão da quantidade de água a ser adicionada, uma vez que a quantidade necessária varia de acordo com a qualidade das cinzas. Assim, a granulação é controlada pela adição de água e/ou vapor. Teoricamente, para cada mistura, há uma percentagem de fase líquida na qual a granulação é ótima (Sviklas et al. 2010).

A fase líquida é constituída pelo teor de humidade, mais os sais que se dissolvem nessa quantidade de água. Uma vez que a solubilidade dos sais aumenta com a temperatura, valores mais elevados de temperatura são necessários à granulação. Assim, para qualquer mistura, existe um conteúdo de humidade ótimo para uma dada temperatura elevada, que pode ser descrito por uma curva, tal como mostra a figura 4.

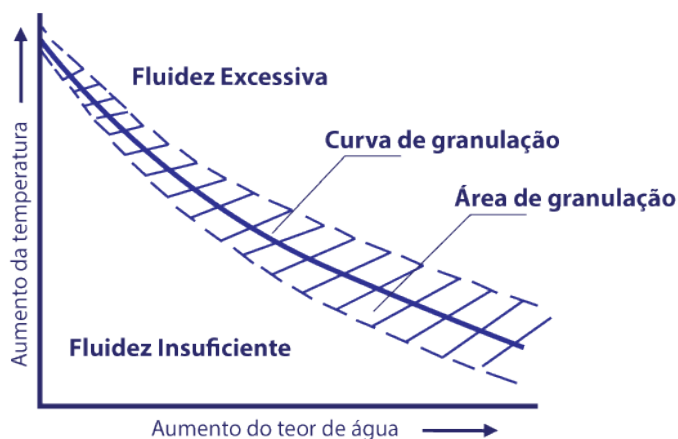


Figura 4: Curva de granulação (UNIDO e IFDC)

A plasticidade dos componentes da mistura é uma propriedade bastante importante para a granulação. As cinzas têm uma plasticidade baixa e portanto são muito difíceis de granular sozinhas (Sviklas et al. 2010). A plasticidade que falta pode ser obtida através da adição de aditivos, tais como lamas ou argilas, sendo necessário um menor teor de água na mistura.

2.4.5 INFLUÊNCIA DO CARBONO PRESENTE NAS CINZAS PARA FORMAÇÃO DE GRÂNULOS

O maior fator limitante para a reciclagem de maiores volumes de cinzas é a má qualidade das cinzas, principalmente devido à presença excessiva de carbono não queimado, o que restringe o seu uso. Estes excedentes não queimados de carbono nas cinzas, deve-se a uma combustão nem sempre ideal, devido às variações das características do combustível de biomassa e devido a diferentes cargas na combustão (Pechová et al. 2005).

A quantidade de carbono não queimada influencia as propriedades dos grânulos, pelo que se a quantidade de carbono não queimado for muito elevada, este irá abrandar o processo de auto endurecimento (Roos, 1998). Além de que, se as cinzas contiverem um elevado teor, a mistura granular tem mais água (Pechová et al. 2005). Também se deve salientar que os grânulos produzidos não beneficiam com um alto teor de carbono, uma vez que as suas propriedades fertilizantes deterioram-se.

Se existir um elevado teor de carbono presente nas cinzas de biomassa, estas devem ser requeimadas, em vez de ser utilizado para a fabricação de grânulos.

muito mais estável contra a deterioração microbiana devido a valores altos do pH alcalino, que inibem a atividade biológica, além disso a diminuição do teor de humidade reduz os custos relativos ao processo de transporte. A grande proporção de lamas biológicas nos grânulos também diminui o teor de metais pesados no grânulo. A qualidade das cinzas, especialmente devido ao seu teor em cádmio, parece ter impacto no processo de granulação (Vesterinen, 2003). A formação do grânulo pode dar origem a um produto que pode ser de qualidade, controlado e rotulado, mais higiénico e fácil de usar, com uma taxa de libertação de nutrientes mais lenta e/ou mais controladas (Narvik, 2007). Algumas características de grânulos cinza/lama são apresentadas na tabela 7.

Tabela 7:Características dos grânulos de cinzas/lamas (Lindth, 2003)

Tamanho dos grânulos: 2-10 mm, %	85
Teor de humidade, %	50-60
Percentagem de cinzas (peso tal e qual), %	33
Percentagem de lamas biológicas (peso tal e qual), %	67
Teor em fósforo, g/kg	13-17
Teor em azoto g/kg	15-17

2.4.7 EFEITO DOS GRÂNULOS DE CINZAS COM LAMAS NO SOLO

Estudos realizados mostraram que os locais onde se realiza a extração de madeiras para combustível florestal, os solos podem precisar de uma compensação de azoto em cerca de $5 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$. Assim, juntar lamas com cinzas pode ser uma solução, desde que o produto seja suficientemente estável para impedir a formação de amoníaco e a sua dissipação. De acordo com estudos realizados na Finlândia, a granulação das cinzas de biomassa e lamas biológicas, mostraram que os grânulos eram ricos em azoto. Na tabela 8 está presente a média de crescimento de bétulas em estufa durante um período de 5 meses, para diferentes proporções de lamas e cinzas.

Tabela 8: Comprimentos das bétulas (mm) após 5 meses de crescimento em estufa com grânulos de cinza+lama (Lindth 2003)

Componentes	Quantidade LB + cinzas, t.ha ⁻¹				Média de crescimento
	0	6+3=9	12+6=18	19+9=25	
Lama Biológica + cinzas	166	287	416	441	328
Lama Biológica + cinzas + N	171	358	371	406	327
Média de crescimento	169	323	394	424	

A taxa de crescimento de bétulas, no Instituto de Pesquisa Florestal da Finlândia, após a fertilização com grânulos cinza/lama, foi superior à taxa de crescimento com adubação de fertilizantes artificiais. No entanto, poderá ser útil adicionar azoto complementar aos grânulos devido ao longo prazo de dissolução dos grânulos.

Pesquisas de campo, realizadas na Finlândia foram realizadas entre 2002-2004 em duas localidades, em Rautavaara num povoamento de pinheiros-silvestres e em Vieremä sobre povoamentos de três espécies de árvores. A aplicação de cinzas foi de 11600 kg.ha⁻¹ em Vieremä e 2500-10000 kg.ha⁻¹ em Rautavaara. A aplicação de lamas biológicas foi de 8400 kg.ha⁻¹ em Vieremä e entre 5000-15000 kg.ha⁻¹ em Rautavaara. Tanto as cinzas como os lamas foram adicionadas em áreas com deficiência nutricional. Nestes locais foi possível estimar o efeito das lamas biológicas já que os efeitos das cinzas no solo e nas árvores já são bem conhecidos (Saarsalmi et al. 2001). As cinzas têm um elevado pH enquanto as lamas biológicas têm um pH comparável ao da camada orgânica do solo. O tratamento das cinzas pode provocar uma elevação do pH da camada orgânica por um longo período de tempo (Saarsalmi et al. 2001).

Nas bétulas prateadas, em Vieremä, o pH da camada orgânica do solo aumentou acima de pH 6. O azoto disponível a partir das lamas biológicas resultou no aparecimento da nitrificação. Neste estudo, o teor de boro era escasso, no entanto os tratamentos (especialmente as cinzas) removeram essa deficiência. O azoto das lamas biológicas causou um aumento significativo no diâmetro da árvore. No entanto, este aumento foi pequeno porque a dose de azoto foi apenas 20-50% em comparação com a fertilização florestal convencional (Saarsalmi et al. 2001).

2.5 FERTILIDADE DO SOLO

O conhecimento das propriedades dos fertilizantes e dos corretivos bem como o seu comportamento no solo são essenciais para que se possam usar corretamente. O uso sustentável dos fertilizantes e corretivos pressupõe a sua utilização adequada, prevenindo aplicações insuficientes ou excessivas, importante para melhorar a qualidade do solo. A aplicação de fertilizantes e de corretivos modificam as características do solo sendo que, as que se encontram mais sujeitas a alteração são: os teores de matéria orgânica, de nutrientes minerais, reação (pH) e capacidade de troca catiónica (LQARS, 2005).

Matéria orgânica: formada por restos de plantas e outros seres vivos, parcial ou praticamente decompostos, quando decomposição é completa forma-se o húmus. Este contém propriedades coloidais, pelo que possui uma CTC superior à argila;

Nutrientes minerais: através da análise da terra, é possível avaliar a capacidade que um solo tem para fornecer nutrientes minerais às plantas. Os nutrientes minerais no solo, entre outros são:

- N: é o nutriente que mais limita a produção das culturas. O N comporta-se no solo sob duas condições: muito móvel na forma de nitratos (NO_3^-), pelo que é a forma mineral maioritariamente absorvida pelas plantas e em formas não assimiláveis pelas plantas, constituindo 98% do azoto total;
- P: este nutriente é assimilável para as plantas na forma de fosfato, contudo o P no solo encontra-se sob diferentes formas, tornando bastante complexo o processo de absorção pelas culturas que depende da sua concentração no solo, bem como de diversos fatores como o pH, humidade, temperatura, etc;
- K: os solos apresentam teores elevados deste nutriente uma vez que faz parte da estrutura de muitos minerais;
- Ca: apresenta-se no solo sob várias formas, fazendo parte da constituição de muitos minerais. O cálcio encontra-se essencialmente na forma de calcite ou adsorvido no complexo de troca.
- Mg: comportamento semelhante ao cálcio, adsorvido no complexo de troca;
- Fe: a carência deste elemento surge quando o pH dos solos é elevado, frequente em solos com carbonatos ou calagem excessiva;
- Mn: tal como o ferro, existe carência deste elemento a pH elevado;

Reação (pH): ao longo do ano, os valores do pH variam, sendo que geralmente aumenta no verão e diminui no inverno. Esta variação pode ser importante uma vez que as plantas absorvem preferencialmente certos iões e pode atuar na atividade dos microrganismos;

Capacidade de troca catiónica: capacidade máxima que o solo tem de adsorver catiões. É um fenómeno que ocorre naturalmente, encontrando-se os iões da solução do solo em equilíbrio com aqueles que se encontram adsorvidos à superfície dos colóides.

2.5.1 *PROTEÇÃO DO SOLO*

As primeiras preocupações sobre a qualidade de um solo foram estimuladas pelas necessidades agrícolas e da adequabilidade do solo como substrato de crescimento de culturas. Neste contexto a contaminação dos solos pode ter consequências importantes. Os solos podem deixar de suportar a vegetação e produzir biomassa, podem deixar de fornecer materiais valiosos e substrato para as atividades humanas e sistemas ecológicos e podem ser incapazes de agir como um filtro e tampão, colocando em causa a hidrosfera, comprometendo os recursos hídricos subterrâneos e os ecossistemas aquáticos (van Straalen, 2002).

De acordo com os dados da Agência Europeia do Ambiente (AEA), os metais (37%) e o óleo mineral (34%) são os principais contaminantes do solo na Europa. Estratégias para lidar com a contaminação do solo estão a ser desenvolvidas através de uma variedade de sistemas reguladores. Estas estratégias têm sido implementadas de forma gradual, quer a nível nacional, quer a nível europeu. Os planos para remediar a contaminação dos solos incluem o inventário de locais contaminados e a definição de metas para atuar em sítios considerados prioritários (Rodrigues et al. 2009).

Uma das ações ao nível da EU é a Diretiva quadro do Solo (SFD), a Diretiva COM (2006) 232 que estabelece um quadro para a proteção do solo e altera a Diretiva 2004/35/CE. Esta estratégia tem em conta as ameaças em grande escala para os solos europeus como: a diminuição da matéria orgânica, a contaminação, a salinização, a compactação, a perda de biodiversidade, a impermeabilização do solo, os desabamentos de terras e as inundações. Assim, a presente proposta tem como estratégia comum a “proteção e utilização sustentável do solo com base nos princípios de integração destas questões noutras políticas, na preservação das funções do solo e na atenuação dos seus efeitos, bem como na recuperação de solos degradados de

modo a atingirem um nível de funcionalidade consistente, pelo menos, com a utilização atual e a sua utilização futura aprovada” (Diretiva COM (2006) 232). Existem outras ações empenhadas na prevenção e remediação de solos contaminados sendo que proporcionam uma oportunidade para a troca de conhecimentos sobre a contaminação e gestão dos solos, relevantes para questões técnicas e científicas (Rodrigues et al. 2009).

2.5.2 ESPECIAÇÃO DE METAIS

Questões como a análise de processos que ocorrem no solo (especiação, oxidação/redução, solubilidade/precipitação, transporte/mobilidade, os fenômenos de sorção e biodisponibilidade/toxicidade), apoiam a caracterização de áreas contaminadas e são objeto de estudo. A especiação de metais pode ser um conjunto de análises químicas de identificação e/ou quantificação de uma ou mais espécies químicas individuais numa amostra, ou num sistema, por exemplo o solo. Uma vez que os grânulos aumentam o pH dos solos, a estudo da especiação é de extrema importância visto que grande parte dos metais pesados imobiliza com $\text{pH} = 6$.

A especiação dos metais em solução existem na forma de iões livres hidratados ou associados com iões ou moléculas, que leva à formação de pares iónicos ou complexos como ligantes orgânicos e inorgânicos, menos tóxicos que os iões livres. Os complexos dissolvidos podem ter carga iónica positiva, negativa ou neutra.

As soluções no solo desenvolvem a formação de várias espécies, visto que possuem ligantes orgânicos, HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , e aniões que formam complexos solúveis com os catiões metálicos. A formação destes complexos solúveis, em geral, eleva a capacidade de transporte das soluções no solo, por complexar de forma mais consistente, aumentando a solubilidade do metal (Mcbride et al. 1997). A formação de complexos por matéria orgânica insolúvel diminui a disponibilidade dos catiões, enquanto que a formação de complexos solúveis aumenta a disponibilidade (Yang et al. 2013). Deste modo, os metais que possuem maior ligação com agentes quelantes e complexantes orgânicos solúveis são mais propícios à lixiviação (Cunha et al. 1995).

Com base na energia mínima para retirar um eletrão de um átomo isolado, no estado gasoso (potencial iónico), o Zn, Cd e Ni são considerados como elementos com alguma mobilidade no solo, pois estes tendem a ser trocáveis. O Cu e o Pb apresentam menor mobilidade, pelo que são rapidamente adsorvidos pela fase sólida do solo (Yang et al.

2013). Os solos com teores mais elevados de matéria orgânica, óxidos e materiais argilominerais possuem maior capacidade de retenção de metais pesados (Mcbride et al. 1997).

Ao nível das plantas, a preferência por absorver catiões livres em solução, resulta do facto das células das raízes possuírem um potencial eletroquímico negativo, que beneficia a absorção de espécies catiónicas. Como nas soluções do solo, os catiões apresentam-se complexados, as cargas podem ser positivas, neutras ou negativas. Estes complexos impedem os catiões de participar noutras reações, como na superfície das membranas, sendo que as plantas não conseguirão absorver as espécies catiónicas (Jones et al. 2002). Deste modo, os metais pesados distribuem-se de diversas formas no solo, sendo que em princípio não estão disponíveis para as plantas.

O estudo da especiação na solução do solo é importante para a previsão do potencial de mobilização dos metais no ambiente, visto que, a mobilidade dos metais em termos de disponibilidade para as plantas e potencial de lixiviação, não depende somente da concentração total em solução mas principalmente da especiação desses metais.

2.5.2.1 LIXIVIAÇÃO SEQUENCIAL DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS

Os procedimentos de lixiviação sequencial (extração) têm sido utilizados em vários estudos para o fracionamento de metais numa gama de amostras sólidas ambientais, tais como, solos, sedimentos, partículas, lamas e cinzas (Filgueiras et al. 2002). Estudos de lixiviação são geralmente aplicados na avaliação do pior cenário ambiental, em que os componentes individuais da amostra tornam-se solúveis e móveis (Lorentzen et al. 1996). O procedimento de cinco estágios de lixiviação sequencial, proposto por Bruder-Hubscher et al. (2002) é um de muitos procedimentos utilizados para representar a especiação dos elementos. Os 5 estágios de lixiviação estão representados na tabela 9.

A aplicação de diferentes reagentes, condições de extração e número de etapas de extração (três a sete), torna extremamente difícil a comparação dos resultados entre solos (Davidson et al. 2006).

Tabela 9: Extração de 5 estágios de lixiviação (Bruder-Hubscher et al. 2002)

Etapa	Fração	Reagentes/1g amostra	Tempo e Temperatura
1	Solúvel	40 ml de H ₂ O (pH=4,8)	16h a 25°C
2	Trocável	40 ml de CH ₃ COOH (0,1 M)	16h a 25°C
3	Redutível	40 ml de HONH ₃ Cl (0,1 M) (pH=2)	16h a 25°C
4	Oxidável	10 ml de 30% de H ₂ O ₂ (evaporação)	1h a 85°C
		+ 10 ml de 30% de H ₂ O ₂ (evaporação)	1h a 85°C
		+ 50 ml de CH ₃ COONH ₄ (1M)	16h a 85°C
5	Residual	20 ml de HF (evaporação)	8h a 90°C
		+ 20 ml de HF + 20 ml de HNO ₃ (65%)	6h a 25°C
		+20 ml de HCl (30%)	6h a 25°C

A extração com água é recomendada como primeira etapa do processo, pois a extração de espécies solúveis em água, traduz uma informação importante necessária para avaliar o risco de poluição ambiental (Filgueiras et al. 2002). Os metais extraídos em água ultrapura acidificada são relativamente instáveis e, portanto, a lixiviação dos metais nesta fração é de grande preocupação ambiental. A fração trocável (fase de lixiviação 2) dá uma indicação dos elementos mais prontamente biodisponíveis para a biota. Esta fração inclui metais que são absorvidos na superfície sólida por forças electroestáticas relativamente fracas, metais que podem ser libertados por meio de processos de troca iónica e metais que são precipitados ou co-precipitados com carbonatos (Filgueiras et al. 2002). A fração redutível geralmente consiste em óxidos de Mn e Fe que são extraídos em conjunto. A fração oxidável corresponde a elementos que ocorrem como minerais, por exemplo, sulfuretos oxidáveis. Os metais ligados a esta fração podem ser libertados em condições oxidantes (Filgueiras et al. 2002; Fuentes et al. 2004). A fração residual é a fração não móvel e é potencialmente a menos prejudicial. Os metais associados a esta fração só podem ser mobilizados como resultado do intemperismo e, portanto, apenas têm efeito a muito longo prazo (Fuentes et al. 2004). Do ponto de vista ambiental, esta fração não é suscetível de ser dissolvida sob as condições normalmente encontradas na natureza, e por isso é chamada de “fase inerte” (Zufiaurre et al. 1998).

Lixiviação sequencial do Zinco:

O Zn na maior parte dos solos poluídos encontra-se associado a óxidos de ferro e manganês. O Zn também se encontra presente na fração residual, o que indica que o Zn apresenta fortes ligações a silicatos. Se um solo apresentar uma elevada

concentração de Ca^{2+} , a mobilidade do Zn pode aumentar, pelo que este irá competir por locais de adsorção na superfície de óxidos. Estudos realizados no norte da Finlândia, mostraram que a recuperação de Zn na fração oxidável foi de 72% numa matriz constituída por cinzas volantes, lamas da produção de pasta e papel, lamas de licor verde e resíduos de cal.

Lixiviação sequencial do Cádmio:

O Cd encontra-se principalmente nas frações solúveis, oxidáveis e residuais. A presença de uma grande percentagem de Cd na fração solúvel resulta da participação de ligações menos energéticas, sendo que assim o metal encontra-se mais disponível e móvel no solo. Segundo Oliveira et al. (2003), os compostos orgânicos solúveis formam complexos com o Cd e Zn, permanecendo assim um elevado teor destes elementos na fração solúvel. O facto de este metal apresentar grande percentagem nesta fração não significa que este seja adsorvido pelas plantas. O Cd também se apresenta ligado à fração oxidável, sendo que este pode ser libertado em condições oxidantes (Filgueiras et al. 2002; Fuentes et al. 2004). Por último, o Cd também pode encontrar-se na fração residual pelo que permanece adsorvido sobre a forma de silicatos.

Lixiviação sequencial do Cobre:

O Cu encontra-se ligado a carbonatos, matéria orgânica, na sua maior parte e também na fração residual. Uma grande retenção do Cu na matéria orgânica deve-se à grande capacidade deste metal formar complexos estáveis com a matéria orgânica, através de reações com os grupos COOH e OH. Grandes concentrações deste elemento no solo ocorrem preferencialmente em sítios de adsorção de minerais e óxidos. Uma grande percentagem de Cu também foi obtida na fração residual. Uma maior presença de Cu na fração orgânica e residual (frações não trocáveis) mostram que, o Cu é preferencialmente adsorvido em relação ao Zn, ocupando sítios de maior energia, pelo que o Zn ocupa os sítios de menor energia.

Lixiviação sequencial de outros metais pesados:

Ni é um elemento móvel e potencialmente solúvel em água, sendo que muitos estudos têm mostrado que Ni apresenta maior biodisponibilidade em relação aos outros metais. Como este elemento se apresenta com uma maior concentração na fração solúvel, é o que apresenta uma maior toxicidade para o meio ambiente.

Os metais que se encontram em grande proporção na fração trocável são o Mn e Ba. As concentrações elevadas destes elementos nesta fração podem ser devido à capacidade de complexação de ligando orgânico (ácido acético) utilizado nesta fase.

Os metais que se encontram em grande proporção na fração oxidável são Cr e As muito provavelmente á presença de sulfuretos (Pöykiö et al. 2006).

Os metais como As, Cr e Ni também ocorrem em grande parte na fração residual, e portanto, encontram-se ligados a materiais silicatados.

2.6 LIMITAÇÕES LEGAIS

A aplicação de cinzas misturadas com lamas em solos agrícolas e florestais não tem legislação específica definida. No entanto, em vários países da Europa já existe legislação específica para a utilização de cinzas como fertilizante.

Os valores limite mínimos de elementos nutrientes são geralmente fixados sobre o conteúdo mínimo e disponibilidade de nutrientes N, P, K ou Ca, Mg, S, na cinza. Além disso, um teor máximo de metais pesados (Cd, Cr, Cu, Pb e Zn) está definido. Em países Europeus como a Alemanha, a Áustria, a Dinamarca, a Suécia e a Finlândia, já existem diretrizes sobre o uso prático de cinzas de biomassa em solos agrícolas e florestais. Os requisitos consistem em valores limite para a concentração de certos metais pesados ou compostos orgânicos nas cinzas de biomassa, valores limite para a quantidade máxima de cinza aplicada por ano e por ha, com base na qualidade das cinzas, bem como o tipo de solo (agrícola ou florestal).

As tabelas 10 e 11 fornecem uma visão geral dos limites de nutrientes e metais pesados em cinzas de biomassa para aplicação em terrenos agrícolas e florestais na Alemanha, Áustria, Dinamarca, Finlândia e Suécia.

Tabela 10: Valores mínimos dos nutrientes presentes nas cinzas para aplicação nos solos agrícolas e florestais (Eijk, 2012)

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

Tabela 11: Valores limites dos metais pesados presentes nas cinzas para aplicação nos solos agrícolas e florestais (Eijk, 2012)

Metais pesados [mg/kg]	Alemanha	Áustria [Classe A/B]	Dinamarca	Finlândia [AGR/FOR]	Suécia
Arsénio (As)	40	20/20		25/40	30
Boro (B)					800
Cádmio (Cd)	1,5	5/8	5/20	2,5/2,5	30
Crómio total (Cr)		150/250	100	300/300	100
Crómio (Cr) VI	2				
Cobre (Cu)		200/250		600/700	400
Mercúrio (Hg)	1		0,8	1/1	3
Níquel (Ni)	80	150/200	60		70
Chumbo (Pb)	150	100/200	120/250	100/150	300
Titânio (Ti)	1			100/150	
Vanádio (V)					70
Zinco (Zn)		1200/1500		1500/4500	7000

Em Portugal, a aplicação de cinzas, misturadas com lamas, em solos agrícolas e florestais, também não tem legislação específica definida. No entanto, poder-se-ia aplicar o Decreto-Lei nº 276/2009, relativo a lamas, abrangendo a imposição de limites aquando da aplicação de lamas de ETAR, definindo limitações relativas à concentração máxima de metais pesados admissíveis a serem depositados nos solos e a quantidade máxima que pode ser anualmente introduzida em solos cultivados. A utilização deste decreto para estabelecer limites na deposição de cinzas e lamas misturadas, pode induzir em erro, uma vez que uma matriz orgânica (lamas) pode ser diferente de uma matriz inorgânica (cinzas) (Ohno et al. 1996).

Relativamente à classificação dos grânulos de cinza mais lamas existe um conjunto de documentos legais aplicáveis, nomeadamente o regulamento 2003/2003/CE do parlamento europeu e do conselho, relativo aos adubos, que fixa regras à colocação de adubos no mercado. Estas condições são necessárias para a referência “adubo CE”, e também para regras relativas à rotulagem e embalagem. Todos os adubos referidos no seu anexo I e que verificam conformidade com os procedimentos estabelecidos no regulamento, estão aptos de ser aceites como “adubo CE”. Os adubos com este rótulo podem circular livremente no espaço europeu, exceto em algumas questões que podem colocar em risco a saúde humana ou o ambiente. Neste sentido, este regulamento impõe diretamente aos fabricantes, os requisitos necessários que devem ser aplicados da mesma forma em toda a Comunidade.

O regulamento 1020/2009/CE altera o regulamento 2003/2003/CE para efeitos de adaptação ao progresso técnico dos anexos I, III, IV e V.

As definições, classificação, características e marcação de adubos destinados a serem utilizados em território nacional, constam na norma Portuguesa NP 1048-2. Todo o mercado de adubos que não esteja constatado na norma NP 1048 terá de ser precedida da sua inclusão na norma. Esta inclusão é feita através do requerimento das empresas industriais ou comerciantes ao organismo competente, acompanhado de três amostras para posterior classificação do produto.

Na presente norma, estão referidos teores mínimos que um fertilizante orgânico deve apresentar para ser considerado como adubo, caso contrário corresponderá a um corretivo orgânico.

A aprovação do regulamento 2003/2003/CE decreta a modificação da legislação a nível nacional sobre as matérias fertilizantes. O Decreto-Lei nº 190/2004 estabelece as regras a que se deve obedecer, relativo à colocação de adubos e dos corretivos agrícolas no mercado e que se encontram previstos nas listas de adubos, nos anexos do presente diploma.

A portaria nº 1322/2006 estabelece os termos em que devem ser colocadas as matérias fertilizantes no mercado, estabelecidas pelo Decreto-Lei nº 190/2004 e que não se encontram na norma Portuguesa 1048, nem no anexo I do regulamento 2003/2003/CE. Além disso, a portaria referencia identificações obrigatórias (em rótulos, etiquetas ou no caso de matérias a granel, nos documentos de acompanhamento).

A portaria nº 164/2010 diz respeito às zonas vulneráveis que podem ser poluídas por nitratos de origem agrícola. A presente portaria ainda define as áreas que drenam para as respetivas águas.

Por outro lado, os grânulos de cinza mais lamas dificilmente poderão aspirar à classificação de acordo com o regulamento 2006/799/CE que “estabelece os critérios ecológicos revistos e os respetivos requisitos de avaliação e verificação para a atribuição do rótulo ecológico comunitário aos corretivos de solos”. De forma a atribuir um rótulo ecológico, o produto não deve conter lamas de depuração o que vai contra a produção de grânulos de cinza mais lama.

3 METODOLOGIA

A metodologia adotada encontra-se dividida em duas partes:

- exposição de grânulos constituídos só por cinza às condições meteorológicas de inverno e análise laboratorial da água da chuva percolante (movimento descendente da água da chuva e posterior deslocamento da água através dos grânulos), relativamente a um conjunto de parâmetros físico-químicos;
- produção de novos grânulos a partir de diferentes composições de mistura e condições de humidade de cinzas volantes e lamas biológicas, bem como, a realização de ensaios de lixiviação (remoção de elementos por meio de um agente lixiviante, por exemplo água bidestilada) e a sua caracterização ao nível de parâmetros físicos, químicos e biológicos.

Este capítulo pretende identificar, também, todos os procedimentos experimentais adotados para a realização do trabalho experimental, abrangendo todos procedimentos, os materiais e métodos utilizados e os testes laboratoriais realizados, conducentes aos resultados.

3.1 GRÂNULOS DE CINZA EXPOSTOS ÀS CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS

A metodologia adotada envolveu numa primeira fase a montagem de um sistema, capaz de suportar grânulos de cinza em condições adversas.

Os grânulos expostos à chuva foram produzidos em Maio e Junho de 2013, para o desenvolvimento de uma tese de mestrado em Engenharia do Ambiente no ano letivo 2012/2013². Estes grânulos foram formados a partir de duas amostras compostas de cinzas volantes, resultantes da mistura dos fluxos de cinzas descarregadas no sobreaquecedor, economizador e precipitador electrostático sendo designadas como CV_{COM_1} e CV_{COM_2}. Estas cinzas foram sujeitas a uma Fluorescência de Raios-X (FRX), importante para quantificar os elementos químicos (Soares, 2013).

² Os grânulos de cinza foram realizados por Sara Soares para o desenvolvimento da dissertação “Valorização material de cinzas resultantes da combustão de biomassa”.

Os grânulos foram produzidos pela adição de diferentes percentagens de água, de forma a ocorrer o processo de hidratação. Na tabela 12, encontra-se a nomenclatura atribuída às diferentes amostras dos grânulos de cinza.

Tabela 12: Nomenclatura para os grânulos de cinza expostos à chuva

Grânulos de cinzas	Nomenclatura
Grânulos de cinza volante, com 20% de água	CV _{COM_20%_G1}
Grânulos de cinza volante, com 20% de água	CV _{COM_20%_G2}
Grânulos de cinza volante, com 20% de água, pulverizados com 10% de água	CV _{COM_P_20%_G}
Grânulos de cinza volante, com 22% de água	CV _{COM_22%_G}
Grânulos de cinza volante, com 25% de água	CV _{COM_25%_G}
Grânulos de cinza volante, com 25% de água, pulverizados com 10% de água	CV _{COM_P_25%_G}

Os grânulos CV_{COM_20%_G1} e CV_{COM_20%_G2} são formados nas mesmas condições, no entanto, como foram produzidos em dias distintos, atribuíram-se nomenclaturas diferentes. Em algumas amostras, os grânulos durante o seu processo de endurecimento, foram pulverizados com água. Inicialmente a pulverização foi de 5% relativo à massa do grânulo, contudo, estes absorveram a água. Neste sentido, foi adicionado mais 5%, o que resultou numa adição de 10% de água à massa do grânulo (CV_{COM_P_20%_G} e CV_{COM_P_25%_G}). Os grânulos CV_{COM_20%_G1}, CV_{COM_20%_G2} e CV_{COM_P_20%_G} são constituídos por cinzas CV_{COM_1} e os restantes grânulos são constituídos por cinzas CV_{COM_2}.

Os grânulos de cinza, quando expostos às condições atmosféricas, nomeadamente à presença da chuva, sofrem alterações físicas e químicas que foram estudadas. Neste sentido, é analisada a água percolante da água da chuva incidente sobre os grânulos de cinza.

Os parâmetros determinados nesta fase são: o pH, condutividade e os elementos químicos solúveis que estão descritos na secção 3.4. Além disso foram determinadas as frações mobilizáveis dos ensaios experimentais. As frações são designadas por:

- Sólidos arrastados, ou seja, a massa que os diferentes tipos de grânulos perderam durante o período de exposição (por exemplo, partículas);
- Elementos solubilizados, ou seja, os elementos que são extraídos dos grânulos para a água, dividindo-se em solubilizados contabilizados (Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn e P) e solubilizados não contabilizados (todos os outros elementos não analisados);

- Variação de massa, ou seja, a soma da fração de sólidos arrastados e dos elementos solubilizados contabilizados e não contabilizados.

3.2 FORMAÇÃO DE GRÂNULOS DE CINZA VOLANTES COM LAMAS BIOLÓGICAS

Esta fase do trabalho consistiu na caracterização de matérias-primas (cinzas e lamas) e posterior formação de novos grânulos.

Os novos grânulos formados foram constituídos por cinzas volantes e lamas biológicas, provenientes de uma unidade industrial de produção de pasta para papel. As cinzas volantes provêm da caldeira de biomassa, enquanto que as lamas biológicas provêm da estação de tratamento de águas residuais industriais, ETARI. Atualmente as cinzas de biomassa são classificadas com o código 10 01 01 (cinzas, escórias e poeiras de caldeiras) e 10 01 03 (Cinzas volantes da combustão de turfa ou madeira não tratada), de acordo com a sua origem, ao passo que as lamas biológicas são classificadas com o código 19 08 12 (Lamas do tratamento biológico de águas residuais industriais). As cinzas volantes e as lamas biológicas foram caracterizadas de acordo com vários parâmetros físicos e químicos descritos na secção 3.4.

Posteriormente à caracterização física e química das cinzas volantes e lamas biológicas, foram misturadas diferentes composições de mistura de cinza com lama para a formação dos grânulos e foram determinadas as suas características físicas, químicas e biológicas, logo após a formação e ao longo do tempo de endurecimento, dez semanas, em ambiente confinado de laboratório.

Na tabela 13, encontra-se a nomenclatura atribuída aos grânulos produzidos, para diferentes percentagens de cinza e lama. De forma a facilitar a terminologia considerou-se cinza em base seca como C e a lama em base seca como L. À frente de cada letra (em índice) corresponde a percentagem em base seca de cada componente. No final da nomenclatura surge o valor da humidade (em índice) com que o grânulo foi formado, precedida da letra H.

Tabela 13: Nomenclatura utilizada para os grânulos cinza/lama formados

Mistura cinza+lama	Nomenclatura
Grânulos com 90% de cinzas e 10% lamas em base seca	C ₉₀ _L ₁₀ _H ₃₃
Grânulos com 70% de cinzas e 30% lamas em base seca	C ₇₀ _L ₃₀ _H ₄₆ *
Grânulos com 60% de cinzas e 40% lamas em base seca	C ₆₀ _L ₄₀ _H ₅₇
Grânulos com 50% de cinzas e 50% lamas em base seca	C ₅₀ _L ₅₀ _H ₆₀
Grânulos com 50% de cinzas e 50% lamas em base seca	C ₅₀ _L ₅₀ _H ₅₇ **
Grânulos com 30% de cinzas e 70% lamas em base seca	C ₃₀ _L ₇₀ _H ₅₃ ***

*Lamas previamente secas para 55% de humidade; **Lamas previamente secas para 63% de humidade;

***Lamas previamente secas para 32% de humidade

A granulação ocorre para graus adequados dos materiais. Como as lamas biológicas têm um teor de humidade muito elevado, complementam a baixa humidade das cinzas, possibilitando a mistura cinza mais lama sem ter de se adicionar água para ocorrer a hidratação. Contudo, a humidade das lamas nem sempre foi suficiente, pelo que foi necessário adicionar água a todas as amostras à exceção de C₅₀_L₅₀_H₆₀.

Os grânulos depois de formados foram colocados em tabuleiros em condições de ambiente confinado de laboratório.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste subcapítulo será descrito todos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do trabalho.

3.3.1 GRÂNULOS DE CINZA EXPOSTOS ÀS CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS

- *Localização do local de estudo*

Os grânulos foram confinados num suporte específico e colocados na cobertura do edifício dos laboratórios do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, ficando sujeitos às condições meteorológicas. O local foi selecionado pelo facto de não haver obstáculos à incidência da precipitação nos grânulos e também pela proteção contra rajadas de vento como se pode observar na figura 6.



Figura 6: Localização do local de estudo para exposição dos grânulos de cinza às condições meteorológicas

- Montagem do suporte de grânulos de cinza

Os grânulos de cinza foram dispostos sobre uma rede de plástico, com malha 1×1 cm suportada em funis (com 15 cm de diâmetro). Sob a rede foi colocado um filtro de tecido (malha aproximadamente 0,5 mm), por forma a reter as partículas. Todas as amostras foram previamente pesadas antes de serem colocados na rede de plástico.

Os funis foram colocados em frascos de plástico de 1 litro, escolhidos de forma a suportar um volume equivalente ao máximo de precipitação em Aveiro num dia (figura 7).



Figura 7: Preparação da montagem para a colocação dos grânulos de cinza à chuva

Estes frascos têm como objetivo recolher a água percolante da chuva para posterior análise. O valor médio anual de precipitação na cidade de Aveiro é de 1000 mm, no entanto, considerou-se um ano atípico, pelo que a pluviosidade máxima é de 3000 mm, permitindo calcular a quantidade máxima de água num dia em Aveiro, obtida pelas equações 6 e 7.

$$I_{\max} = \frac{P_{\max}}{D \text{ (ano)}} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde,

I_{\max} = pluviosidade máxima diária, mm/dia;

P_{\max} = pluviosidade máxima, mm;

D (ano) = dias do ano contabilizados para o cálculo da pluviosidade diária, dia.

$$Q_{\max} (\text{H}_2\text{O}) = I_{\max} \times A \quad \text{Eq. 7}$$

Onde,

$Q_{\max} (\text{H}_2\text{O})$ = quantidade máxima de água diária, dm^3/dia ;

I_{\max} = pluviosidade máxima diária, mm/dia;

A = área do funil, m^2 .

A duração do respetivo trabalho foi aproximadamente 8 semanas, sendo que teve início no dia 13 de fevereiro e finalizou no dia 7 de abril. A recolha da água percolante foi realizada sempre que os frascos de plástico atingiam um volume aproximado de 0,5 litros. Esta recolha dependeu do padrão da precipitação durante os dias de estudo. As recolhas foram efetuadas passado 4 dias, 15 dias, 26 dias e 53 dias.

No final da experiência, todo o sistema foi desmontado. Os grânulos foram pesados de forma a verificar a massa total que perderam durante o período de estudo, os filtros foram removidos de modo a poder contabilizar a massa que ficou retida, e assim procedeu-se à realização de um balanço mássico.

3.3.2 *FORMAÇÃO DE GRÂNULOS DE CINZA VOLANTES COM LAMAS BIOLÓGICAS*

O teor de humidade das cinzas volantes (T_{HC}) e das lamas biológicas (T_{HL}) foi determinado experimentalmente um dia após a sua receção no laboratório. Visto que os dois materiais apresentam teores de humidade diferentes, foi necessário criar uma

matriz para estimar os diferentes teores de humidade que resultam das diferentes misturas no processo de formação dos grânulos. Na figura 8 encontra-se os valores das diferentes composições de misturas cinza/lama, em base seca (W_{CS} e W_{LS} , respetivamente) e em base húmida (W_{CH} e W_{LH} , respetivamente) que conduzem aos diferentes teores de humidade dos grânulos (T_{HG}).

Cinzas \ Lamas		W_{CS}	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
		W_{CH}	W_{CH1}	W_{CH2}	W_{CH3}	W_{CH4}	W_{CH5}	W_{CH6}	W_{CH7}	W_{CH8}	W_{CH9}	W_{CH10}	W_{CH11}
W_{LS}	W_{LH}												
0.00	W_{LH1}												
0.10	W_{LH2}											T_{HG2}	
0.20	W_{LH3}										T_{HG3}		
0.30	W_{LH4}									T_{HG4}			
0.40	W_{LH5}								T_{HG5}				
0.50	W_{LH6}							T_{HG6}					
0.60	W_{LH7}						T_{HG7}						
0.70	W_{LH8}					T_{HG8}							
0.80	W_{LH9}				T_{HG9}								
0.90	W_{LH10}			T_{HG10}									
1.00	W_{LH11}		T_{HG11}										

* T_{HG} sublinhados a cinzento dizem respeito às várias amostras do estudo realizadas

Figura 8: Matriz cinza/lama para a realização de grânulos com a humidade pretendida

Os valores de W_{CH} e W_{LH} não são apresentados nesta matriz porque modificou-se várias vezes o teor de humidade das lamas (o teor de humidade das cinzas foi sempre o mesmo) para a formação dos grânulos, resultando diferentes valores W_{CH} e W_{LH} para os mesmos W_{CS} e W_{LS} . Os cálculos efetuados para a realização da matriz, exemplificando para W_{CH1} e W_{LH11} são:

$$W_{LH11} = \frac{\frac{W_{LS}}{(1 - W_{HL})}}{W_{LS} \cdot (1 - W_{HL}) + \left(\frac{W_{CS}}{1 - W_{HC}}\right)} \quad \text{Eq. 8}$$

$$W_{CH1} = \frac{\frac{W_{CS}}{(1 - W_{WC})}}{W_{LS} \cdot (1 - W_{HL}) + \left(\frac{W_{CS}}{1 - W_{HC}}\right)} \quad \text{Eq. 9}$$

$$T_{HG11} = ((W_{LH11} \times W_{HL}) + (W_{CH1} \times W_{HC})) \times 100 \quad \text{Eq. 10}$$

Onde,

W_{LH11} = fração de lama húmida, kg lama/kg mistura húmida;

W_{CH1} = fração de cinza húmida, kg cinza/kg mistura húmida;

T_{HG11} = teor de humidade grânulo [%];

W_{LS} = fração de lama seca, kg lama/kg mistura seca;

W_{CS} = fração de cinza seca, kg cinza/kg mistura seca;

W_{HL} = fração de humidade das lamas;

W_{HC} = fração de humidade das cinzas;

A concretização da matriz permitiu identificar qual a percentagem em base seca de cinzas volantes e lamas biológicas para formar grânulos com a humidade pretendida. A formação dos grânulos consistiu em misturar 2 kg em base húmida de diferentes composições de mistura de cinzas volantes e lamas biológicas. A relação cinza/lama foi previamente misturada antes de ser colocada no equipamento de granulação. Este é constituído por um cilindro que roda, com o suporte de um motor, podendo ser denominado como um método rotativo (Figura 9).

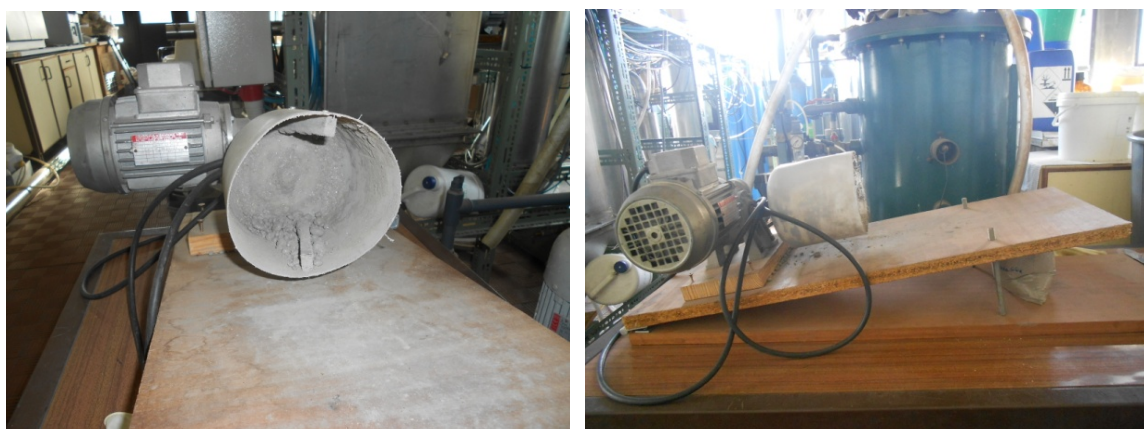


Figura 9: Equipamento para a formação de grânulos cinza/lama

3.4 TESTES LABORATORIAIS

Os testes laboratoriais servem de suporte à metodologia, descrevendo os testes realizados (tabela 14). Para todos os parâmetros foram realizadas três réplicas.

Tabela 14: Testes realizados à cinza, lamas e grânulos em estudo

Parâmetros a analisar	Grânulos CV _{com} ¹	Cinza	Lama	Grânulos C_L_H ²	Protocolo
<i>Matriz sólida</i>					
Humidade	X	X	X	X	CEN/TS 14774-3:2004
Sólidos Voláteis	-	X	X	X	CEN/TS 14775:2004
pH	-	-	-	X	ISO 10390:2005
Granulometria	-	X	-	-	
Densidade	-	-	-	X	
Carbonatos	-	X	X	X	
Resistência à compressão	-	-	-	X	
Ensaio de lixiviação (aquosa e ácida)	-	X	X	X	EN 12457-2 (2002); EPA Method 1310B
Azoto de Kjeldahl	-	X	X	X	Tecator Application Note 86/87
Testes respirométricos	-	-	-	X	Gomes et al. (2013)
<i>Água percolante</i>					
pH	X	-	-	-	
Condutividade	X	-	-	-	
Cloretos dissolvidos	X	-	-	-	ASTM D512
Fosfatos dissolvidos	X	-	-	-	Std. Methods- Protocolo 4500-P E.
Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn dissolvidos	X	-	-	-	Std. Methods- Protocolo 3111-A
<i>Solução lixivante</i>					
pH	-	X	X	X	
Condutividade	-	X	X	X	
Nitritos e nitratos dissolvidos	-	X	X	X	FOSS de acordo com ISO 13395-1991
Cloretos dissolvidos	-	X	X	X	ASTM D512
Fosfatos dissolvidos	-	X	X	X	Std. Methods- Protocolo 4500-P E.
Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn dissolvidos	-	X	X	X	Std. Methods- Protocolo 3111-A

¹ Grânulos expostos às condições meteorológicas (tabela 12);

² Grânulos novos, produzidos com cinza+lama (tabela 13).

3.4.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HUMIDADE

O teor de humidade é determinado através do método gravimétrico com a utilização da estufa a 105 ± 5 °C, que se baseia na massa de água removida durante a permanência de três réplicas de cada amostra na estufa, durante 24h. O teor de humidade é determinado pela norma CEN/TS 14774-3:2004, sendo que ao fim de 2 horas as amostras são retiradas da estufa, arrefecidas, colocadas no exsiccador e pesadas. No final das 24 horas, o procedimento é repetido até atingir uma massa constante.

3.4.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS VOLÁTEIS

A determinação de sólidos voláteis é realizada de acordo com a norma CEN/TS 14775:2004. Esta, estabelece condições rigorosamente controladas de tempo e peso da amostra (2 g), sendo que também especifica os intervalos de tempo em que se deve incrementar a temperatura até atingir $550^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. Posteriormente, a amostra é arrefecida no exsiccador e pesada para quantificar a matéria orgânica que volatilizou por combustão completa.

3.4.3 DETERMINAÇÃO DO PH

A determinação do pH é importante uma vez que a acidez ou a basicidade interfere com os elementos químicos, essenciais para o desenvolvimento de um solo, favorecendo ou não a libertação para o uso das plantas

O método utilizado para a determinação do pH é a norma ISO 10390:2005. Este procedimento é aplicado para medir o pH de sólidos e consiste em pesar uma massa de sólido (5 g) e acrescentar cinco vezes o volume em água bidestilada (razão 1:5 v/v). De seguida, procede-se à agitação durante $1\text{h} \pm 10\text{min}$ e posteriormente deixa-se repousar entre 1 a 3h medindo depois o pH do sobrenadante.

A medição do pH líquido, proveniente de lixiviações ou da água percolante, não necessita de qualquer procedimento, sendo que a sua leitura é feita de forma direta.

Quer o pH líquido, quer o pH sólido são medidos num aparelho Denver Instrument Model 25 com electrodo de vidro combinado.

3.4.4 DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE

A condutividade é determinada nas mesmas amostras utilizadas para a medição do pH. A medição da condutividade é efetuada utilizando uma célula de condutividade, num aparelho designado de Consort C861 multi-parameter analyser.

3.4.5 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A distribuição granulométrica da amostra de cinza é determinada por peneiração. Assim, são pesadas 300 gramas de material, 100 gramas para cada réplica, sendo que a crivagem é efetuada de forma manual. Utilizou-se crivos ASTM com malhas de diferentes dimensões com os seguintes diâmetros, em milímetros: <0,063, 0,090, 0,125, 0,180, 0,250, 0,355, 0,500, 0,710, 1,00, 1,40, 2,00, 2,80, 4,00 e >4,00.

3.4.6 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE A GRANEL, REAL E APARENTE

A densidade, também denominada de massa volúmica, corresponde à massa de um material por unidade de volume. As densidades realizadas são: a densidade a granel, densidade real com recurso a um picnómetro e a densidade aparente.

A densidade a granel corresponde ao volume ocupado por uma determinada massa de sólido, incluindo a porosidade, isto é, o volume de vazios (interpartículas e intrapartículas). A determinação da densidade é efetuada com recurso a uma proveta, de forma a obter uma massa conhecida (m_{amostra}), registando também o volume que essa amostra ocupa no interior da proveta (V_{amostra}). A equação 11 é relativa ao cálculo da densidade a granel (D_{granel}).

$$D_{\text{granel}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) = \frac{m_{\text{amostra}}}{V_{\text{amostra}}} \quad \text{Eq.11}$$

A densidade real é determinada com recurso a um picnómetro, o qual indica a razão entre a massa volúmica de um material sólido ou líquido e a massa volúmica de um padrão (água). O picnómetro de sólidos é um balão de vidro usado para determinar sólidos granulados ou em pó. A boca do balão é larga para que se possam introduzir as amostras. A tampa do picnómetro tem uma marca por onde o líquido é acertado (com auxílio de papel absorvente ou seringa). Para determinar a densidade real é necessário pesar uma amostra sólida (m_{amostra}), pesar o picnómetro vazio (m_{pic}), pesar o conjunto picnómetro com a amostra ($m_{\text{pic+amostra}}$), pesar o conjunto picnómetro com água ($m_{\text{pic+liq}}$)

e por fim pesar o picnómetro com água e a amostra sólida ($m_{pic+liq+amostra}$), após um processo de libertação de todo o ar presente nos vazios. Usualmente este processo é por aquecimento em banho-maria, ver figura 10. A equação 12 indica a forma para calcular a densidade real (D_{real}) com recurso a um picnómetro.

$$D_{real} = \frac{m_{amostra}}{\frac{m_{pic+liq} - m_{pic}}{\rho_{\acute{a}gua}(T)} - \frac{m_{pic+liq+amostra} - m_{pic+amostra}}{\rho_{\acute{a}gua}(T)}} \quad \text{Eq.12}$$

Sendo $\rho_{\acute{a}gua}(T)$ dado em função da temperatura pelo polinómio presente na equação 13.

$$\rho_{\acute{a}gua}(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad [^{\circ}\text{C}] \quad \text{Eq.13}$$

A tabela 15, indica os parâmetros de regressão, indispensáveis para a realização da equação 13.

Tabela 15: Parâmetros de regressão para o cálculo da densidade real (Matos, 1995)

a_0	9,998413E-01
a_1	6,730686E-05
a_2	-8,952707E-06
a_3	8,741329E-08
a_4	-6,401297E-10
[$^{\circ}\text{C}$]	0 a 29
r^2	0,99991
n	29

A densidade aparente é obtida através do princípio de Arquimedes. O procedimento consiste em pesar uma amostra sólida ($m_{corpo\ sólido}$) e posteriormente mergulhar esse corpo sólido em água ($m_{corpo\ sólido\ em\ água}$) e identificar a presença de uma impulsão possibilitando determinar a densidade aparente (D_{ap}) de um sólido pela equação 14. A determinação foi realizada no laboratório do Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro.

$$\rho_{ap}(g.cm^{-3}) = \left(\frac{m_{corpo\ sólido}}{m_{corpo\ sólido} - m_{corpo\ sólido\ em\ água}} \right) \times \rho_{\acute{a}gua} \quad \text{Eq.14}$$



Figura 10: Procedimento realizado para obter a densidade real com recurso a um picnómetro

3.4.7 DETERMINAÇÃO DE CARBONATOS

A determinação dos carbonatos foi importante de modo a verificar a ocorrência do fenómeno de carbonatação nos grânulos. Para o efeito foi determinada a quantidade de carbonatos presente nos grânulos da mistura inicial, passado um mês e passados dois meses.

O método consiste em adicionar ácido fosfórico (H_3PO_4) (5 mL) a uma amostra (2 g) colocada num reator batch, de forma a libertar CO_2 . O CO_2 formado é arrastado por uma corrente de azoto, com um caudal de ≈ 100 mL/min até a um borbulhador com 100 mL de hidróxido de bário ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), pelo que o dióxido de carbono presente na corrente de azoto, reage com o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ formando um precipitado (BaCO_3). O $\text{Ba}(\text{OH})_2$ remanescente é titulado com HCl ($\approx 0,2\text{N}$), permitindo determinar a quantidade de carbonatos presente na amostra, pela contabilização de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ que reagiu.

3.4.8 DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

O método consiste em aplicar uma força de 5 kN sobre um grânulo a uma velocidade de 50 N/seg. A resistência é obtida após ocorrer a primeira fissura no grânulo. Neste sentido, a dureza de um grânulo é avaliada pela resistência à compressão.

De salientar que o equipamento usado foi desenvolvido para materiais cúbicos ou paralelepípedicos. Como os grânulos têm uma superfície esférica e irregular, a força vai ser aplicada sobre vários pontos de forma diferente, pelo que os valores obtidos podem não ser os mais corretos.

A determinação da resistência á compressão foi gentilmente realizada no laboratório de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro, utilizando o equipamento da marca Shimadzu, modelo AG-IC-100kN.

3.4.9 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

Para avaliar o comportamento de uma amostra, quando em contacto com um agente lixiviante, foram realizadas duas lixiviações, a lixiviação aquosa e a lixiviação com ácido acético, e quantificada a concentração dos elementos solúveis.

A lixiviação aquosa é realizada com base na norma EN 12457-2 (2002). As amostras (25 g) são colocadas em contacto com o agente lixiviante (água bidestilada), com uma proporção líquido/sólido igual 10:1, com agitação circular durante 24 horas.

A lixiviação com ácido acético é realizada com base no método EPA method 1310B. O método consiste em impor um pH de $5 \pm 0,2$ às amostras (25 g) através da adição lenta e gradual de ácido acético (adição de ácido até 4 vezes a massa dos grânulos). O acerto do pH através da adição do ácido acético é realizado em intervalos de tempo definidos pelo método (aos 15 min, 30 min, de uma em uma hora até às seis horas e por fim às 24 horas). Antes da adição do ácido acético, as amostras são colocadas em contacto com água bidestilada, com uma proporção líquido/sólido igual a 16:1.

Em ambas as lixiviações, o pH e a condutividade são lidos imediatamente após o findo das 24 horas. De seguida, após um período de estabilização, a fase sólida é separada da fase líquida por filtração com o auxílio de filtros com uma membrana de 0,45 μm . Esta separação é essencial para se proceder à análise dos elementos químicos solúveis.

3.4.10 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE AZOTO DE KJELDAHL EM SÓLIDOS

O azoto de Kjeldahl é um parâmetro usado na determinação do azoto em materiais sólidos. Numa primeira fase, as amostras (1 g) são colocadas a digerir por aquecimento na presença de catalisador, kjeltab (3,5 g de K_2SO_4 + 0,4 g HgO), e ácido sulfúrico concentrado (10 mL). A digestão é responsável pela redução do azoto orgânico a amoníaco. A solução digerida é diluída com 50 mL de água destilada e antes de se proceder à destilação é adicionado NaOH (\approx 50 mL). A solução é destilada e o destilado é recolhido numa solução de ácido bórico (25 mL) que posteriormente é titulado com

ácido sulfúrico ($\approx 0,02N$) para quantificar a quantidade de amoníaco libertado e que corresponde ao azoto presente na amostra inicial.

3.4.11 DETERMINAÇÃO DOS NITRATOS E NITRITOS DISSOLVIDOS

A quantificação do azoto em líquidos é realizada num analisador denominado de FIAstar 5000 da FOSS, determinando os nitritos e os nitratos de acordo com a norma ISO 13395.

Após a lixiviação, a amostra contendo nitratos e nitritos é misturada com uma solução tampão (cloreto de amónio). Este método permite a redução de nitratos a nitritos através de uma coluna redutora de cádmio incorporada no equipamento. Os nitratos reduzidos pela coluna redutora e os nitritos já existentes, são posteriormente misturados com uma solução ácida de sulfanilamida e NED (N-(1-naftil) etileno-diamina), reagindo e dando origem a compostos azotados, medidos espectrofotometricamente a 540 nm.

3.4.12 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CLORETOS DISSOLVIDOS

O teor de cloretos é determinado de acordo com a norma ASTM D512, pelo que este método aplica-se à medição de iões cloreto em águas naturais, potáveis ou residuais.

O ião cloreto é medido por potenciometria utilizando um electrodo de ião seletivo combinado. Os potenciais são lidos num instrumento denominado de Denver Instrument Model 25 numa escala de milivolts. Em todas as amostras foi adicionado ISA para que fosse possível medir uma diferença de potencial proporcional à concentração do ião cloreto.

3.4.13 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FOSFATOS DISSOLVIDOS

Para determinar o teor de fósforo dissolvido nas amostras líquidas, utilizou-se o método ácido ascórbico 4500-P E da Standard Methods.

O ortofosfato é normalmente medido através do método colorimétrico do azul de molibdénio. Este método pressupõe que em meio ácido, o ortofosfato reage com o molibdato de amónio $((NH_4)_6Mo_7O_{24}H_2O)$ e o tartarato de antimónio e potássio $(K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O)$, formando o ácido fosfomolibdico, que é reduzido pelo ácido ascórbico $(C_6H_8O_6)$ originando um complexo azul intenso (Eaton 1999).

As amostras após um repouso de 10 minutos, mas não superior a 30 minutos, são analisadas por absorvância a um comprimento de onda de 880 nm num espectrofotómetro da marca Camspec.

3.4.14 DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS C_A , M_G , N_A , K , F_E E M_N DISSOLVIDOS

A determinação dos elementos é efetuada de acordo com o protocolo 3111 do Standard methods.

O Ca, Mg, Fe e Mn são analisados por absorção atómica. Neste procedimento é medida a intensidade da radiação absorvida pelos átomos, sendo estes excitados por uma chama, com uma mistura de ar/acetileno.

O Na e K são realizados por emissão atómica. A técnica baseia-se em detetar a radiação emitida por um átomo quando ele volta ao seu estado fundamental depois de ter sido excitado.

De forma a facilitar a realização dos padrões, procedeu-se à realização de padrões combinados para Ca e Mg, Na e K, Fe e Mn. Todos os padrões e amostras são analisados no aparelho da marca *AAlyst 200 Atomic Absorption Spectrometer*.

De salientar que não foi feita uma análise aos metais pesados devido à baixa concentração destes nos grânulos, comprovados na dissertação “ Valorização material de cinzas resultantes da combustão de biomassa” de Sara Soares.

3.4.15 TESTE RESPIROMÉTRICO- MÉTODO OXITOP

O oxitop é um sistema de medição que mede o consumo de oxigénio através do registo e armazenamento dos valores de pressão negativa que se gera no “headspace” de frascos fechados contendo uma amostra homogeneizada.

O princípio do método baseia-se na carência bioquímica de oxigénio (CBO_5) que resulta da quantidade de oxigénio que é consumida durante a oxidação biológica aeróbia da matéria orgânica ou inorgânica, contida na amostra durante um período de 5 dias, em condições de humidade (50%) e temperatura (30°C) bem definidas, num ambiente escuro. O CO_2 que é libertado é absorvido em pellets de NaOH que se colocam na parte interior da tampa dos frascos.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No presente capítulo apresentam-se os resultados do trabalho realizado, de acordo com a metodologia apresentada no terceiro capítulo, organizados em dois subcapítulos, primeiramente os resultados relativos aos grânulos de cinza expostos às condições meteorológicas, nomeadamente à presença de chuva e em seguida, os resultados relativos à formação de novos grânulos compostos por cinzas volantes e lamas biológicas.

4.1 GRÂNULOS DE CINZA EXPOSTOS ÀS CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS

A experiência de incidência da água da chuva sobre os grânulos de cinza pretende simular o mesmo fenómeno na natureza, e o efeito da aplicação no solo de grânulos com um tempo de endurecimento de nove meses. A água da chuva após incidir nos grânulos é mantida no interior de frascos de plástico para posterior análise, sendo esta água designada de percolante. Neste subcapítulo são apresentados os valores de pH e da condutividade presentes na água de percolação durante o período de estudo. São também expostos os resultados da variação de massa dos grânulos, a fração de sólidos arrastados e a fração de elementos solubilizados contabilizados e não contabilizados. Os elementos químicos solúveis presentes na água de percolação foram comparados com os resultados obtidos por espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) e com a lixiviação aquosa realizada aos grânulos três meses após a sua formação³.

Os grânulos de cinza expostos às condições meteorológicas foram acompanhados com brancos, onde a água da chuva incide sobre funis vazios, sem qualquer amostra. O branco é o controlo da experiência, mas também serve como um pluviómetro, de forma a poder ser calculada a intensidade diária da precipitação. Na tabela 16, apresenta-se, para cada período de tempo, a intensidade da precipitação diária nos respetivos períodos.

³ Os dados de espectrometria de Fluorescência de Raios-X e de lixiviação três meses após a formação de grânulos só de cinza, foram retirados da dissertação “Valorização material de cinzas resultantes da combustão de biomassa” de Sara Soares, 2013.

Tabela 16: Intensidade da precipitação diária

Intervalo de tempo (dia)	[0-4]	[4-15]	[15-26]	[26-56]
Quantidade de água (mm)	28,3	31,1	23,8	51,0
Precipitação diária (mm/dia)	7,08	2,83	2,16	1,70

A maior intensidade de precipitação diária é verificada no primeiro período de recolha (0-4) e diminui até ao último período de recolha.

4.1.1 PH E CONDUTIVIDADE

A figura 11 representa os valores do pH e da condutividade de cada amostra de água percolante logo após a sua recolha.

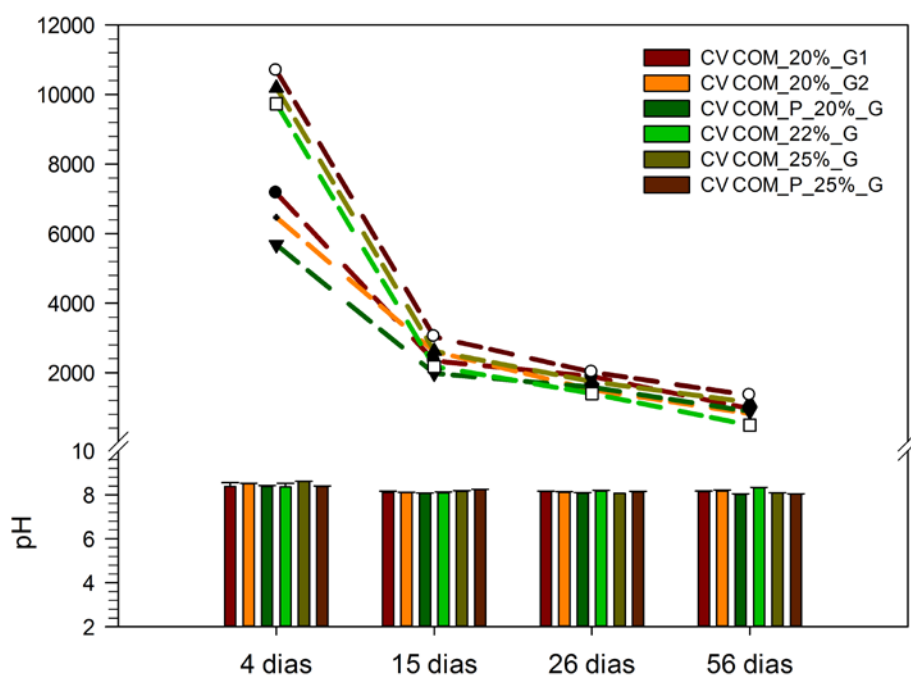


Figura 11: Valores do pH e da condutividade após a recolha da água percolante, nas várias amostras de grânulos de cinza

Como se pode observar na figura acima, os valores do pH mantêm-se idênticos durante os quatro períodos de recolha. A gama de valores situa-se entre 8 e 8,6 pelo que todas as amostras apresentam carácter alcalino. Este facto resulta de concentrações elevadas de cálcio ainda presente nas cinzas dos grânulos, o que as torna extremamente alcalinas, correspondendo a valores altos de pH (Cetin et al. 2013). O pH de todas as amostras quando comparado com o pH da água da chuva (≈ 6) é sempre superior. A

amostra com maior pH é a $CV_{COM_25\%_G}$ na primeira recolha, enquanto o menor valor registado foi a amostra $CV_{COM_P_20\%_G}$ no último período de recolha. Os grânulos à chuva apresentam valores mais pequenos de pH comparativamente aos da lixiviação ao terceiro mês, pois ao terceiro mês os valores de pH encontravam-se entre 9 e 11.

Relativamente aos valores referentes de condutividade, esta diminui ao longo do tempo, sendo que a maior diminuição é da primeira para a segunda recolha. A intensidade de precipitação no primeiro período de recolha pode explicar tal facto (v. tab. 16). Esta diminuição ocorre devido à remoção dos elementos solúveis presentes nas amostras, por ação da água da chuva. A condutividade dos grânulos varia entre $490 \mu\text{S/cm}$ (verificada na última recolha) e $10685 \mu\text{S/cm}$ (verificada na primeira recolha), apresentando valores elevados quando comparados com a água da chuva ($\approx 90 \mu\text{S/cm}$). Na primeira recolha os diferentes grânulos conferem diferente condutividade à água, distinguindo-se o grupo de grânulos que foi produzido com um menor teor de humidade (20 %), formados por cinzas CV_{com_1} , apresentando menor condutividade. Nas recolhas seguintes as diferenças são pouco notórias. O maior valor de condutividade é observado nos grânulos de cinza $CV_{COM_P_25\%_G}$, na primeira recolha e o menor valor nos grânulos $CV_{COM_22\%_G}$, aos 56 dias. Os grânulos expostos à chuva apresentam uma condutividade superior à lixiviação no terceiro mês ($3000 \mu\text{S/cm}$ a $5800 \mu\text{S/cm}$), após efetuada a primeira recolha. No entanto, a partir da segunda recolha e até ao final da experiência, os valores da condutividade relativos ao terceiro mês são superiores.

4.1.2 *FRAÇÃO DE SÓLIDOS ARRASTADOS E FRAÇÃO DE ELEMENTOS SOLUBILIZADOS*

A água da chuva ao percolar os grânulos de cinza atua como um fator que fragmenta, arrasta e/ou dissolve os constituintes presentes nas amostras (grânulos). Na figura 12 é possível observar a forma do grânulo $CV_{COM_20\%_G2}$ antes de estar em contacto com a água da chuva e após o contacto com a água da chuva (final da experiência), sugerindo uma eventual diminuição do tamanho dos grânulos.



Figura 12: CV_{COM_20%_G2} expostos às condições meteorológicas- antes (1); após (2)

Da figura 13 à figura 18 está representada para cada amostra, a massa de grânulo que ficou intacta, a variação de massa, a fração de sólidos arrastados e a fração de elementos solubilizados contabilizados e não contabilizados, no final da experiência, ou seja ao fim de 56 dias de exposição às condições meteorológicas. A fração de elementos solubilizados não contabilizados foi estimada por balanço mássico.

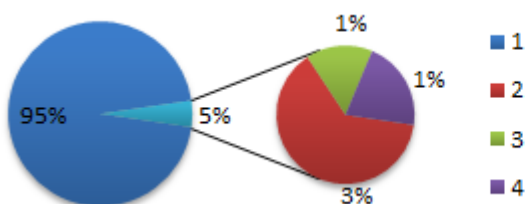


Figura 13: Frações mobilizáveis na amostra CV_{COM_20%_G1}. 1- Massa de grânulo; 2- Fração de sólidos arrastados; 3- Fração de elementos solubilizados contabilizados; 4- Fração de elementos solubilizados não contabilizados

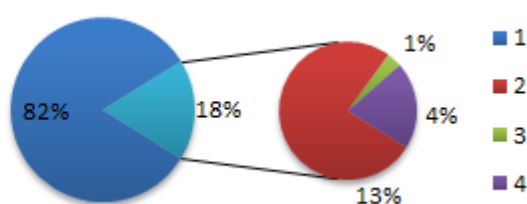


Figura 14: Frações mobilizáveis na amostra CV_{COM_20%_G2}. 1- Massa de grânulo; 2- Fração de sólidos arrastados; 3- Fração de elementos solubilizados contabilizados; 4- Fração de elementos solubilizados não contabilizados

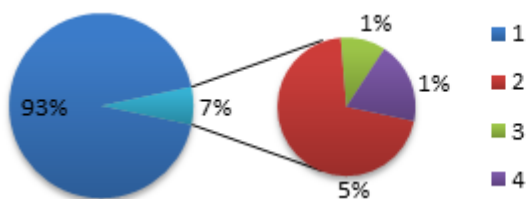


Figura 15: Frações mobilizáveis na amostra CV_{COM_P_20%_G}. 1- Massa de grânulo; 2- Fração de sólidos arrastados; 3- Fração de elementos solubilizados contabilizados; 4- Fração de elementos solubilizados não contabilizados

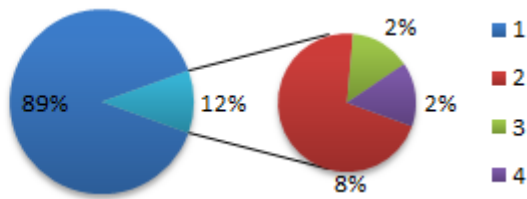


Figura 16: Frações mobilizáveis na amostra CV_{COM_22%_G}. 1- Massa de grânulo; 2- Fração de sólidos arrastados; 3- Fração de elementos solubilizados contabilizados; 4- Fração de elementos solubilizados não contabilizados

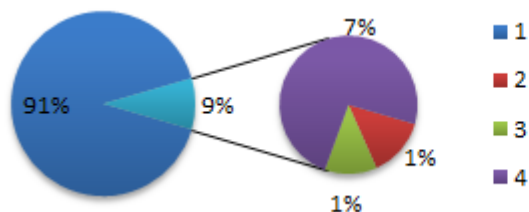


Figura 17: Frações mobilizáveis na amostra CV_{COM_25%_G}. 1- Massa de grânulo; 2- Fração de sólidos arrastados; 3- Fração de elementos solubilizados contabilizados; 4- Fração de elementos solubilizados não contabilizados

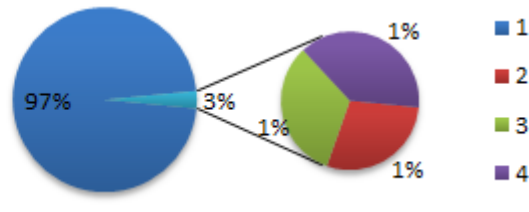


Figura 18: Frações mobilizáveis na amostra CV_{COM_P_25%_G}. 1- Massa de grânulo; 2- Fração de sólidos arrastados; 3- Fração de elementos solubilizados contabilizados; 4- Fração de elementos solubilizados não contabilizados

Os resultados mostram que, mais de 80% da massa de todos os grânulos ficou intacta. Os grânulos de cinza que permaneceram praticamente iguais foram os CV_{COM_P_25%_G} (97%). Os grânulos com maior percentagem de variação de massa e, portanto, os que perderam maior fração de massa foram os CV_{COM_20%_G2} (18%). A forma irregular da incidência da precipitação sobre as amostras, assim como rajadas de vento mais fortes podem forjar uma maior ou menor perda de massa, impossíveis de controlar sob do ponto de vista laboratorial. Em todas as amostras, à exceção de CV_{COM_25%_G} e CV_{COM_P_25%_G}, a fração de sólidos arrastados foi sempre superior à fração de elementos solubilizados contabilizados e não contabilizados. A maior fração de sólidos arrastados está presente na amostra CV_{COM_20%_G2} (13%) e a menor fração encontra-se em CV_{COM_25%_G} (1%). A fração de elementos solubilizados contabilizados foi idêntica para todas as amostras, havendo uma maior fração em CV_{COM_22%_G} (2%). A fração de elementos solubilizados não contabilizados foi maior nos grânulos CV_{COM_25%_G} (7%) e menor nas amostras CV_{COM_20%_G1}, CV_{COM_P_20%_G} e CV_{COM_P_25%_G} (1%). A fração elevada de elementos solúveis não contabilizados pode ser explicada pela presença de elementos maioritários que não foram analisados tais como o Al, o S e o Ti assim como os metais pesados Zn, Cr, Cu, Ni, Co e Cd. Apesar de as cinzas serem constituídas por uma grande quantidade de Si, este não se encontra na fração solúvel pois não é solúvel em água. Considerando a fração total contabilizada de todas as amostras, ou seja, a fração de sólidos arrastados mais a fração de elementos contabilizados pode-se verificar que CV_{COM_P_20%_G} (85%) > CV_{COM_22%_G} (83%) > CV_{COM_20%_G1} (80%) > CV_{COM_20%_G2} (77%) > CV_{COM_P_25%_G} > CV_{COM_25%_G} (22%).

A figura 19 mostra a diferente constituição da fração de sólidos arrastados de diferentes amostras.

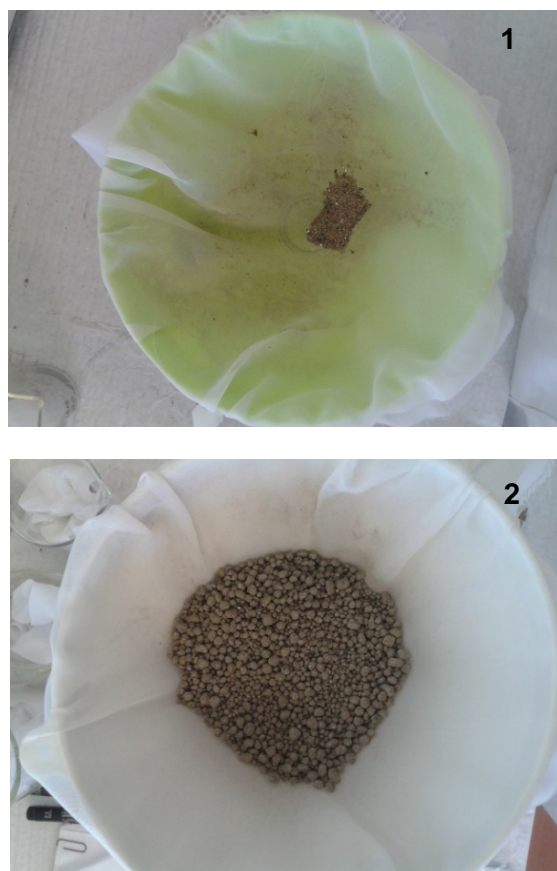


Figura 19: Diferente constituição da massa retida no filtro, CV_{COM_25%_G} (1) e CV_{COM_22%_G} (2)

4.1.3 *ELEMENTOS QUÍMICOS SOLÚVEIS PRESENTES NA ÁGUA PERCOLANTE*

Após a recolha da água percolante, os elementos químicos solúveis foram quantificados. Analisaram-se os elementos que se encontram em maior quantidade nas cinzas, como o Cl⁻, Ca, Mg, Na, K, Fe e P e o Mn, apresentando-se os resultados na figura 20 que diz respeito a todas as amostras dos grânulos de cinza.

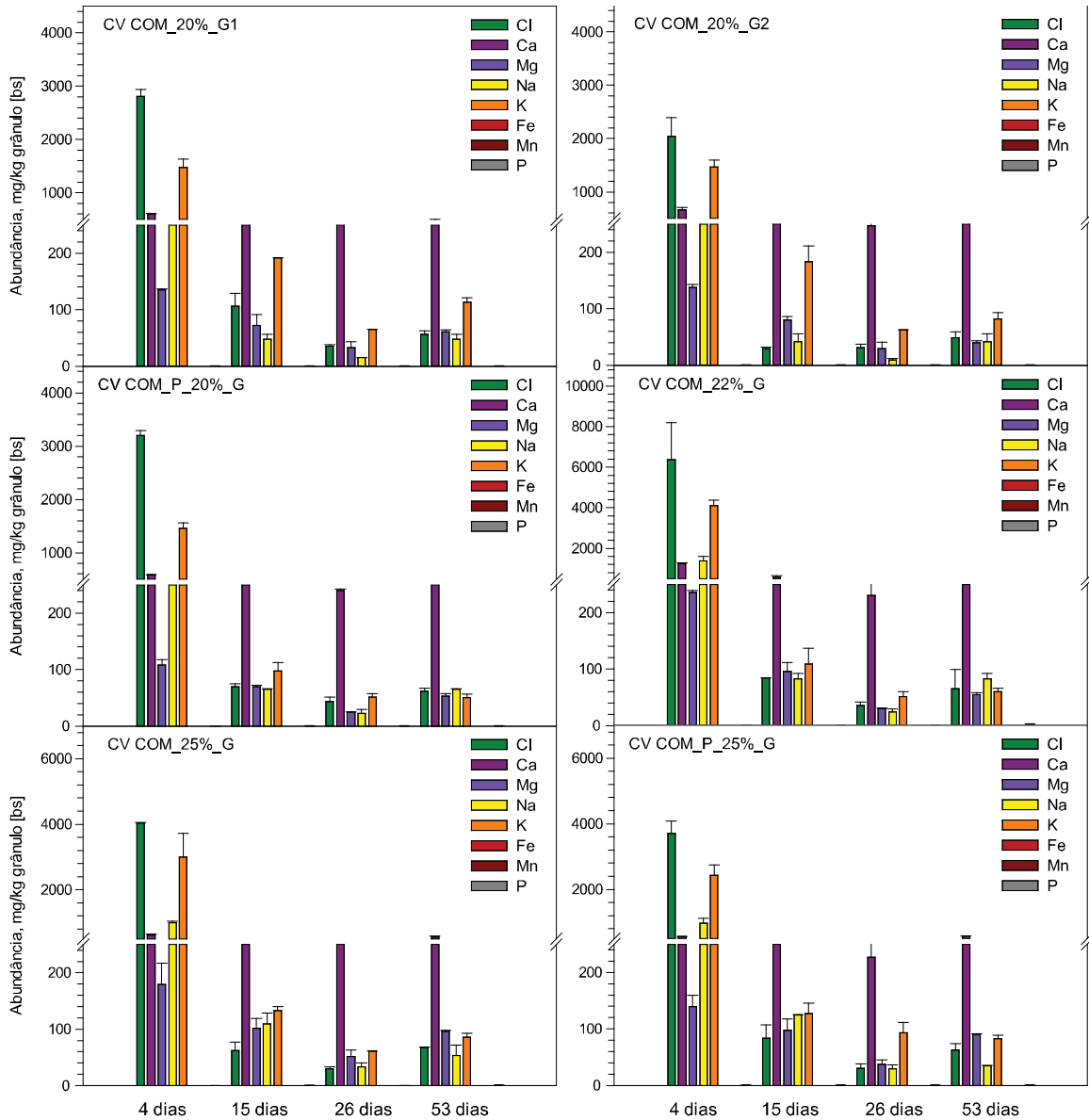


Figura 20: Fração mássica dissolvida dos elementos por unidade de massa de grânulo seco, nas amostras de grânulos de cinza. Fe, Mn e P estão abaixo do LD na maioria das amostras. (LD Fe= 1,5 mg/kg grânulo, bs; LD Mn= 0,5 mg/kg grânulo, bs; LD P= 0,2 mg/kg grânulo, bs)

A análise da água percolante mostrou que foi na primeira recolha que se verificou a maior dissolução dos elementos. Em todas as amostras, os elementos dissolvidos em maior extensão foram o Cl⁻ e o K. A amostra que revelou maior fração dissolvida de Cl⁻ foi a CV_{COM_22%_G} (6372 mg/kg cinza, bs), seguida da CV_{COM_25%_G} (4043 mg/kg cinza, bs) e CV_{COM_P_20%_G} (3199 mg/kg cinza, bs), na primeira recolha. Relativamente ao K, os grânulos de cinza apresentam, praticamente, a mesma fração dissolvida nas amostras formadas com 20% de água (1477 mg/kg cinza, bs, 1466 mg/kg cinza, bs e 1458 mg/kg

cinza, bs, respetivamente), na primeira recolha. A maior fração dissolvida de K é verificada em CV_{COM_22%_G} (4099 mg/kg cinza, bs), na recolha efetuada ao quarto dia. Para as restantes recolhas efetuadas, estes elementos tiveram uma queda abrupta. A razão para este acontecimento surge pelo facto do Cl⁻ e o K serem facilmente removidos pela água, devido à sua elevada solubilidade. A baixa fração dissolvida de Cl⁻ nas três últimas recolhas, em todas as amostras, indica que praticamente todo o cloreto teria sido lixiviado pela água da chuva, anteriormente. No entanto, a presença de cloretos na água percolante, no final da experiência, pode dever-se à concentração relativamente elevada de Cl⁻ na água da chuva e não a Cl⁻ libertado dos grânulos de cinza.

O Ca, a partir da recolha efetuada aos 15 dias, é sempre o elemento que apresenta maior fração dissolvida até o término do estudo, diminuindo em todas as amostras, da primeira para a segunda recolha. No entanto, nas restantes recolhas, o Ca presente na água de percolação foi idêntico. A razão para haver sempre grandes quantidades de cálcio comprova que as cinzas são ricas neste elemento (Steenari et al. 1999). A maior fração dissolvida de Ca é verificada na amostra CV_{COM_22%_G} (1263 mg/kg cinza, bs), na primeira recolha. Inversamente, o menor valor encontra-se na CV_{COM_P_25%_G} (226 mg/kg cinza, bs), na terceira recolha.

Valores referentes ao Mg e Na mostram que a maior fração dissolvida na água de percolação é observada na primeira recolha, na amostra CV_{COM_22%_G} (235 mg/kg cinza, bs e 1371 mg/kg cinza, bs, respetivamente). O menor valor verifica-se aos 26 dias na amostra CV_{COM_P_20%_G} (25 mg/kg cinza, bs) e CV_{COM_20%_G2} (10 mg/kg cinza, bs).

O P, que é um elemento maioritário nas cinzas, apresenta baixa dissolução na água de percolação, sendo que o maior valor pertence à amostra CV_{COM_22%_G} (2,44 mg/kg cinza, bs), na última recolha efetuada, e o menor valor não é perceptível por se encontrar abaixo do nível de deteção. Apesar de se encontrar abaixo do limite de deteção a gama de valores para o P é entre 0,13 e 2,44 mg/kg cinza, bs. A fração dissolvida do P é baixa porque este elemento é pouco móvel, sendo que as perdas por lixiviação de fósforo são pequenas (Kuligowski et al. 2009).

O Fe, que é um elemento maioritário nas cinzas, e Mn não foram detetados em nenhuma das amostras de água de percolação. A razão para o Fe não estar presente nas perdas por lixiviação resulta dos grânulos apresentarem um pH alcalino (v. pág. 60).

De um modo geral, a fração dissolvida de todos os elementos na água de percolação diminui da primeira para as restantes recolhas. Contudo, o P, ainda que de forma suave, aumentou da primeira para a última recolha.

Os grânulos da amostra CV_{COM_22%_G} foram os que sofreram maior remoção dos elementos quantificados, por dissolução na água da chuva percolante.

4.1.4 FRX VS LIXIVIAÇÃO 3º MÊS VS ELEMENTOS DA ÁGUA PERCOLANTE

A composição elementar das cinzas foi obtida por FRX. Esta caracterização possibilita quantificar alguns dos elementos (Cl⁻, Ca, Mg, Na, K e Fe) e a comparação com os resultados da lixiviação aquosa da cinza, ao 3º mês e com os resultados da percolação pela água da chuva. A comparação está patente na figura 21. Nesta subsecção, a fração dos elementos solúveis, resulta da soma dos quatro períodos de recolha.

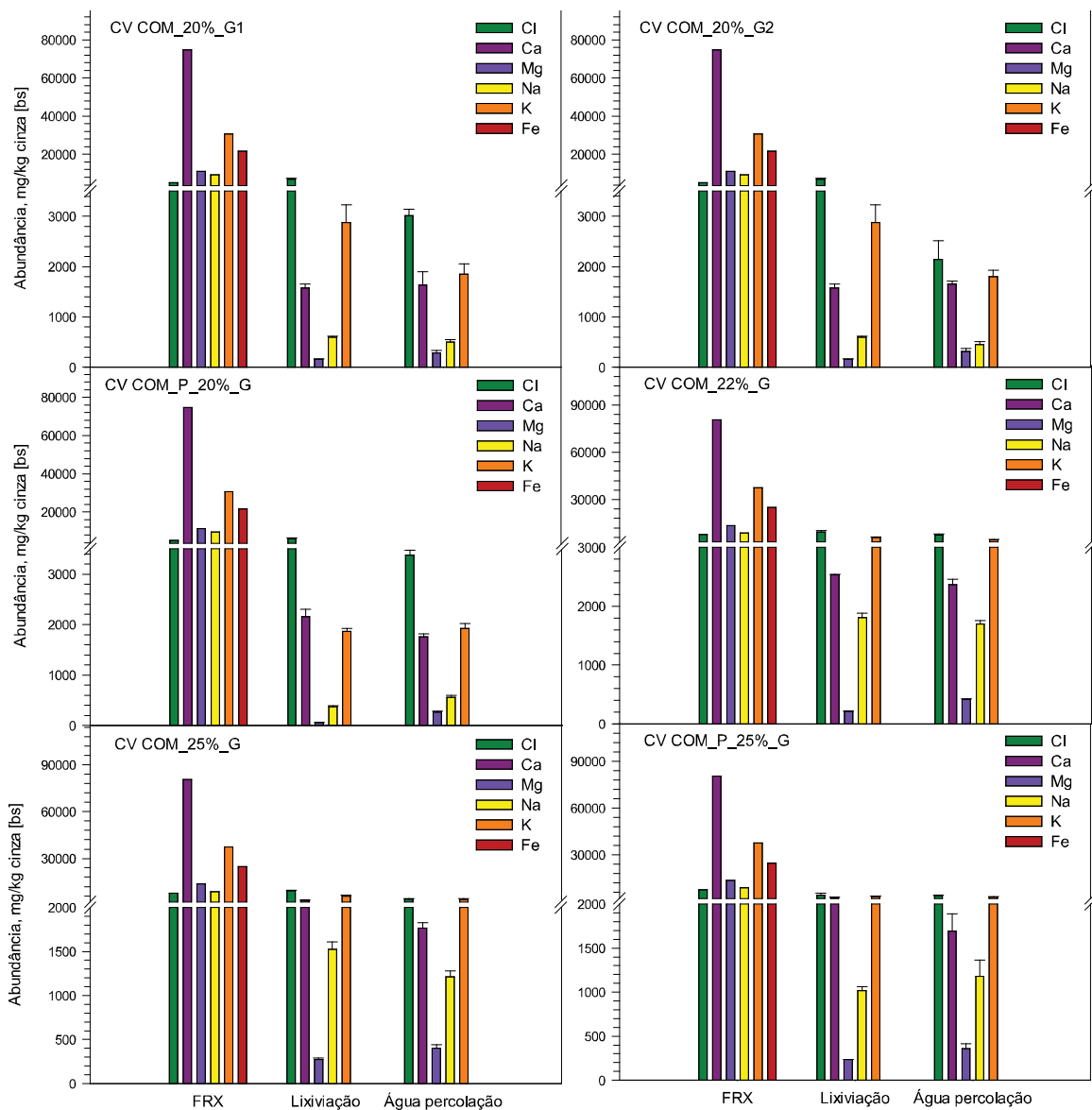


Figura 21: Análise comparativa entre a técnica FRX, lixiviação ao 3º mês de endurecimento e água percolante da chuva (9º mês de endurecimento) nas amostras de grânulos de cinza

A figura 21 indica que na análise FRX os elementos em maior concentração são o Ca, K e Fe. Esta tendência não é observada nem na lixiviação nem na água percolante. Nestas duas “extrações” os elementos mais abundantes, do maior para o menor, são: $Cl^- > K > Ca > Na > Mg > Fe$, para todos os grânulos.

A concentração de todos os elementos por FRX é sempre muito superior às duas “extrações”. No entanto, os grânulos de cinza $CV_{COM_22\%_G}$ apresentam praticamente a mesma concentração de Cl^- na FRX, lixiviação e água percolante (7830 mg/kg cinza, bs, 8454 mg/kg cinza, bs e 7640 mg/kg cinza, bs, respetivamente). A elevada solubilidade de Cl^- em água traduz estes valores. O Fe, abundante na análise FRX, não está presente nas fases líquidas.

A comparação entre os eluatos da lixiviação e os eluatos da água percolante mostra que, em geral a concentração dos elementos na água de percolação são inferiores à lixiviação. Este facto pode ser explicado pela carbonatação natural dos grânulos entre o dia que foi feita a lixiviação e o dia em que os grânulos foram colocados à chuva. A única exceção é o Mg, sendo que a concentração na água de percolação é superior à concentração na lixiviação, em todas as amostras. Por fim, pode-se verificar que os elementos em maior concentração nas lixiviações são os elementos em maior concentração nos eluatos da água percolante.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E BIOLÓGICA DOS GRÂNULOS

Os grânulos de cinza e lama, após a sua formação foram colocados em tabuleiros e dispostos às condições atmosféricas de laboratório. As condições de temperatura e de humidade relativa foram monitorizadas durante a caracterização dos grânulos (Figura 22).

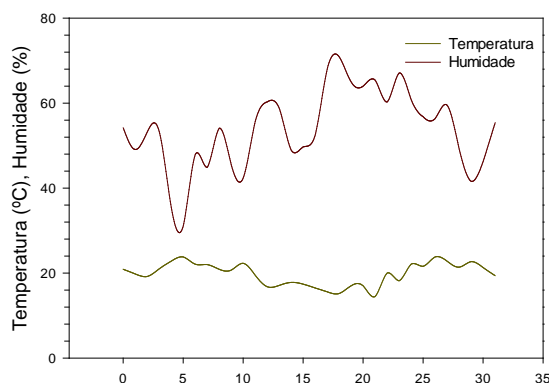


Figura 22: Evolução da temperatura e da humidade relativa ambiente do laboratório durante o período de estudo (dias)

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DAS AMOSTRAS CINZA E LAMA

Na tabela 17 estão indicados os resultados relativos ao teor de humidade, teor de sólidos voláteis, pH e a concentração de azoto kjeldhal para as lamas e cinzas.

Tabela 17: Teor de humidade, voláteis, pH e N-N_{KJ} das lamas biológicas e das cinzas volantes

Amostra	Teor de Humidade [% _{btq}]	Teor de sólidos voláteis [% _{bs}]	pH	N-N _{KJ} [mg/kg, bs]
Lamas biológicas	75,5	36,5	7,46	15263
Cinza volantes	5,08	1,84	12,1	235

O teor de humidade mais elevado é observado nas lamas biológicas, apresentando um teor de humidade superior relativamente às cinzas. Uma vez que a granulação ocorre através do processo de hidratação, a humidade das lamas pode ser suficiente para formar o grânulo, sem que seja necessário adicionar mais água.

Os voláteis presentes nas lamas são superiores aos da cinza, contudo a percentagem de voláteis nas lamas usadas no presente estudo (36,5%) é relativamente inferior quando comparado com outras lamas biológicas, com a mesma origem (~60%).

O pH das lamas apresenta carácter neutro, enquanto o pH das cinzas é de carácter alcalino. Augusto et al. (2008) também verificaram que as cinzas possuem um elevado pH.

A concentração de azoto orgânico nas cinzas é muito pequena porque o azoto volatiliza durante a combustão. No entanto, as lamas apresentam concentração muito maior deste composto. O azoto existente nas lamas varia de acordo com os vários processos de tratamento a que as lamas foram sujeitas.

A figura 23 representa a distribuição granulométrica realizada por peneiração com diversas malhas de peneiros.

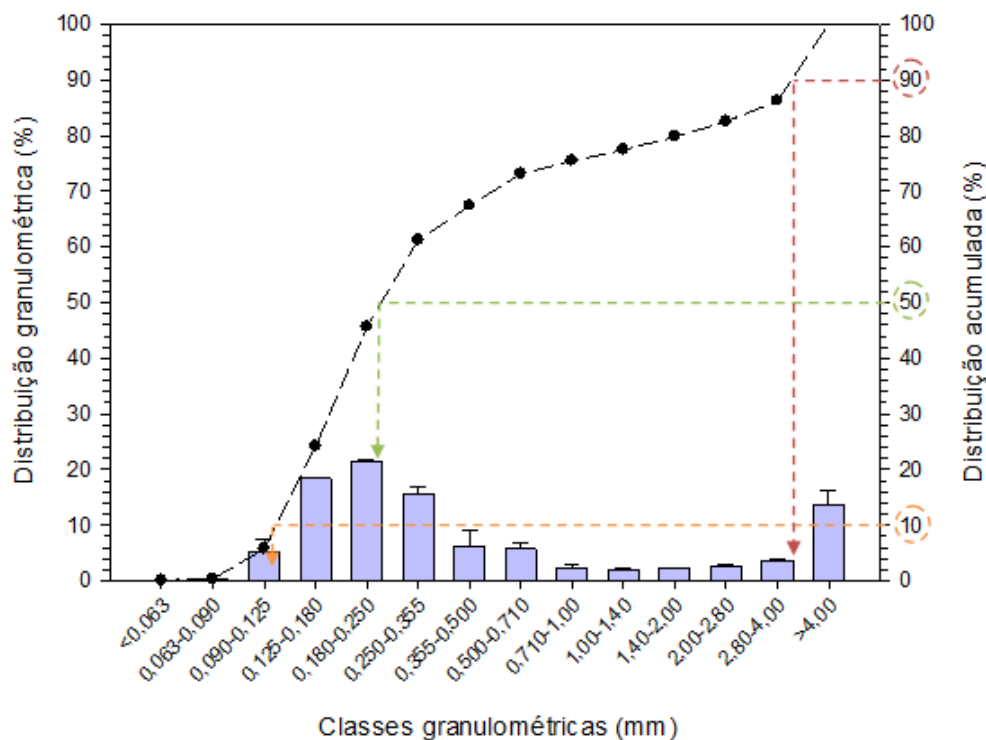


Figura 23: Distribuição granulométrica das cinzas de biomassa

A distribuição da granulometria indica que as cinzas de biomassa são constituídas maioritariamente por partículas no intervalo 0,180-0,250 mm, 21%. Os dois primeiros intervalos de menores dimensões (<0,063 mm e 0,063-0,090) são aquelas que se encontram em menor quantidade com uma percentagem <0,5% da distribuição. As cinzas são compostas por material fino, sendo que 75% das partículas são inferiores a 1mm. Os resultados obtidos estão em concordância com estudos realizados por Dahl et al. (2010), visto que verificou que as partículas que constituem a biomassa são inferiores a 1mm. Cinzas com diâmetro >4mm, formadas por aglomerados de partículas finas, corresponde a 14% da distribuição granulométrica.

A partir da distribuição cumulativa, é possível determinar a mediana da distribuição, d10, d50 e d90, que caracteriza o material. A d10, d50 e d90 das cinzas encontram-se no intervalo 0,090-0,125mm, 0,180-0,250 mm e 2,80-4,00 mm, respetivamente. Kieling (2009) efetuou uma caracterização granulométrica e verificou que d10, d50 e d90 das cinzas volantes correspondem a 0,0274 mm, 0,260 mm e 0,720 mm, respetivamente.

4.2.2 VARIAÇÃO DA HUMIDADE, VOLÁTEIS E PH DOS GRÂNULOS

Em todos os grânulos de mistura cinza/lama, foi efetuada uma caracterização periódica, relativamente aos parâmetros de humidade, sólidos voláteis e pH como verificado na

figura 24. Estes parâmetros foram monitorizados semanalmente sendo que no segundo mês de estudo foram controlados de duas em duas semanas.

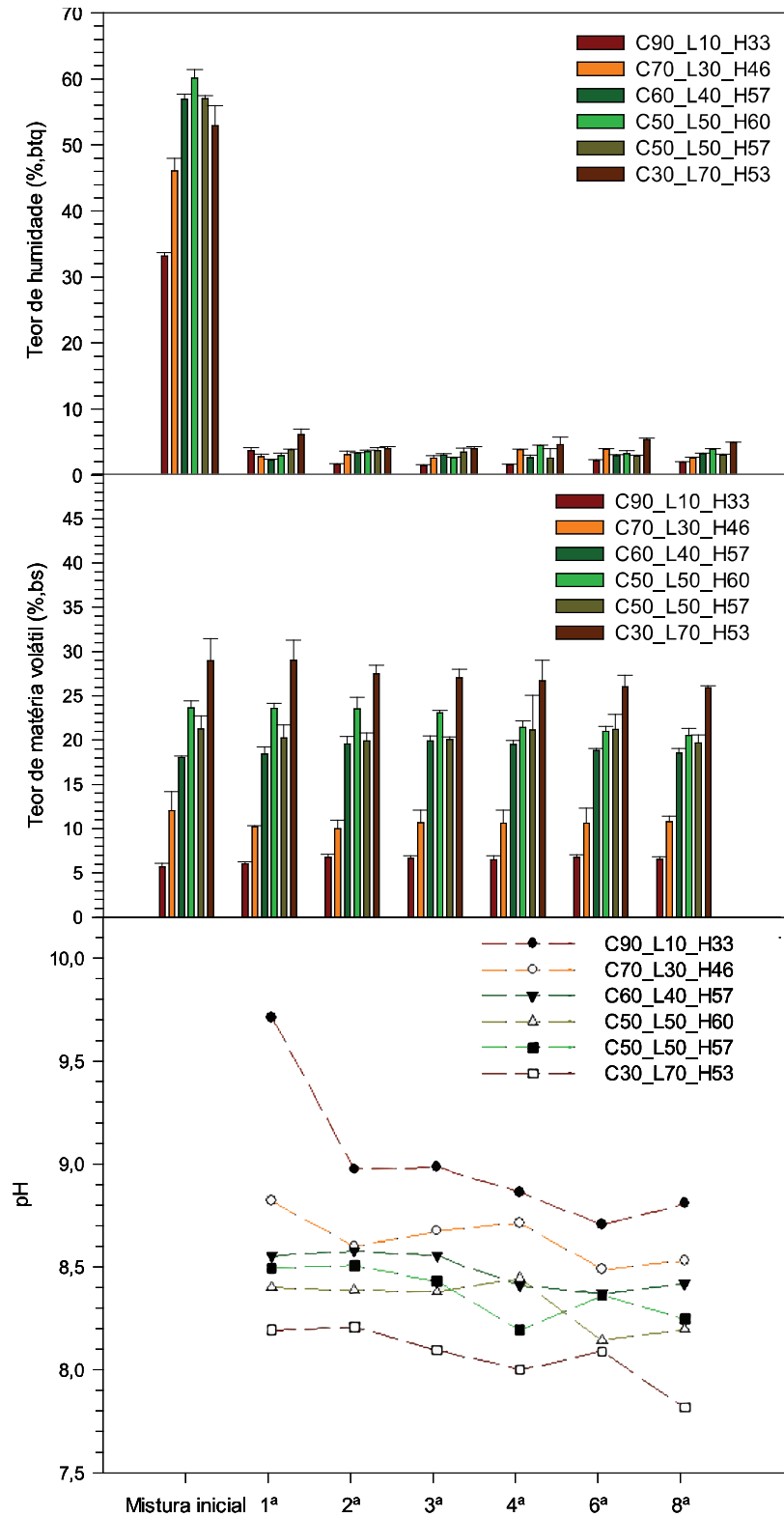


Figura 24: Evolução do teor de humidade, voláteis e pH nos grânulos de mistura cinza/lama no período de tempo (semanas) em que decorreu a experiência

O teor de humidade inicial mostra que os grânulos com maior percentagem de cinza (C₉₀_L₁₀_H₃₃) foram os que se formaram com menor quantidade de água. Ao invés, os grânulos com maior teor de humidade no seu processo de formação são os C₅₀_L₅₀_H₆₀. Estes grânulos têm a curiosidade de serem os únicos que foram formados só com a humidade das lamas, sem qualquer adição extra de água. A primeira semana de análise mostrou um decréscimo acentuado na humidade de todos os grânulos em relação à mistura inicial. Esta diminuição ocorre devido aos grânulos consumirem grande quantidade da água. Nas semanas seguintes o teor de humidade manteve-se praticamente constante. No entanto, da 1^a à 8^a semana a amostra composta com maior percentagem de lamas, C₃₀_L₇₀_H₅₃, teve uma humidade superior às restantes ainda que de forma ligeira. Andrade et al. (2009) indicam que uma humidade inferior a 10%, como as que se verificaram, favorece uma longa conservação e menores perdas do produto durante o período de armazenamento.

A formação de grânulos, realizados por Lindth (2003), compostos por 33% de cinzas e 67% de lamas foram formados com uma humidade entre 50-60%. Este valor quando comparado com os grânulos C₃₀_L₇₀_H₅₃, apresentam um teor de humidade idêntico.

A matéria volátil presente nos grânulos deve-se exclusivamente à presença das lamas, já que as cinzas são um material inorgânico. Assim, os grânulos com maior teor de matéria volátil são os C₃₀_L₇₀_H₅₃ e com menor teor de voláteis são os C₉₀_L₁₀_H₃₃. De acordo com a figura 24, em todas amostras o teor de voláteis diminui ou permanece constante, sendo assim previsível um comportamento de degradação da matéria orgânica. A diminuição de voláteis não é muito significativa porque a humidade também é baixa, inibindo eventual atividade microbológica.

Relativamente ao pH verifica-se que os grânulos que são constituídos maioritariamente por cinza, os C₉₀_L₁₀_H₃₃, são os que apresentam maiores valores de alcalinidade durante todo o processo. A observação do gráfico permite confirmar que quanto maior a percentagem de cinza no grânulo, maior o pH, ou seja: C₉₀_L₁₀_H₃₃ > C₇₀_L₃₀_H₄₆ > C₆₀_L₄₀_H₅₇ > C₅₀_L₅₀_H₆₀ e C₅₀_L₅₀_H₆₀ > C₃₀_L₇₀_H₅₃. Para os grânulos C₉₀_L₁₀_H₃₃ verificou-se a variação mais significativa do pH, descendo cerca de uma unidade, na 1^a semana.

Através da figura 25 pode-se verificar os grânulos no dia da formação (1) e o aspeto com que ficaram após o período de um mês (2).



Figura 25: Grânulos C₆₀_L₄₀_H₅₇ no início do processo de formação (1) e passado um mês (2)

4.2.3 VARIAÇÃO DA DENSIDADE A GRANEL, REAL E APARENTE DOS GRÂNULOS

Os dados referentes à figura 26 dizem respeito à densidade a granel e real dos grânulos cinza/lama. A caracterização da densidade tem interesse pois os grânulos mais densos permitem um melhor espalhamento nos solos além de que o transporte requer um menor consumo de combustível, o que reduz os custos.

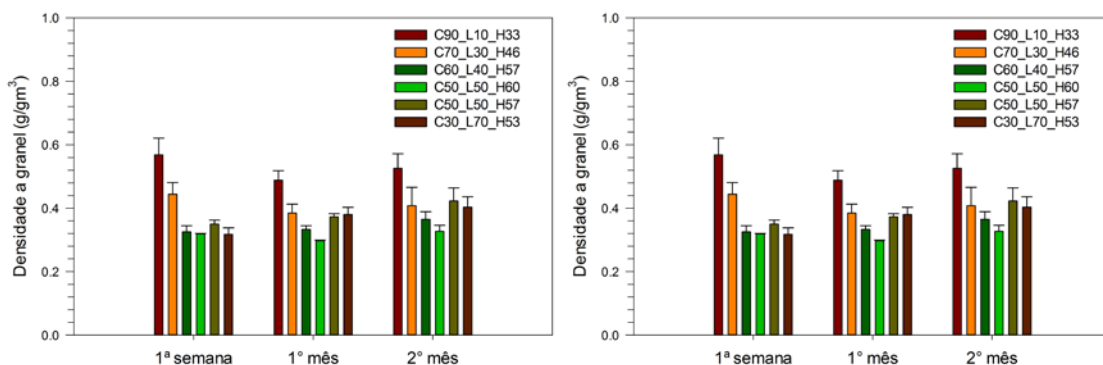


Figura 26: Densidade a granel e real nos grânulos de mistura cinza/lama

Através da análise da figura anterior, verifica-se que os grânulos compostos com maior percentagem de cinza (C₉₀_L₁₀_H₃₃) são os que apresentam uma maior densidade a granel. Estes resultados são consistentes uma vez que os materiais de cinza ricos em SiO₂ têm elevada densidade (Bock, 2005). Em todas as amostras não se verifica uma grande variação da densidade da 1ª semana para o 2º mês, devido ao facto dos grânulos apresentarem um teor de humidade muito baixo (v. pág. 71), pelo que a sua estrutura permanece praticamente inalterável. Estudos realizados por Rasmusson et al.

(2013) mostrou que grânulos de cinza apresentavam uma densidade a granel de 1 g/cm³. Comparando os grânulos produzidos com os estudos realizados verifica-se que os valores da densidade a granel encontram-se abaixo dos estudos realizados. Bock (2005) indica também que a densidade dos grânulos é superior à densidade dos fertilizantes comerciais atuais.

Relativamente à densidade real, todos os grânulos, nos diferentes períodos de tempo, apresentam uma densidade entre 1,7-2,2 g/cm³, pelo que não existe grande variação entre amostras. Ribeiro et al. (2007) aponta que uma massa específica superior a 2 g/cm³ sugere uma boa capacidade de homogeneização e de mistura com outros constituintes. Ao final do 2º mês os grânulos que apresentaram uma densidade real superior a 2 g/cm³ foram C₅₀_L₅₀_H₆₀ e C₅₀_L₅₀_H₅₇.

A densidade aparente foi realizada após um mês da formação dos grânulos. Analogamente aos valores da densidade real, a densidade aparente apresenta valores na 1,9 e 2,1 g/cm³. De acordo com os resultados obtidos, os grânulos C₇₀_L₃₀_H₄₆ são os que apresentam maior densidade.

4.2.4 CARBONATOS, DUREZA E PLASTICIDADE DOS GRÂNULOS

Durante o endurecimento dos grânulos, os óxidos da cinza são convertidos para hidróxidos e carbonatos, que são menos reativos. Estes carbonatos têm uma relação estreita com a dureza pelo que quanto mais carbonatado estiver o grânulo, maior a sua dureza. As figuras 27 e 28 descrevem essa relação, carbonatos e dureza presente nos grânulos.

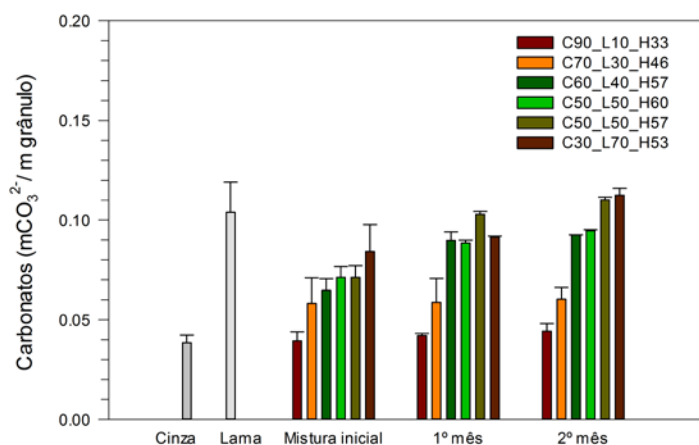


Figura 27: Carbonatos nos grânulos de mistura cinza/lama

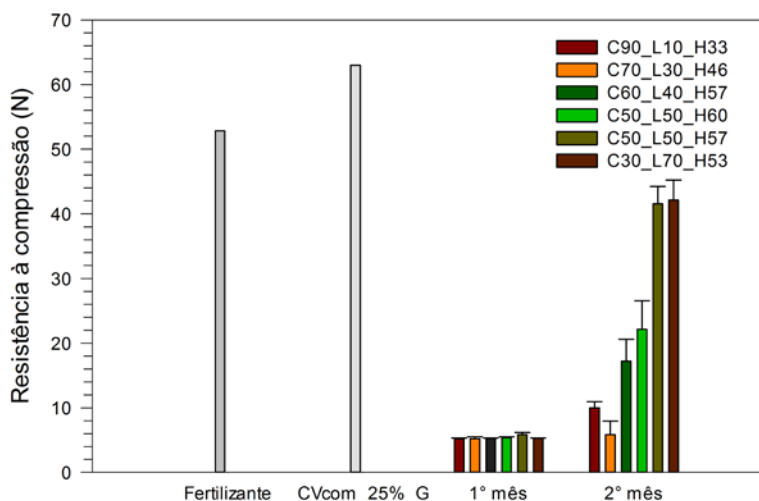


Figura 28: Dureza, representada pela resistência à compressão dos grânulos de mistura cinza/lama e comparação com grânulo só de cinza e fertilizante comercial comum

Através da análise da figura 27, verifica-se que existe maior concentração de carbonatos nas lamas comparativamente às cinzas. A elevada concentração de carbonatos nas lamas deve-se ao facto de no processo de fabrico da pasta serem admitidas várias correntes materiais, nomeadamente no processo de caustificação. As cinzas obtidas a partir do processo de combustão, a 900°C, traduzem apenas os inorgânicos resistentes à decomposição a elevada temperatura, tal como a sílica e óxido de cálcio (Carvalho et al. 2010). Tal como verificado por Ohlsson (2000), os carbonatos aumentaram ao longo do tempo.

No final do 1º mês, os grânulos com mais carbonatos foram os C₅₀L₅₀H₅₇ (0,10 g CO₃²⁻/g grânulo), que correspondem aos grânulos com maior dureza (5,8 N). No 2º mês de análise, os grânulos com mais lama, C₃₀L₇₀H₅₃ passaram a ser os que tinham mais carbonatos (0,11 g CO₃²⁻/g grânulo) e consequentemente foram os que apresentaram os valores mais elevados de dureza (42,1 N). Os grânulos com menos carbonatos são os compostos com maior percentagem de cinza, C₉₀L₁₀H₃₃ e C₇₀L₃₀H₄₆, pelo que apresentam um menor nível de dureza quer no 1º, quer no 2º mês. As lamas parecem influenciar os carbonatos nos grânulos já que quanto maior é a percentagem de lamas nos grânulos, maior é o número de carbonatos.

Comparando a dureza de todos os grânulos com um fertilizante comercial (português) comum e com os grânulos de cinza CV_{COM_25%_G} (figura 28), verifica-se que a dureza é inferior nos novos grânulos. Isto permite verificar que quanto maior for o tempo de endurecimento do material, maior é a sua dureza.

A figura 29 permite relacionar a dureza e a plasticidade dos grânulos. Tal como referido na metodologia, considerou-se a primeira fissura para determinar qual a dureza máxima do grânulo.

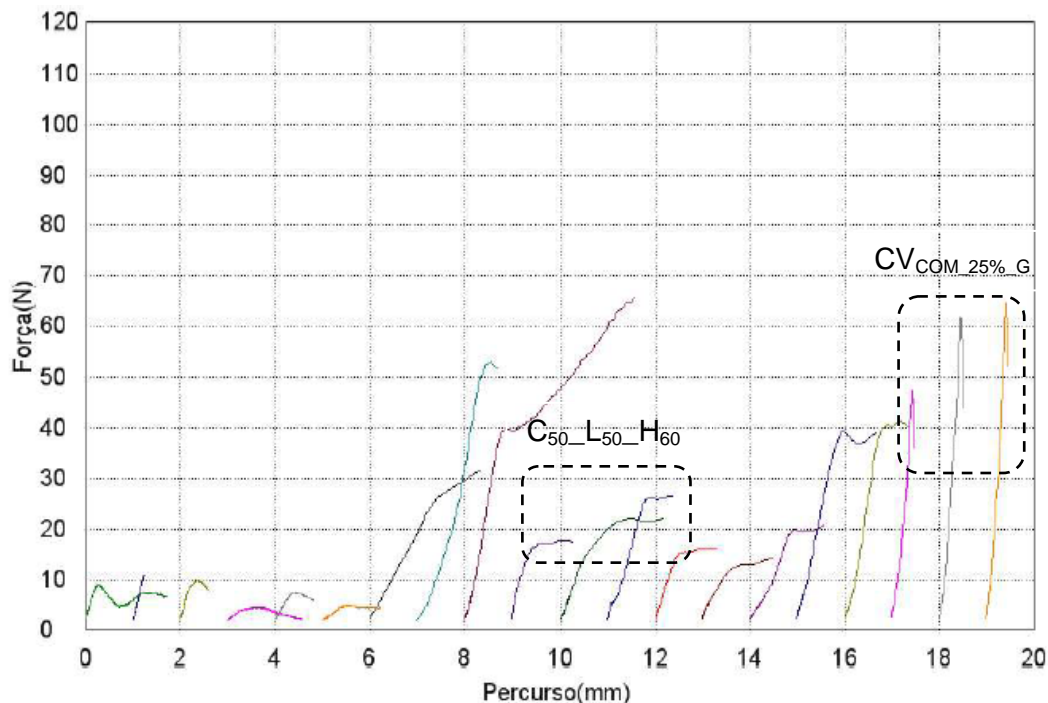


Figura 29: Resistência à compressão e plasticidade dos grânulos

A primeira fissura ocorre quando existe uma quebra da tendência em cada linha apresentada. No entanto, por vezes é difícil detetar a primeira fissura, devido à plasticidade do grânulo. Através da figura acima, verifica-se que para os grânulos $CV_{COM_25\%_G}$, compostos só por cinzas, é bem perceptível a primeira fissura. No entanto, para os grânulos $C_{50_L_{50_H_{60}}$ (50 % cinza e 50% lamas, bs), a primeira fissura é difícil de detetar. Este facto comprova que os grânulos só de cinzas têm uma plasticidade bastante baixa, pelo que a fissura no grânulo é bem mais visível. A plasticidade baixa nas cinzas também foi verificada por Sviklas et al. (2010). A introdução de lamas ao grânulo, torna o grânulo mais plástico e, portanto, torna-se mais complicado identificar qual o primeiro ponto da fissura.

4.2.5 CONCENTRAÇÃO DE AZOTO ORGÂNICO DOS GRÂNULOS

A concentração de azoto orgânico ($N-N_{KJ}$) nos grânulos depende da percentagem da cinza e lama na sua composição. Na tabela 18 encontra-se a concentração do azoto orgânico para os diferentes grânulos.

Tabela 18: Concentração de azoto orgânico na mistura inicial e 2º mês nos grânulos

Grânulos	Mistura inicial [mg/kg grânulo, bs] (estimado)	2º mês [mg/kg grânulo, bs]
C ₉₀ _L ₁₀ _H ₃₃	1334	541
C ₇₀ _L ₃₀ _H ₄₆	3777	2830
C ₆₀ _L ₄₀ _H ₅₇	4998	4426
C ₅₀ _L ₅₀ _H ₆₀	6220	8113
C ₅₀ _L ₅₀ _H ₅₇	6220	7381
C ₃₀ _L ₇₀ _H ₅₃	8663	11680

Os grânulos em estudo contêm quantidades consideráveis de azoto orgânico. No entanto, este azoto não se encontra disponível no solo pelo que terá que ser previamente mineralizado por um conjunto de microrganismos presentes no solo.

A tabela anterior indica que quanto maior for a percentagem de lama no grânulo, maior a concentração de azoto orgânico. Esta tendência é observada quer na mistura inicial, quer no 2º mês.

A comparação entre o azoto orgânico na mistura inicial e no 2º mês, permite verificar que nos grânulos compostos maioritariamente por cinza, C₉₀_L₁₀_H₃₃, C₇₀_L₃₀_H₄₆ e C₆₀_L₄₀_H₅₇, ocorre uma diminuição na concentração de $N-N_{KJ}$. Em contrapartida, nos grânulos compostos com maior percentagem de lamas, C₅₀_L₅₀_H₆₀, C₅₀_L₅₀_H₅₇ e C₃₀_L₇₀_H₅₃, a concentração aumenta, que pode traduzir alguma falta de representatividade da amostra analisada.

4.2.6 LIXIVIAÇÃO AQUOSA

A lixiviação efetuada aos grânulos de cinza/lama permite avaliar a concentração dos elementos químicos solúveis em água bidestilada que em condições naturais podem ser mobilizados para o solo. A partir do eluato, é possível acompanhar algumas variáveis como o pH, condutividade e os elementos químicos solúveis.

4.2.6.1 PH E CONDUTIVIDADE DOS GRÂNULOS

A caracterização do pH e da condutividade dos eluatos permite avaliar de forma indireta a quantidade de sais alcalinos presentes nos grânulos e que são extraídos para a fase líquida. Na figura 30 são apresentados os valores do pH e da condutividade das cinzas, lamas, bem como dos grânulos às lixiviações efetuadas.

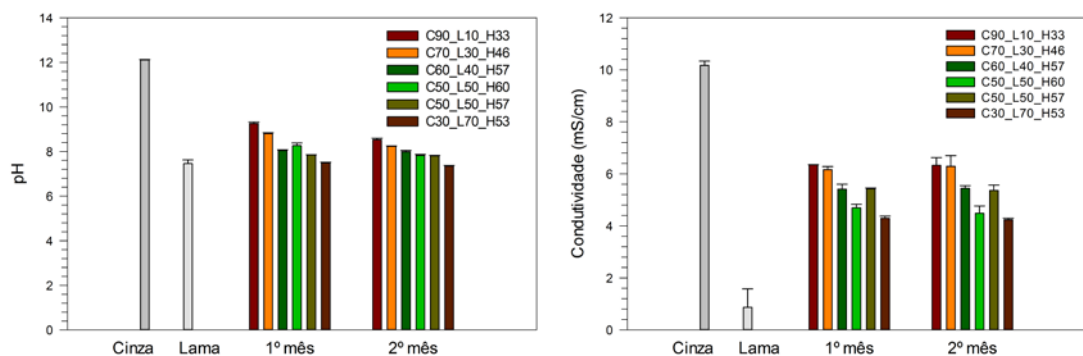


Figura 30: Valores do pH e da condutividade nas soluções de lixiviação aquosa

A comparação entre o pH das cinzas e das lamas permite afirmar que as cinzas apresentam um valor de carácter muito alcalino (12,1) enquanto as lamas demonstram um pH neutro (7,5).

Os grânulos C_{90_L10_H33}, compostos com a maior percentagem de cinzas, são os que apresentam valores mais altos de pH (1º mês – 9,3; 2º mês – 8,5), enquanto os grânulos com maior percentagem de lamas, C_{70_L30_H46}, apresentam o pH mais baixo (1º mês – 7,5; 2º mês – 7,4). Em todas as lixiviações efetuadas houve uma ligeira diminuição dos valores do pH do 1º para o 2º mês para todas as amostras.

Relativamente à condutividade, as cinzas apresentam um valor bastante superior ao das lamas (10,1 mS/cm e 0,9 mS/cm, respetivamente). As duas amostras com maior percentagem de cinza, C_{90_L10_H33} e C_{70_L30_H46}, são as que possuem maiores valores de condutividade. A condutividade dos grânulos sofre uma diminuição pouco significativa da 1ª para a 2ª lixiviação. Esta diminuição da condutividade é expectável devido à formação de carbonatos (v. pág. 74) (Koppejan et al. 2010).

4.2.6.2 ELEMENTOS QUÍMICOS SOLÚVEIS DOS GRÂNULOS

Neste subcapítulo é apresentada da fig. 31 à 36, a concentração dos elementos/compostos químicos dos diferentes grânulos para a respetiva lixiviação.

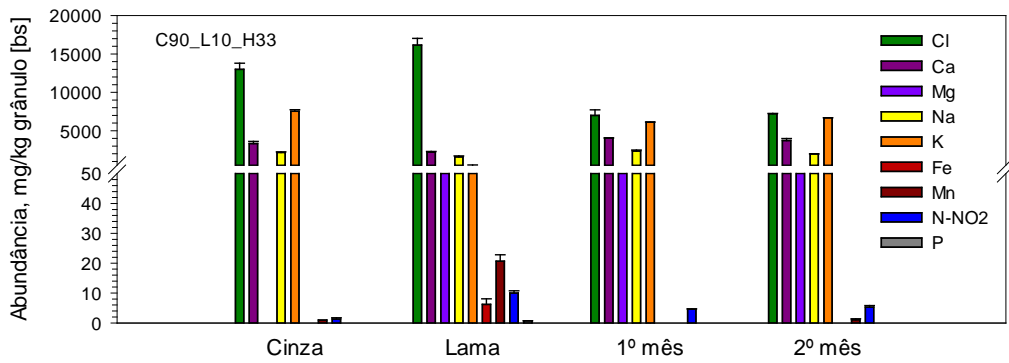


Figura 31: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C₉₀_L₁₀_H₃₃ aquosa. Fe, Mn e P encontram-se abaixo do LD (LD Fe= 6 mg/kg grânulo, bs; LD Mn= 2 mg/kg grânulo, bs; LD P= 1 mg/kg grânulo, bs).

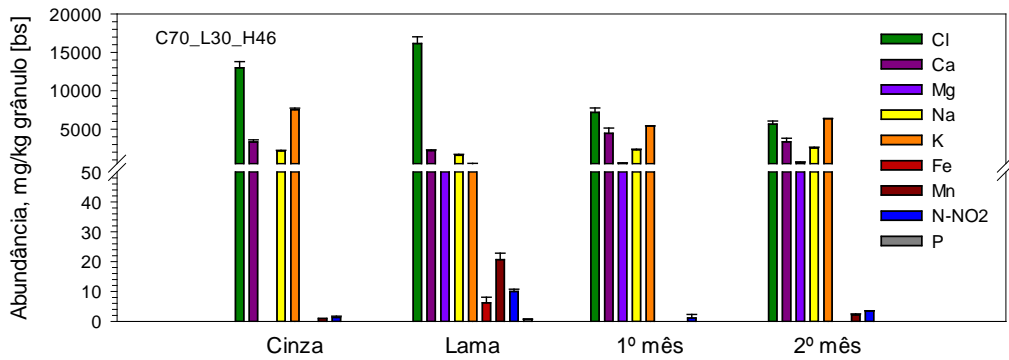


Figura 32: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C₇₀_L₃₀_H₄₆ aquosa. Fe, Mn e P encontram-se abaixo do LD (LD Fe= 6 mg/kg grânulo, bs; LD Mn= 2 mg/kg grânulo, bs; LD P= 1 mg/kg grânulo, bs).

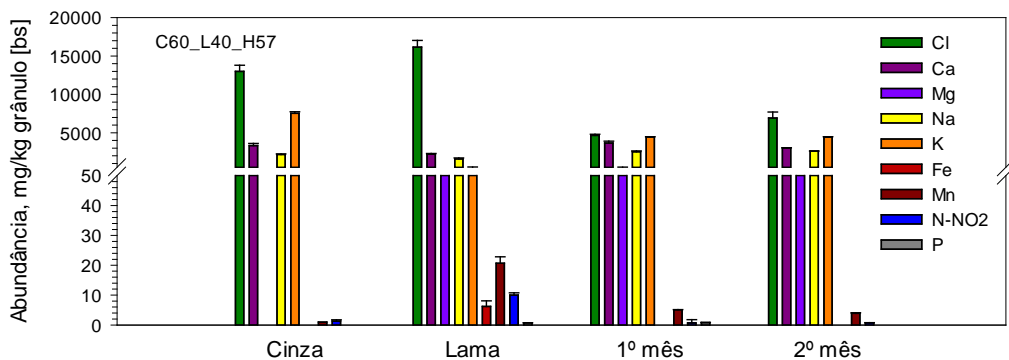


Figura 33: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C₆₀_L₄₀_H₅₇ aquosa. Fe e P encontram-se abaixo do LD (LD Fe= 6 mg/kg grânulo, bs; LD P= 1 mg/kg grânulo, bs).

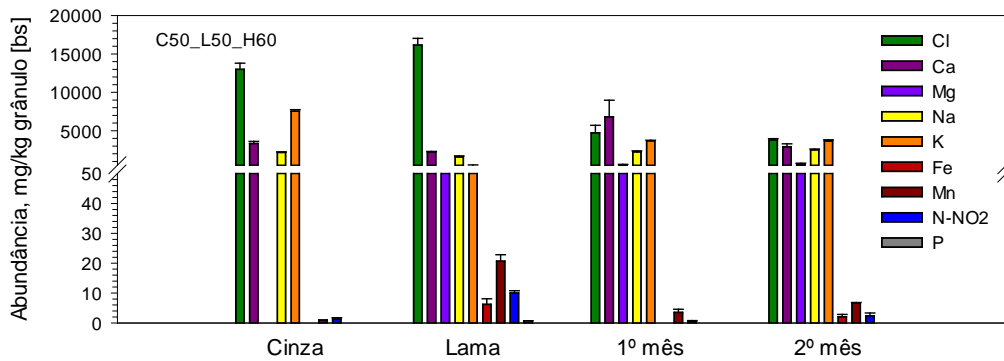


Figura 34: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C₅₀_L₅₀_H₆₀ aquosa. Fe e P encontram-se abaixo do LD (LD Fe= 6 mg/kg grânulo, bs; LD P= 1 mg/kg grânulo, bs).

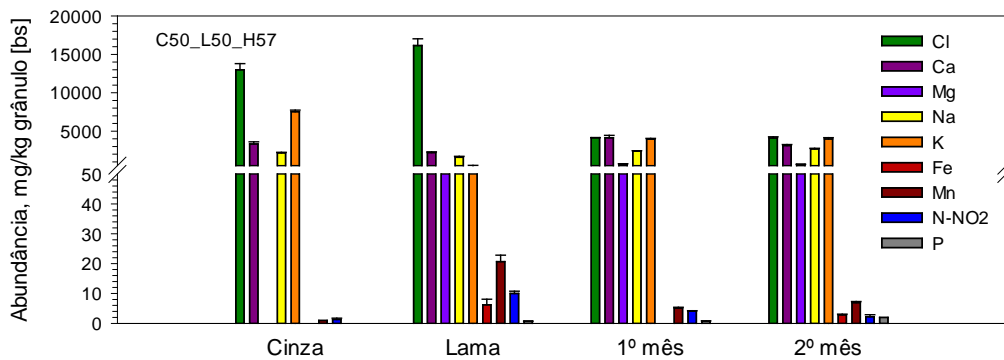


Figura 35: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C₅₀_L₅₀_H₅₇ aquosa. Fe e P encontram-se abaixo do LD (LD Fe= 6 mg/kg grânulo, bs; LD P= 1 mg/kg grânulo, bs).

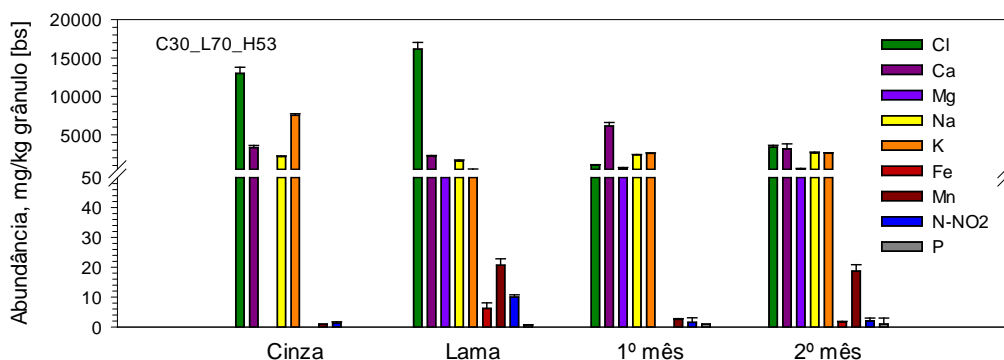


Figura 36: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C₃₀_L₇₀_H₅₃ aquosa. Fe e P encontram-se abaixo do LD (LD Fe= 6 mg/kg grânulo, bs; LD P= 1 mg/kg grânulo, bs).

A análise dos gráficos anteriores permite verificar que o elemento Cl^- é o que se encontra em maior concentração tanto nas cinzas como nas lamas (13006 mg/kg cinza, bs e 16151 mg/kg lamas, bs, respetivamente). Elementos químicos maioritários como K e Ca também são encontrados em grandes concentrações nas cinzas (7538 mg/kg cinza, bs e 3338 mg/kg cinza, bs, respetivamente). As lamas também apresentam grandes concentrações de Ca e Na (2201 mg/kg lamas, bs, 1594 mg/kg lamas, bs, respetivamente).

Os grânulos constituídos maioritariamente por cinzas, $\text{C}_{90_L10_H33}$, $\text{C}_{70_L30_H46}$ e $\text{C}_{60_L40_H57}$, apresentam maiores concentrações de Cl^- e K, enquanto os grânulos compostos com maior percentagem de lamas, $\text{C}_{50_L50_H60}$, $\text{C}_{50_L50_H57}$ e $\text{C}_{30_L70_H53}$ apresentam maiores concentrações de Ca e Cl^- . Em geral, as análises efetuadas aos eluatos no primeiro e segundo mês, mostram que para os grânulos com maior percentagem de cinzas, a abundância dos elementos e compostos do mais concentrado para o menos concentrado é: $\text{Cl}^- > \text{K} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{N-NO}_2^- > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{P}$. Relativamente aos grânulos compostos por mais lamas, os elementos variam da seguinte forma, em ordem decrescente: $\text{Ca} > \text{Cl}^- > \text{K} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Mn} > \text{N-NO}_2^- > \text{Fe} > \text{P}$. O azoto disponível para as plantas, ou seja, o azoto em forma de nitritos (N-NO_2^-), encontra-se com pequenas concentrações em todos os grânulos nas lixiviações.

Os grânulos expostos às condições atmosféricas diminuem a concentração em Ca do 1º para o 2º mês. A diminuição da concentração do cálcio é mais perceptível nas amostras $\text{C}_{50_L50_H60}$, $\text{C}_{50_L50_H57}$ e $\text{C}_{30_L70_H53}$. Os grânulos da figura 34 apresentaram a maior concentração de Ca na primeira lixiviação (6813 mg/kg grânulo, bs) e a menor concentração na segunda lixiviação (2912 mg/kg grânulo, bs).

A concentração elemento químico solúvel Mg aumenta nas amostras constituídas maioritariamente por cinzas ($\text{C}_{90_L10_H33}$, $\text{C}_{70_L30_H46}$ e $\text{C}_{60_L40_H57}$) do 1º para o 2º mês. Ao invés, ocorre uma diminuição da concentração do Mg nos grânulos constituídos por uma maior percentagem de lamas ($\text{C}_{50_L50_H60}$, $\text{C}_{50_L50_H57}$ e $\text{C}_{30_L70_H53}$). A concentração de Mg presente nas cinzas de referência é muito pequena, encontrando-se abaixo do limite de deteção. A mistura cinza/lama parece “libertar” o Mg das cinzas, ou ele provem, principalmente, da lama pois a concentração de Mg na lixiviação dos grânulos é relativamente elevada.

Os elementos Na, K e o composto N-NO_2^- apresentam praticamente os mesmos valores entre a 1ª e a 2ª lixiviação.

Os elementos Fe, Mn e P aumentaram a sua concentração no eluato da 1ª para a 2ª lixiviação. Apesar de na 1ª lixiviação os elementos encontrarem-se na sua maioria abaixo do limite de deteção, verifica-se um aumento gradual para o 2º mês. O maior aumento na concentração para os três elementos ocorreu para os grânulos C₃₀_L₇₀_H₅₃ (figura 36).

4.2.7 LIXIVIAÇÃO ÁCIDO ACÉTICO

A lixiviação com ácido acético simula condições ácidas que favorecem a lixiviação de alguns elementos e compostos (Sisinno, 2003). Esta lixiviação também simula o que acontece às amostras quando em contacto com a água da chuva, visto que o pH da solução lixiviante é idêntico ao pH da água da chuva. O pH ácido é mantido por adição de um ácido fraco, permitindo uma diminuição do pH mais controlada. Uma diminuição brusca poderia destruir a amostra.

4.2.7.1 PH DOS GRÂNULOS

Os eluatos obtidos a partir da lixiviação com ácido acético permitem a caracterização do pH e uma posterior comparação com os valores de elementos lixiviados mencionados para a lixiviação com água bidestilada. Após a lixiviação, verifica-se que o pH apresenta praticamente o mesmo valor em todas as amostras. A razão para tal facto surge porque o método impõe uma correção para o pH entre 4,8-5,2.

A condutividade não foi realizada porque a condutividade aumenta devido ao número de iões em solução. Como foi adicionado ácido acético, esta não traduz a verdadeira condutividade dos grânulos.

4.2.7.2 ELEMENTOS QUÍMICOS SOLÚVEIS DOS GRÂNULOS

Os valores apresentados da figura 37 à 42, dizem respeito à concentração dos elementos/compostos químicos (Cl⁻, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, N-NO₂⁻ e P) dos diferentes grânulos.

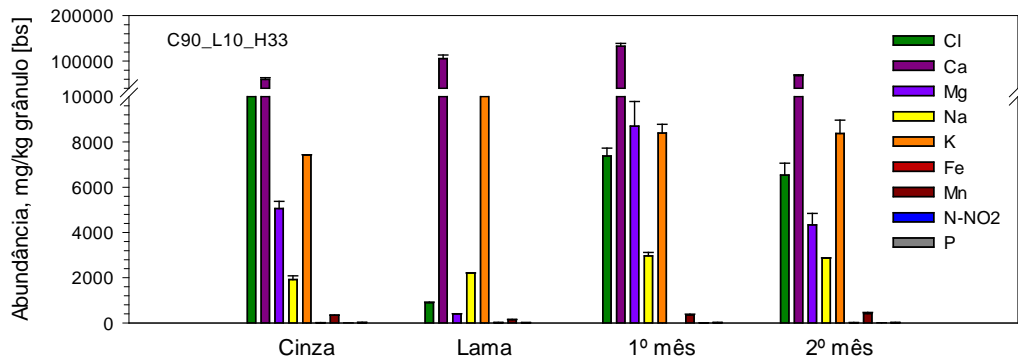


Figura 37: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C₉₀_L₁₀_H₃₃ ácida. Fe e P encontram-se abaixo do LD. (LD Fe= 15 mg/kg grânulo, bs; LD P= 2 mg/kg grânulo, bs).

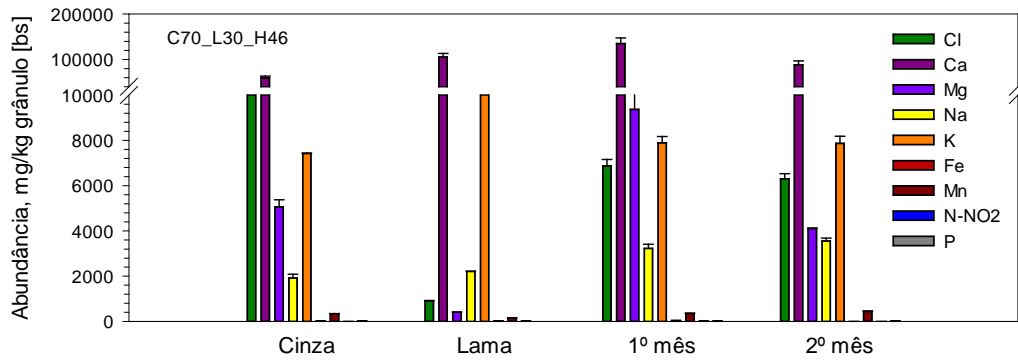


Figura 38: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C₇₀_L₃₀_H₄₆ ácida. Fe e P encontram-se abaixo do LD. (LD Fe= 15 mg/kg grânulo, bs; LD P= 2 mg/kg grânulo, bs).

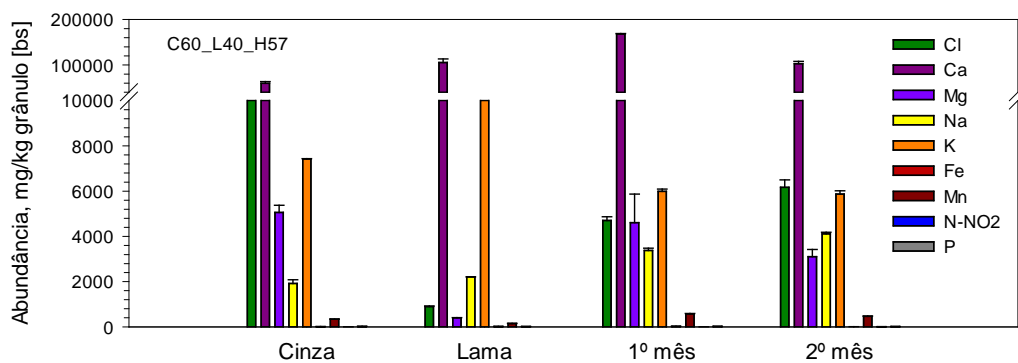


Figura 39: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C₆₀_L₄₀_H₅₇ ácida. Fe e P encontram-se abaixo do LD. (LD Fe= 15 mg/kg grânulo, bs; LD P= 2 mg/kg grânulo, bs).

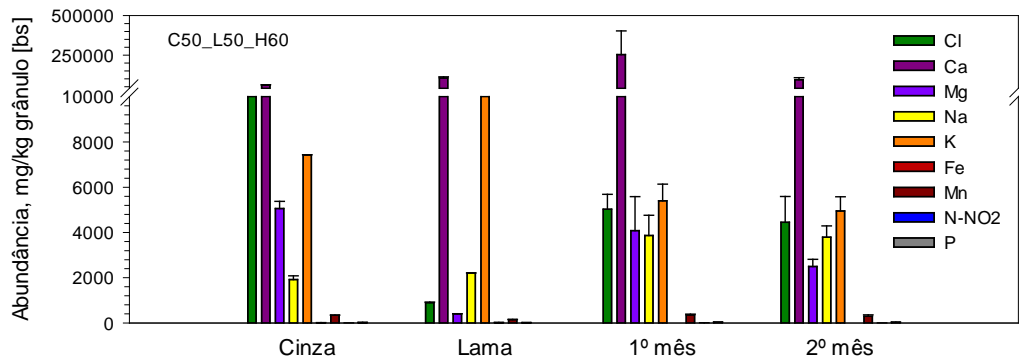


Figura 40: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C₅₀_L₅₀_H₆₀ ácida. Fe e P encontram-se abaixo do LD. (LD Fe= 15 mg/kg grânulo, bs; LD P= 2 mg/kg grânulo, bs).

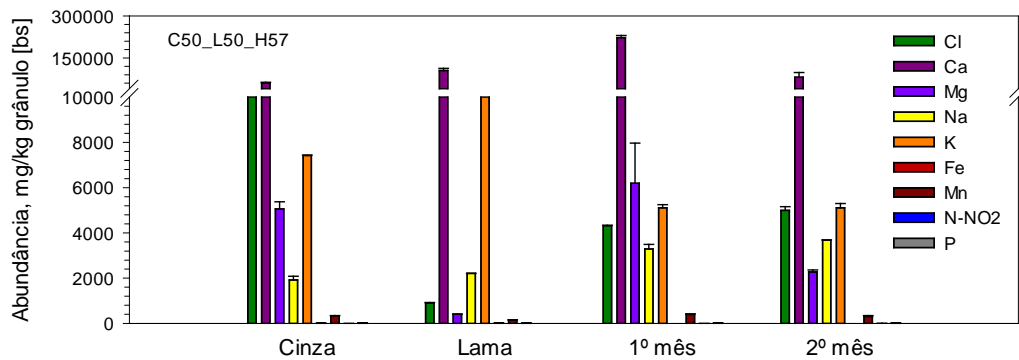


Figura 41: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C₅₀_L₅₀_H₅₇ ácida. Fe e P encontram-se abaixo do LD. (LD Fe= 15 mg/kg grânulo, bs; LD P= 2 mg/kg grânulo, bs).

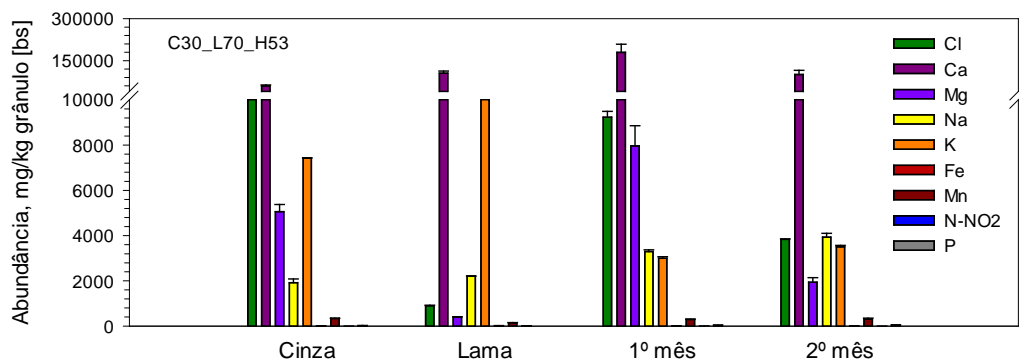


Figura 42: Fração mássica lixiviada do elemento/composto, por unidade de massa de grânulo seco da amostra C₅₀_L₅₀_H₅₇ ácida. Fe e P encontram-se abaixo do LD. (LD Fe= 15 mg/kg grânulo, bs; LD P= 2 mg/kg grânulo, bs).

Os elementos químicos solúveis das cinzas e das lamas lixiviados com ácido mostram que o elemento em maior concentração no eluato é o Ca (59754 mg/kg cinza, bs e 105356 mg/kg lama, bs, respetivamente). As cinzas também apresentam elevadas concentrações de Cl^- e K (29601 mg/kg cinza, bs e 7424 mg/kg cinza, bs, respetivamente). Relativamente às lamas os elementos químicos maioritários K e Na são também encontrados em grandes concentrações (24912 mg/kg lama, bs e 2210 mg/kg lama, bs, respetivamente).

A lixiviação ácida dos grânulos mostrou que o Ca é o elemento em maior abundância quer no 1º ou no 2º mês. A maior concentração de Ca no 2º mês é verificada em $\text{C}_{60_L_{40}_H_{57}}$ (102889 mg/kg grânulo, bs) e a menor concentração em $\text{C}_{90_L_{10}_H_{33}}$ (68115 mg/kg grânulo, bs). Elevadas concentrações mostram que o Ca se dissolve preferencialmente em solução ácida do que em básica. Comparativamente à lixiviação aquosa, a concentração de Ca em ácido é bastante superior (mais 1728%). Tinchana et al. (2012) realizou uma lixiviação com ácido e uma lixiviação com água e verificou a mesma relação. Outros elementos com uma concentração superior na lixiviação ácida são o Mg (mais 265%), Fe (mais 75%), Mn (mais 1515 %) e P (mais 4500%). Em contrapartida, elementos/compostos como Cl^- , K, Na e N-NO_2^- apresentam aproximadamente as mesmas concentrações nas duas lixiviações.

De um modo geral, a concentração dos elementos e dos compostos nos grânulos com maior percentagem de cinza, $\text{C}_{90_L_{10}_H_{33}}$, $\text{C}_{70_L_{30}_H_{46}}$ e $\text{C}_{60_L_{40}_H_{57}}$, obedece à seguinte ordem decrescente: $\text{Ca} > \text{K} > \text{Cl}^- > \text{Mg} > \text{Na} > \text{Mn} > \text{P} > \text{Fe} > \text{N-NO}_2^-$. A concentração dos elementos e compostos nos grânulos formados por mais lama, $\text{C}_{50_L_{50}_H_{60}}$, $\text{C}_{50_L_{50}_H_{57}}$ e $\text{C}_{30_L_{70}_H_{53}}$, varia da seguinte forma: $\text{Ca} > \text{K} > \text{Cl}^- > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Mn} > \text{P} > \text{N-NO}_2^- > \text{Fe}$.

A concentração de Ca, Mg e Fe nos eluatos diminui do 1º para o 2º mês. A maior diminuição da concentração de Ca do 1º para o 2º mês verifica-se na amostra $\text{C}_{50_L_{50}_H_{60}}$ (figura 40). Esta situação também foi verificada aquando da lixiviação aquosa (v. fig. 34).

Os elementos Na, K e N-NO_2^- apresentaram sensivelmente os mesmo valores nos dois meses.

O elemento Mn teve uma concentração superior no 2º mês nos grânulos com mais cinza. No entanto, nos grânulos $\text{C}_{50_L_{50}_H_{60}}$, $\text{C}_{50_L_{50}_H_{57}}$ e $\text{C}_{30_L_{70}_H_{53}}$, a concentração diminui.

No geral, o P foi o único elemento que aumentou a concentração do 1º para o 2º mês, mas em algumas amostras continuou a ser abaixo do limite de detecção.

4.2.8 TESTE DE RESPIROMETRIA

A tabela 19 diz respeito ao oxigênio que é consumido em resultado da respiração metabólica. Os ensaios experimentais realizaram-se em condições de humidade (50%) e temperatura (30°C) bem definidos, durante um período de 5 dias de incubação em ambiente escuro.

Tabela 19: Valores de Carência Bioquímica de oxigênio - CBO₅ (mg O₂ gSV⁻¹h⁻¹)

Parâmetro	C ₉₀ _L ₁₀ _H ₃₃	C ₇₀ _L ₃₀ _H ₄₆	C ₆₀ _L ₄₀ _H ₅₇	C ₅₀ _L ₅₀ _H ₆₀	C ₅₀ _L ₅₀ _H ₅₇	C ₃₀ _L ₇₀ _H ₅₃
pH	8,81	8,53	8,42	8,23	8,25	7,82
CBO ₅	ND	ND	0,08	0,14	0,08	0,22

A realização deste teste permite verificar até que ponto ocorre decomposição dos grânulos. O armazenamento dos grânulos em sacos pode ser um problema, pois se estes adquirirem humidade, podem entrar em decomposição, com a possibilidade da libertação de odores.

Após a avaliação efetuada, é possível inferir que nos grânulos com maior percentagem de cinza (C₉₀_L₁₀_H₃₃ e C₇₀_L₃₀_H₄₆) a atividade microbiológica não é detetável. A lama presente nestes grânulos é estabilizada relativamente à degradação microbiológica, pois valores elevados de pH nos grânulos (ver figura 24) inibem a atividade microbiológica. Assim, nestes casos, a possibilidade de ocorrer decomposição com libertação de odores é reduzida. O CaO ou Ca(OH)₂ das cinzas incrementa os valores do pH no grânulo e, conseqüentemente estabiliza as lamas através de uma reação exotérmica com a água existente nas lamas que inibe os agentes microbiológicos na decomposição das lamas. À medida que os níveis de Ca diminuem, o pH também diminui, pelo que é mais favorável para a atividade microbiana. A presença de uma maior percentagem de lamas no grânulo estimula a atividade microbiana sendo que a amostra C₃₀_L₇₀_H₅₃ é a que tem o maior valor de CBO₅, indicando a possibilidade de decomposição microbiológica, se forem criadas condições propícias de humidade.

No entanto, todos os grânulos encontram-se estabilizados, pois, de acordo com Ferrer et al. (2005), valores inferiores a 1 mg O₂ gSV⁻¹h⁻¹, indicam que o material se encontra estabilizado.

4.3 ANÁLISE DOS GRÂNULOS CINZA/LAMA COMPARATIVAMENTE ÀS NECESSIDADES DAS CULTURAS E CUMPRIMENTOS LEGAIS

Nesta seção é avaliada a possibilidade dos grânulos poderem ser considerados um “adubo CE” de acordo com o teor mínimo de nutrientes referentes na diretiva 1020/2009/CE.

Apresenta-se tabelas com o resumo das características dos grânulos cinza/lama de forma a permitir uma comparação com os valores de referência da análise foliar de algumas culturas, como as arvenses, arbóreas e arbustivas e flores.

Por uma questão de conveniência, para alguns parâmetros, alterou-se as unidades de mg/kg de grânulo, bs para %, bs.

4.3.1 TEOR MÍNIMO DE NUTRIENTES PARA SER CONSIDERADO “ADUBO CE”

De forma a poder considerar os grânulos como um “adubo CE”, estes têm que cumprir o teor mínimo de nutrientes referentes a qualquer uma das tipologias de adubos, de acordo com o regulamento 1020/2009/CE. Na tabela 20, estão referidos alguns tipos de adubos e as respetivas gamas de valores para ser considerado um “adubo CE”.

Tabela 20: Teores mínimos necessários para ser considerado “adubo CE”

“Adubos CE”	Adubos NK	Adubos inorgânicos de nutrientes secundários	Adubos que contêm apenas ferro	Adubos que contêm apenas manganês
	[3-5%N] 4,15%K	[8-18 % Ca] [3-36 % Mg]	[2-12 % Fe]	[5-17 % Mn]
Grânulos cinza/lama				
C ₉₀ _L ₁₀ _H ₃₃	5E-4% N 0,67% K	0,37% Ca 0,04% Mg	ND	ND
C ₇₀ _L ₃₀ _H ₄₆	3E-4% N 0,64% K	0,33% Ca 0,07% Mg	ND	2E-4% Mn
C ₆₀ _L ₄₀ _H ₅₇	1E-4% N 0,44% K	0,30% Ca 0,05% Mg	ND	4E-4% Mn
C ₅₀ _L ₅₀ _H ₆₀	2E-4% N 0,37% K	0,30% Ca 0,07% Mg	2E-4% Fe	7E-4% Mn
C ₅₀ _L ₅₀ _H ₅₇	2E-4% N 0,40% K	0,31% Ca 0,07% Mg	3E-4% Fe	7E-4% Mn
C ₃₀ _L ₇₀ _H ₅₃	2E-4% N 0,26% K	0,32% Ca 0,06% Mg	2E-4% Fe	2E-4% Mn

Através de tabela anterior, pode-se verificar que nenhuma amostra satisfaz o teor mínimo de nutrientes para ser considerado um “adubo CE”. Assim, os grânulos podem ser mais considerados como um corretivo em vez de adubo. Consideram-se corretivos, materiais que se destinam a ser aplicados no solo para melhorar ou conservar as suas características físicas, químicas e biológicas (LQARS, 2005).

Atendendo a que os valores de concentração dos elementos no regulamento são relativos à lixiviação aquosa, a única comparação possível é com a lixiviação aquosa efetuada aos grânulos.

Ainda assim, se fosse possível a comparação entre os “adubos CE” e a lixiviação ácida efetuada aos grânulos, estes também não satisfaziam o teor mínimo de nutrientes considerado.

4.3.2 ELEMENTOS OBTIDOS POR LIXIVIAÇÃO AQUOSA E NECESSIDADES DAS CULTURAS

Apesar de não poder ser considerado como um adubo, os grânulos podem satisfazer a necessidade de algumas culturas como corretivo. A tabela 21 indica a percentagem dos elementos analisados nos grânulos e os valores de referência com base na análise foliar para diferentes culturas.

Tabela 21: Concentração dos elementos por lixiviação aquosa e análise foliar

Grânulos/ Culturas	N	P	K	Ca	Mg	Na	Cl ⁻	Fe	Mn
								[% ,bs]	
C ₉₀ _L ₁₀ _H ₃₃ *	0,05	ND	0,81	0,37	0,04	0,20	0,72	ND	ND
C ₇₀ _L ₃₀ _H ₄₆ *	0,28	ND	0,77	0,33	0,07	0,25	0,57	ND	2
C ₆₀ _L ₄₀ _H ₅₇ *	0,44	ND	0,53	0,30	0,05	0,26	0,69	ND	4
C ₅₀ _L ₅₀ _H ₆₀ *	0,81	ND	0,45	0,30	0,07	0,25	0,38	2	7
C ₅₀ _L ₅₀ _H ₅₇ *	0,74	9E-4	0,48	0,31	0,07	0,27	0,41	3	7
C ₃₀ _L ₇₀ _H ₅₃ *	1,11	2E-4	0,31	0,32	0,06	0,26	0,33	2	2
Culturas arvenses**	[3,0-6,5]	[0,1-1,2]	[1-11,5]	[0,1-4,5]	[0,15-1,20]	<0,03	-	[25-400]	[26-800]
Culturas arbóreas e arbustivas**	[1,6-3,3]	[0,08-0,50]	[0,70-3]	[1-5,5]	[0,25-1,20]	<0,25	<0,3	[45-350]	[20-270]
Flores**	[1,5-5,5]	[0,20-1,00]	[2-6]	[0,1-4,5]	[0,1-1,0]	-	-	[50-300]	[40-300]

*N na forma de N-NO₂⁻ + N-N_{KJ};

** P na forma de P₂O₅, K na forma de K₂O

Para ter informações sobre o estado nutricional da cultura, pode-se recorrer à análise foliar. A análise foliar diz respeito à absorção dos elementos por parte das culturas e

indica as exigências da cultura em termos de nutrientes. Na tabela acima, as percentagens para as culturas encontram-se numa gama de valores, visto que dentro de cada cultura existe várias espécies com diferentes necessidades. Por exemplo, nas culturas arvenses, existe, o arroz, o girassol, o trigo, etc. Assim, importa perceber se os grânulos satisfazem as percentagens exigidas pelas culturas.

O N é o nutriente que frequentemente limita a produção das culturas. A concentração de N nos grânulos compostos por mais lama, os C₃₀_L₇₀_H₅₃, apresenta concentrações idênticas às culturas arbóreas e arbustivas e para as flores.

O P assimilável para as culturas é uma questão complexa porque depende de vários fatores como o pH, temperatura, humidade, atividade microbiana, etc (LQARS, 2005). A concentração de P nos grânulos não satisfaz as necessidades de nenhuma cultura.

O K presente nos solos apresenta elevadas concentrações, uma vez que se encontra na constituição de muitos minerais. Os grânulos compostos maioritariamente por cinza, os C₉₀_L₁₀_H₃₃, apresentam uma concentração adequada à cultura arbórea e arbustiva.

A relação Ca/Mg mais adequada e mais favorável à nutrição das culturas encontra-se na gama 2,6-4,0% (LQARS, 2005). Nos grânulos, esta relação não é verificada, visto que os grânulos apresentam uma relação Ca/Mg muito alta, ou seja, é desfavorável a nutrição da planta em Mg. Ainda assim, valores de Ca satisfazem as culturas arvenses e as flores, enquanto a concentração de Mg nos grânulos satisfaz, ainda que por defeito, as flores.

Relativamente ao Na, os valores encontram-se no limite, de acordo com o valor imposto para as culturas arbóreas e arbustivas.

O Cl⁻ pode resultar num problema, já que todos os grânulos apresentam uma concentração superior àquela limitada pela cultura arbórea e arbustiva. No entanto, os grânulos C₃₀_L₇₀_H₅₃ são os que apresentam a menor concentração deste elemento. Os problemas de Cl⁻ referem-se à toxicidade, manifestando-se primeiro por necroses nas pontas das folhas. Em casos em que a concentração de Cl⁻ no solo é muito elevada (\approx 1%), pode levar à queda prematura das folhas.

Por fim, a concentração de Fe e Mn nos grânulos não satisfazem nenhuma cultura. A baixa concentração destes elementos pode ser resultado do elevado pH dos grânulos.

Em geral, não existe nenhuma amostra de grânulos que satisfaça por completo uma cultura. Assim, os grânulos mais adequados poderão ser os C₃₀_L₇₀_H₅₃, visto que, são os que apresentam maiores concentrações de N e menores concentrações de Cl⁻. Além

disso, são um dos grânulos que apresenta P, ainda que em baixa concentração. Das três culturas analisadas, as culturas arbóreas e arbustivas parecem ser o melhor destino para dar aos grânulos.

4.3.3 ELEMENTOS OBTIDOS POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA E NECESSIDADES DAS CULTURAS

A concentração dos elementos obtidos pela lixiviação ácida pode indicar se estes elementos satisfazem a necessidade de algumas culturas. A lixiviação ácida é de extrema importância uma vez que a extração dos elementos foi realizada a pH 5, sendo que pode ser perfeitamente comparado ao pH da água da chuva que varia entre 5-6. Neste sentido, esta lixiviação pode demonstrar bem os elementos que são extraídos, por ação da chuva, quando os grânulos forem dispostos no solo.

Em todos os casos, a comparação é em toda idêntica à realizada na secção anterior. A tabela 22 indica a concentração de todos os elementos analisados na lixiviação ácida, para os grânulos e posteriores necessidades das culturas.

Tabela 22: Concentração dos elementos por lixiviação ácida e necessidade das culturas

Grânulos/ Culturas	N	P	K	Ca	Mg	Na	Cl ⁻	Fe	Mn
	[%bs]							[mg/kg]	
C ₉₀ _L ₁₀ _H ₃₃ *	0,05	4E-3	1,01	6,81	0,43	0,29	0,65	11	413
C ₇₀ _L ₃₀ _H ₄₆ *	0,28	4E-3	0,95	8,84	0,41	0,36	0,63	5	440
C ₆₀ _L ₄₀ _H ₅₇ *	0,44	4E-3	0,71	10,3	0,31	0,41	0,62	4	466
C ₅₀ _L ₅₀ _H ₆₀ *	0,81	6E-3	0,60	9,49	0,25	0,38	0,45	ND	297
C ₅₀ _L ₅₀ _H ₅₇ *	0,74	6E-3	0,61	8,13	0,23	0,37	0,50	ND	306
C ₃₀ _L ₇₀ _H ₅₃ *	1,11	1E-2	0,42	10,1	0,19	0,39	0,38	7	307
Culturas arvenses**	[3,0-6,5]	[0,1-1,2]	[1-11,5]	[0,1-4,5]	[0,15-1,20]	<0,03	-	[25-400]	[26-800]
Culturas arbóreas e arbustivas**	[1,6-3,3]	[0,08-0,50]	[0,70-3]	[1-5,5]	[0,25-1,20]	<0,25	<0,3	[45-350]	[20-270]
Flores**	[1,5-5,5]	[0,20-1,00]	[2-6]	[0,1-4,5]	[0,1-1,0]	-	-	[50-300]	[40-300]

*N na forma de N-NO₂⁻ + N-N_{KJ};

** P na forma de P₂O₅, K na forma de K₂O

Devido à concentração de N-NO₂⁻ nos lixiviados (aquoso e ácido) ser muito baixa, a concentração de N deve-se praticamente a N-N_{KJ}. Assim, a concentração de N é igual nos dois casos (lixiviação aquosa e ácida) porque o N-N_{KJ} é realizado à amostra sólida e não ao lixiviado, ou seja, é realizado ao grânulo e portanto não existe diferença entre a lixiviação aquosa e ácida. Neste sentido, os grânulos C₃₀_L₇₀_H₅₃ são na mesma os

que apresentam concentrações idênticas às culturas arbóreas e arbustivas e para as flores.

A concentração de P apesar de ser superior à lixiviação aquosa, continua sem satisfazer as necessidades das culturas.

Os grânulos C₉₀_L₁₀_H₃₃ e C₇₀_L₃₀_H₄₆ conseguem atingir concentrações suficientes de K para suprimir as necessidades das culturas arbóreas e arbustivas e das culturas arvenses.

Relativamente à relação Ca/Mg, esta é > 8 e portanto é muito desfavorável a nutrição da planta em Mg (LQARS, 2005). A concentração de Ca nos grânulos é sempre superior à necessidade de todas as culturas, enquanto a concentração de Mg em todos os grânulos, geralmente satisfaz todas as culturas nas condições necessárias.

O Na nos grânulos ultrapassa o limite requerido nas culturas. No entanto, os grânulos C₉₀_L₁₀_H₃₃ são os que melhor cumprem estes requisitos.

De igual modo ao Na, a concentração de Cl⁻ ultrapassa o limite recomendado nas culturas. Deste modo, os grânulos com menor concentração de Cl⁻ são os C₃₀_L₇₀_H₅₃.

A concentração de Fe é escassa em todos os grânulos quando comparado com as necessidades das culturas. Ainda assim, os grânulos C₉₀_L₁₀_H₃₃, são os que apresentam as concentrações mais próximas.

Por último, a concentração de Mn satisfaz as necessidades exigidas das culturas. Para as culturas arvenses, todos os grânulos são adequados. Para as culturas arbóreas e arbustivas, os grânulos C₅₀_L₅₀_H₆₀ são os mais indicados, ainda que por excesso. Para as flores, os grânulos mais indicados são os compostos por mais lama, ou seja, os C₅₀_L₅₀_H₅₇, C₅₀_L₅₀_H₆₀ e C₃₀_L₇₀_H₅₃.

Nesta lixiviação, torna-se difícil selecionar uma amostra de grânulos que se sobressaia em relação aos outros e, portanto, não existe uma melhor amostra possível.

De notar, que nenhum dos grânulos satisfaz uma cultura a cem por cento. Assim, os grânulos de cinza/lama podem ser melhor usados em solos florestais. Para estes solos não existe tantas restrições como para solos agrícolas. Além disso, a quantidade elevada de Ca, principalmente na lixiviação ácida, pode aumentar o pH destes solos, que se caracterizam geralmente por serem muito ácidos.

4.3.4 COMPARAÇÃO GRÂNULOS CINZA/LAMA COM FERTILIZANTE COMUM

Na tabela 23, estão representados os valores de humidade, matéria orgânica, pH e condutividade dos grânulos e de um fertilizante comercial comum.

Tabela 23: Humidade, M.O e pH dos grânulos e de um fertilizante

Grânulos/ Fertilizante	Humidade [%]	M.O [%]	pH	Condutividade [mS/cm]
C ₉₀ _L ₁₀ _H ₃₃	1,93	6,54	8,81	6,33
C ₇₀ _L ₃₀ _H ₄₆	2,60	10,8	8,53	6,29
C ₆₀ _L ₄₀ _H ₅₇	3,27	18,6	8,42	5,45
C ₅₀ _L ₅₀ _H ₆₀	3,97	20,5	8,23	4,48
C ₅₀ _L ₅₀ _H ₅₇	3,03	19,7	8,25	5,36
C ₃₀ _L ₇₀ _H ₅₃	4,90	25,9	7,82	4,23
Fertilizante A	14,7	55,8	8,44	3,29

Os grânulos produzidos foram comparados com fertilizante comum para avaliar as semelhanças. O fertilizante selecionado foi o que apresentou na ficha técnica, parâmetros comparáveis com os grânulos. O fertilizante A é indicado para melhorar o arejamento do solo e a capacidade de retenção da água dos adubos para relvados e hortícolas em estufa.

Os teores de humidade e matéria orgânica variam muito entre grânulos e o fertilizante. Os valores dos grânulos apresentam sempre resultados por defeito. A matéria orgânica nos grânulos poderá ser um fator a ter em conta, visto que a percentagem de matéria orgânica é metade, comparativamente à do fertilizante. Ainda assim, os grânulos C₃₀_L₇₀_H₅₃ são os que apresentam a maior semelhança com o fertilizante.

Relativamente ao pH, verifica-se em alguns grânulos uma analogia com o fertilizante. Citrinos como, laranjeira, toranjeira, tangerineira e limoeiro parecem tolerar melhor o pH mais alcalino (6,0-7,5), comparativamente à aveleira que se desenvolve melhor em pH mais ácido (5,5-6,5) (LQARS, 2005). Para o pH, os grânulos com o valor mais parecido com o fertilizante são os C₆₀_L₄₀_H₅₇.

A condutividade elevada nos grânulos, poderá ser um entrave para a aplicação nos solos. Quando o teor de sais no solo é muito elevado, as plantas têm dificuldade em desenvolver-se e produzir (LQARS, 2005). Ryser et al. (1995), indica que a condutividade entre 1,51-2,50 no solo é considerada uma salinidade moderada. Como os grânulos apresentam uma condutividade bastante superior (entre 2,51-5,00 e >5,00),

de acordo com Ryser et. al (1995), a salinidade é alta ou muito alta. Neste caso, os grânulos poderão ser dispostos sobre culturas pouco sensíveis aos sais, como o tomate, o craveiro e a roseira (LQARS, 2005).

Embora se atribua apenas ao Cl^- e ao Na os problemas de salinidade, é necessário ter em conta todos os sais solúveis, como nitratos, sulfatos, etc (LQARS, 2005).

4.3.5 CUMPRIMENTO DOS LIMITES LEGAIS

A falta de legislação que regulamente a aplicação de cinzas misturadas com lamas em solos torna difícil uma avaliação de eventuais excedências do ponto de vista ambiental. A alternativa seria uma comparação com os valores limite apresentados no decreto-lei relativo à utilização agrícola de lamas (nº 276/2009), contudo, os parâmetros avaliados (e as condições de avaliação) neste estudo não permitem essa análise. Assim, opta-se por recorrer a uma avaliação (meramente indicativa) do ponto de vista da deposição em aterro e relativamente ao parâmetro Cl^- .

Na tabela 24, encontra-se o valor do critério de admissão de resíduos em aterros, para resíduos inertes e resíduos não perigosos, relativo ao parâmetro Cl^- , de acordo com o decreto-lei nº 183/2009.

Tabela 24: Concentração de Cl^- para as duas lixiviações e valores limite

	Cl^- lixiviação aquosa [%,bs]	Cl^- lixiviação ácida [%,bs]	Valor limite para resíduo inerte [%,bs]*	Valor limite para resíduo não perigoso [%,bs]*
Cinzas	1,30	2,96		
Lamas	1,62	0,09		
C ₉₀ _L ₁₀ _H ₃₃	0,72	0,65		
C ₇₀ _L ₃₀ _H ₄₆	0,57	0,63		
C ₆₀ _L ₄₀ _H ₅₇	0,69	0,62	0,08 %	5%
C ₅₀ _L ₅₀ _H ₆₀	0,38	0,45		
C ₅₀ _L ₅₀ _H ₅₇	0,41	0,50		
C ₃₀ _L ₇₀ _H ₅₃	0,33	0,38		

*O valor legislado encontra-se presente em mg/kg de matéria seca e foi convertido para %,bs

As cinzas tal e qual apresentam uma percentagem de Cl^- bastante elevada. A granulação com lamas permite a redução destes valores. Ao analisar os resultados Cl^- dos grânulos com a legislação relativa à deposição em aterros, o DL nº 183/2009, verifica-se que as amostras não podem ser consideradas para aterros de resíduos inertes, mas sim de resíduos não perigosos, devido ao valor elevado de Cl^- .

5 CONCLUSÕES

A dificuldade em encontrar um destino final para os resíduos industriais, é um problema ambiental à escala mundial. Dois desses resíduos industriais são as cinzas de combustão de biomassa e as lamas biológicas provenientes da indústria da pasta para papel. Estes resíduos, sem interesse para o detentor, podem apresentar vantagens de valorização. As cinzas e as lamas podem ser misturadas, pré-tratadas e reutilizadas como corretivo de solos.

A primeira fase do trabalho consistiu em colocar grânulos constituídos só por cinzas às condições meteorológicas. Foram determinados os parâmetros tais como: massa de sólidos arrastados, pH, condutividade e elementos químicos solúveis. A análise destes parâmetros foi dependente da precipitação durante o período de estudo. Nesta fase, pretendeu-se verificar quais os elementos químicos dos grânulos solúveis, através da análise da água percolante e posterior comparação com a lixiviação ao terceiro mês de endurecimento e com o método FRX, aplicado à cinza inicial.

Verificou-se que a integridade física dos grânulos se manteve, tendo-se registado como perda máxima de massa 18 %, nos grânulos produzidos com 20 % de água. Não foi perceptível qualquer relação entre as condições de produção dos diferentes grânulos e a variação de massa.

A análise da água percolante para cada recolha permite apurar que o pH varia entre 8 e 8,6 apresentando um carácter alcalino. A condutividade dos grânulos é mais elevada na primeira recolha e para grânulos produzidos com mais água, diminuindo até à última recolha. A diminuição gradual da condutividade deve-se à extração dos elementos solúveis do grânulo para a fase líquida.

Elevadas concentrações de Cl^- e K são observadas na primeira recolha. Estes elementos são muito solúveis em água e portanto são facilmente percolados. A partir da segunda recolha, devido à escassez de Cl^- e K, o Ca passou a ser o elemento em maior concentração até ao final do período de estudo. A concentração dos elementos presentes na água percolante foi inferior à concentração da lixiviação aquosa realizada ao terceiro mês que por sua vez, foi inferior à concentração pelo método FRX.

Na primeira recolha, são observadas frações de dissolução mais elevadas de Cl^- e K. Estes elementos são muito solúveis em água e portanto são facilmente percolados. A partir da segunda recolha, devido à escassez de Cl^- e K, o Ca passou a ser o elemento

mais solubilizado até ao final do período de estudo. A fração dos elementos solubilizados na água percolante foi inferior à fração solubilizada na lixiviação aquosa realizada ao terceiro mês que por sua vez, foi inferior à concentração pelo método FRX. Concluindo-se que o prolongamento do período de endurecimento de três para nove meses fez diminuir a massa solubilizada da maioria dos elementos.

Na segunda parte do trabalho, foi realizado um pré-tratamento a cinzas volantes e a lamas biológicas que se baseou na formação de novos grânulos. A granulação, por um lado, torna as cinzas menos reativas quando hidratadas (com a água das lamas), por outro, as cinzas estabilizam as lamas devido ao pH elevado. A caracterização dos grânulos cinza/lama foi analisada durante dez semanas de estudo.

Na segunda parte do trabalho, foi realizado um pré-tratamento às cinzas e lamas que se baseou na formação de grânulos mistos. A granulação, por um lado, torna as cinzas menos reativas quando hidratadas (com a água das lamas), por outro, as cinzas estabilizam as lamas devido ao pH elevado. As características dos grânulos cinza/lama foram analisadas durante dois meses de estudo.

Os grânulos compostos com maior percentagem de cinza, C₉₀_L₁₀_H₃₃, são os grânulos que se formaram com menor teor de humidade. Além disso, devido à baixa percentagem de lamas, apresentam o menor teor em voláteis. Relativamente ao pH, é bem perceptível que quanto mais cinza contiver o grânulo, maior é o pH.

Os grânulos C₉₀_L₁₀_H₃₃ são os que apresentam uma maior densidade a granel. A densidade real e a densidade aparente são idênticas para todos os grânulos e tem uma variação entre 1,7 e 2,2 g/cm³.

Os grânulos C₉₀_L₁₀_H₃₃ são os que apresentam uma maior densidade a granel. A densidade real e aparente são idênticas para todos os grânulos e tem uma variação entre 1,7 e 2,2 g/cm³ (significa que a porosidade de cada grânulo é pequena).

A formação de carbonatos é do ponto de vista ambiental bastante importante pois é menos solúvel que os óxidos e reduz a alcalinidade das cinzas. Os grânulos compostos com maior percentagem de lamas, C₃₀_L₇₀_H₅₃, são os que apresentam um maior número de carbonatos ao final do 2º mês. Os carbonatos e a dureza dos grânulos são dois parâmetros indissociáveis, pelo que, quanto mais carbonatados se formarem nos grânulos, maior a sua dureza. Os estudos realizados comprovam tal veracidade pois os grânulos C₃₀_L₇₀_H₅₃ apresentam a maior dureza.

A lixiviação aquosa mostra que todos os grânulos cinza/lama apresentam elevadas frações solúveis de Cl^- , K e Ca. No entanto, no 2º mês existe uma diminuição na concentração do cálcio visto que este elemento forma carbonatos durante o processo de endurecimento, o que torna o Ca menos solúvel.

Na lixiviação em meio ácido, todos os grânulos conduzem a elevados valores de Ca dissolvido. A comparação entre as duas lixiviações permitiu concluir que a solubilização dos elementos Ca, Mg, Fe, Mn e P é favorecida na lixiviação ácida, enquanto que para os elementos/compostos como o Cl^- , K, Na e N-NO_2^- não são perceptíveis diferenças, relativamente ao pH da solução lixiviante.

De acordo com Ferrer et al. (2005), todos os grânulos encontram-se estabilizados porque os valores de CBO_5 são inferiores a $1 \text{ mg O}_2 \text{ gSV}^{-1}\text{h}^{-1}$.

Não foi possível estabelecer uma relação entre a composição dos grânulos de cinza mais lama e a extensão da solubilização, generalizada para todos os elementos.

De acordo com Ferrer et al. (2005), todos os grânulos se encontram estabilizados porque os valores de CBO_5 são inferiores a $1 \text{ mg O}_2 \text{ gSV}^{-1}\text{h}^{-1}$, embora os grânulos com 50 e 70 % de lamas, possam entrar em decomposição num curto espaço de tempo (dias), se humedecerem.

Os grânulos cinza/lama, não satisfazem o teor mínimo de nutrientes para ser considerado um “adubo CE”, podendo ser designado de corretivo.

Como os grânulos cinza/lama não satisfazem uma cultura a cem por cento, podem ser usados em solos florestais, aumentando o pH e servindo para repor nutrientes no solo.

Por fim, o Cl^- dos grânulos foi comparado com a legislação e de acordo com o decreto-lei nº 183/2009, os grânulos podem ser classificados como um resíduo não perigoso.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES

A formação de grânulos apresenta várias vantagens quer do ponto de vista do consumo de água, quer do ponto de vista ambiental. Isto porque, as lamas apresentam uma humidade demasiado elevada para hidratar as cinzas, sendo que o processo de hidratação ocorre sem ter que ser necessário adicionar mais água, reduzindo assim o consumo. Do ponto de vista ambiental porque existe uma libertação gradual dos elementos, reduz a alcalinidade e modera o pH, e reduz as taxas de mobilidade de metais pesados.

Neste sentido, parece necessário a criação de legislação que regule e especifique a aplicação de grânulos no solo, de modo a considerar os valores mínimos para os nutrientes e os valores máximos para os metais pesados.

Uma sugestão para trabalhos futuros é aplicar os grânulos cinza mais lama a perfis de solos, sendo estes sujeitos a ensaios de lixiviação em coluna e posterior caracterização de um conjunto de parâmetros físico-químicos, assim como a análise de elementos e metais pesados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alloway, B. J. Heavy Metals in Soils. 2ª ed. Dordrecht: Springer Science & Business Media, 1995. ISBN: 978-94-007-4469-1.
- Amorós, J. L. (2001). A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte IV: Extração da Peça e Resistência Mecânica a Verde, 6(2), 46–50.
- Andersson, L., Emilsson, S. Regular Recycling of Wood Ash to Prevent waste production RecAsh- A life-Environment demonstration project. Sweden: Janne Begström, 2005. [Consult: 05 mai. 2014]. Disponível em: http://www.energiaskor.se/pdfdokument/aska%20till%20skog%20och%20mark/Karl%20stad%2006-09-26_28.pdf
- Arvidsson, H. (2002). Needle chemistry in young Norway spruce stands after application of crushed wood ash. Plant and Soil, 159–174.
- Augusto, L., Bakker, M. R., & Meredieu, C. (2008). Wood ash applications to temperate forest ecosystems—potential benefits and drawbacks. Plant and Soil, 306(1-2), 181–198.
- Battaglia, A., Calace, N., Nardi, E., Petronio, B. M., & Pietroletti, M. (2003). Paper mill sludge–soil mixture: kinetic and thermodynamic tests of cadmium and lead sorption capability. Microchemical Journal, 75(2), 97–102.
- Bock, B. (2005). Poultry Litter Ash Value for Use in Fertilizers and Feed Supplements. BR Bock Consulting, Inc. Aveiro: [Consult. 13 Mai. 2014]. Disponível em: http://www.brbock.com/RefFiles/Bock_AshValue041805.
- Braum, S. M., Helmke, P. A. (1995). White lupin utilizes soil phosphorus that is unavailable to soybean. Plant and Soil, 95–100.
- Britain, G., Chemistry, I., & Swedish, A. (1997). Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soil, 13(97), 39–50.

- Bruder-Hubscher, V., Lagarde, F., Leroy, M. J. F., Coughanowr, C., & Enguehard, F. (2002). Application of a sequential extraction procedure to study the release of elements from municipal solid waste incineration bottom ash. *Analytica Chimica Acta*, 451(2), 285–295.
- Carvalho, A. G. M., Valle, C. F., Consultoria, L. C., & Sc, F. (2002). A compostagem como processo catalisador para a reutilização dos resíduos de fábrica de celulose. Aveiro: [Consult 24 Jun. de 2014]. Disponível em:http://www.celsofoelkel.com.br/artigos/outros/09_compostagem_VCP.
- Cayuela, M. L., Mondini, C., Insam, H., Sinicco, T., & Franke-Whittle, I. (2009). Plant and animal wastes composting: effects of the N source on process performance. *Bioresource Technology*, 100(12), 3097–106.
- Cernec, F. (2005). Chemical and microbiological stability of waste sludge from paper industry intended for brick production. *Waste Management & Research*, 23(2), 106–112.
- Cetin, B., & Aydilek, A. H. (2013). pH and fly ash type effect on trace metal leaching from embankment soils. *Resources, Conservation and Recycling*, 80, 107–117.
- Chappuis, J. (1999). A new model for a better understanding of the cohesion of hardened hydraulic materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1-3), 223–241.
- Chaudhari, P. K., Majumdar, B., Choudhary, R., Yadav, D. K., & Chand, S. (2010). Treatment of paper and pulp mill effluent by coagulation. *Environmental Technology*, 31(4), 357–363.
- Chindapasirt, P., & Pimraksa, K. (2008). A study of fly ash–lime granule unfired brick. *Powder Technology*, 182(1), 33–41.
- Coelho, S. L. Gestão de Cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa. Universidade de Aveiro, 2010
- Coscione, A. R., de Andrade, J. C., & van Raij, B. (1998). Revisiting titration procedures for the determination of exchangeable acidity and exchangeable aluminum in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29(11-14), 1973–1982.

Cunha, R. C. A., Camargo, O. A., & Kinjo, T. (1996). Eluição de duas fontes de zinco aplicadas em horizonte superficial de um podzólico e de um latossolo. *Revista Brasileira de Ciência Do Solo*, 20(3), 371–378.

Dahl, O., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., & Watkins, G. (2010). Heavy metal concentrations in bottom ash and fly ash fractions from a large-sized (246MW) fluidized bed boiler. *Fuel Processing Technology*, 91(11), 1634–1639.

Davidson C., Urquhart G., Ajmone-Marsan F., Biasioli M., Duarte A.C., Diaz-Barrientos E., Grcman H., Hossack I., Hursthouse A., Madrid L., Rodrigues S., Zupan M. (2006) Fractionation of potentially toxic elements in urban soils from five European cities by means of a harmonised sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*. 1, 565, 63-72.

Decreto-Lei nº 190/2004, de 17 de Agosto. Diário da República nº 193/2004 - I Série. Ministério da Economia.

Decreto-Lei nº 183/2009, de 10 de Agosto. Diário da República nº 153/2009 - I Série. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

Decreto-Lei nº 276/2009, de 2 de Outubro. Diário da República nº 192/2009 - I Série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

Decreto-Lei nº 73/2011, de 17 de Junho. Diário da República nº 116/2011 - I Série. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.

Demeyer, A., Voundi Nkana, J. C., & Verloo, M. G. (2001). Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology*, 77(3), 287–95.

Diretiva nº 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro de 2000, que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água

Diretiva nº 2004/35/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Abril de 2004, relativa à responsabilidade ambiental em termos de prevenção e reparação de danos ambientais

Diretiva nº 2006/12/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 5 de Abril de 2006, relativa aos resíduos.

Diretiva COM (2006) 232 do Parlamento Europeu e do Conselho, que estabelece um quadro para a protecção do solo e altera a Directiva 2004/35/CE. Proposta

Diretiva nº 1020/2009/CE da Comissão, de 28 de Outubro de 2009, que altera o Regulamento (CE) nº 2003/2003 do Parlamento Europeu e do Conselho relativo aos adubos, para efeitos de adaptação ao progresso técnico dos seus anexos I, III, IV e V

Environmental Sciences Division. Standards and guidelines for the land application of mechanical pulp mill sludge to agricultural land. Edmonton: Alberta Environmental Protection, 1999. ISBN: 0-7785-0426-3.

EPA (1994). Land Application of Sewage Sludge. Washington, 1994. [Consult 25 fev. de 2014]. Disponível em: http://water.epa.gov/polwaste/wastewater/treatment/biosolids/upload/2002_06_28_mtb_biosolids_sludge.

Etiégni, L., & Campbell, A. G. (1991). Physical and chemical characteristics of wood ash. *Bioresource Technology*, 37(2), 173–178.

Estudo preliminar de uma unidade de produção de pasta branca para papel- processo kraft. [Consult 13 fev. de 2014]. Disponível em: <http://anteprojectogrup4.no.sapo.pt/preliminar>

Fierro, A., Norrie, J., Gosselin, A., & Beauchamp, C. J. (1997). Deinking sludge influences biomass, nitrogen and phosphorus status of several grass and legume species. *Canadian Journal of Soil Science*, 1997, 77(4), 693-702.

Filgueiras, a. V., Lavilla, I., & Bendicho, C. (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(6).

- Fuentes, A., Lloréns, M., Sáez, J., Soler, A., Aguilar, M. I., Ortuño, J. F., & Meseguer, V. F. (2004). Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges. *Chemosphere*, 54(8), 1039–1047.
- Fytli, D., & Zabaniotou, a. (2008). Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(1).
- Gallardo, F., Bravo, C., & Diez, M. C. (2010). Use of sludge from kraft mill wastewater treatment as improver of volcanic soils:effect on soil biological parameters. *R.C. Suelo Nutr. Veg.* 10(1), 48-61.
- Gallardo, F., Cea, M., Tortella, G. R., & Diez, M. C. (2012). Effect of pulp mill sludge on soil characteristics, microbial community and vegetal production of *Lolium Perenne*. *Journal of Environmental Management*, 95 Suppl, S193–8.
- Geibe, C., Holmström, S. M., Van Hees, P. W., & Lundström, U. (2003). Impact of Lime and Ash Applications on Soil Solution Chemistry of an Acidified Podzolic Soil. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 3(4), 77–96.
- Gomes, A.P, Nunes, I. (2013). Ensaios de estabilidade do composto. Apontamentos " Operações de Tratamento de Resíduos", UA (2013).
- Hackett, G. A. R., Easton, C. A., & Du, S. J. B. (2000). Composting of pulp and paper mill fly ash with wastewater treatment sludge. *Bioresource Technology* 70(1999).
- Hall, D. (1992). Phosphorus availability to corn from wood ash-amended soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 475–485.
- Harikrishnan, K. I., & Ramamurthy, K. (2006). Influence of pelletization process on the properties of fly ash aggregates. *Waste Management* 26(8), 846–52.
- Haynes, R. J., & Mokolobate, M. S. (2001). Amelioration of Al toxicity and P deficiency in acid soils by additions of organic residues : a critical review of the phenomenon and the mechanisms involved. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 47–63.
- Holmberg, S. L. (2000). Chemical and Mineralogical Characterisation of Granulated Wood Ash.. 2ª ed. Earth Sciences Centre, 2000.

- Holmberg, S. L., Claesson, T., Abul-Milh, M., & Steenari, B.-M. (2003). Drying of granulated wood ash by flue gas from saw dust and natural gas combustion. *Resources, Conservation and Recycling*, 38(4), 301–316.
- Hytönen, J. (2003). Effects of Wood , Peat and Coal Ash Fertilization on Scots Pine Foliar Nutrient Concentrations and Growth on Afforested. *Silva Fennica*, 219–234.
- INIAP - Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva. Manual de Fertilização das Culturas. Mem Martins: INIAP - Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, 2005. ISBN: 989-95131-0-5.
- Insam, H., & Merschak, P. (1997). Nitrogen Leaching From Forest Soil Cores After Amending Organic Recycling Products and Fertilizers. *Waste Management & Research*, 15(3), 277–291.
- Iveson, S. M., Litster, J. D., Hapgood, K., & Ennis, B. J. (2001). Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. *Powder Technology*, 117(1-2), 3–39.
- Jacobson, S. (2003). Addition of Stabilized Wood Ashes to Swedish Coniferous Stands on Mineral Soils – Effects on Stem Growth and Needle Nutrient Concentrations. *Silva Fennica*, 437–450.
- Johnson, C. A. (1998). Hydrological and geochemical factors affecting leachate composition in municipal solid waste incinerator bottom ash. *Journal of Contaminant Hydrology*, 361-376.
- Jordan, M., & Rodriguez, E. (2004). Effect of solid residues from the cellulose industry on plant growth. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 167(3), 351–356.
- Kuligowski, K., & Poulsen, T. G. (2009). Phosphorus leaching from soils amended with thermally gasified piggery waste ash. *Waste Management*, 29(9):2500-8.
- Liang, X., Ning, X.-A., Chen, G., Lin, M., Liu, J., & Wang, Y. (2013). Concentrations and speciation of heavy metals in sludge from nine textile dyeing plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 128–34.

- Lin, W., Krusholm, G., Dam-Johansen., K, Musahl, E & Bank, L.H (1997). Agglomeration Phenomena in Fluidized Bed Combustion of Straw. *Fuel Processing Technology*, 831-838
- Lindh, T., Isännäinen, S., Rantala, P. R., & Kaunisto, S. (2003). Processing of wood ash and biosludge from pulp and paper industry for forest fertiliser. In: *Proceedings of Bioenergy 2003 International Nordic Bioenergy Conference*.
- Lodenus, M. (2003). Cadmium Concentrations in a Boreal Forest Ecosystem After Application of Wood Ash. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, p0776.
- Lorentzen, E. M. L., & Kingston, H. M. (1996). Comparison of Microwave-Assisted and Conventional Leaching Using EPA Method 3050B. *Analytical Chemistry*, 68(24), 4316–4320.
- Lucia, M., Silveira, A., Reynaldo, L., Alleoni, F., & Guimarães, L. R. (2003). Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola*, 793–806.
- MADRP. *Manual Básico de Práticas Agrícolas: Conservação do Solo e da Água*. 1 st. Lisboa: INGA, 1999. ISBN: 972-98756-0-x.
- Mäkelä, M., Watkins, G., Pöykiö, R., Nurmesniemi, H., & Dahl, O. (2012). Utilization of steel, pulp and paper industry solid residues in forest soil amendment. *Journal of Hazardous Materials*, 21-27.
- Mcbridea, M., Sauvea, S., & Hendershotb, W. (1997). Solubility control of Cu , Zn , Cd and Pb in contaminated soils. *Soil Science*: 337–346.
- Mellbo, P., Sarenbo, S., Stålnacke, O., & Claesson, T. (2008). Leaching of wood ash products aimed for spreading in forest floors--influence of method and L/S ratio. *Waste Management*, 28(11), 2235–44.
- Melo, M., Gouveia, M. *Pasta e papel em Portugal-Perspectivas para o Sector*. Lisboa: GEPE, 2001. ISBN: 972-8170-72-6.

- Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas. Código de boas práticas agrícolas. Lisboa, 1997. [Consult 04 abr. de 2014]. Disponível em: <http://www.dgadr.mamaot.pt/images/docs/hidrologia/i009404>.
- Moilanen, M., Silfverberg, K., & Hokkanen, T. J. (2002). Effects of wood-ash on the tree growth, vegetation and substrate quality of a drained mire: a case study. *Forest Ecology and Management*, 171(3), 321–338.
- Monte, M. C., Fuente, E., Blanco, a, & Negro, C. (2009). Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste Management*, 29(1), 293–308.
- Navickaitė, G, Sviklas, A. M., & Šlinkšienė, R. (2010). Molasses Influence on Ash Granulation Process and Quality Parameters. *Materials science* Vol. 16, No. 4.
- Neinavaie, F. (2011). Treatment and utilization of pulp industry residues using Short Rotation Forestry. Aveiro: [Consult 11 jun. de 2014]. Disponível em: https://www.slu.se/Global/externwebben/nlfak/vaxtproduktionsekologi/DokPublikation/Sjalvstandigaarbeten/ShortRotationForestry_Fargam%20Neinavaie110331.
- Ngiam, L. S., & Lim, P. E. (2001). Speciation patterns of heavy metals in tropical estuarine anoxic and oxidized sediments by different sequential extraction schemes. *The Science of the Total Environment*, 275(1-3), 53–61.
- Niutanen, V., & Korhonen, J. (2002). Management of old landfills by utilizing forest and energy industry waste flows. *Journal of Environmental Management*, 65(1), 39–47.
- Nkana, J. C. V., Demeyer, a, & Verloo, M. G. (2002). Effect of wood ash application on soil solution chemistry of tropical acid soils: incubation study. *Bioresource Technology*, 85(3), 323–5.
- Nkana, J. C. V., Tack, F. M. G., & Verloo, M. G. (1999). Dynamics of nutrients in tropical acid soils amended with paper pulp sludge. *Waste Management & Research*, 17(3), 198–204.
- Nunes, J., Cabral, F., & López-Piñeiro, a. (2008). Short-term effects on soil properties and wheat production from secondary paper sludge application on two Mediterranean agricultural soils. *Bioresource Technology*, 99(11), 4935–42.

- O Fabrico do Papel, CELPA - OFDP – Associação Industrial Portuguesa. [Consult 11 mar. de 2014]. Disponível em: <http://www.celpa.pt/>.
- Ohlsson, K. E. A. (2000). Carbonation of Wood Ash Recycled to a Forest Soil as Measured by Isotope Ratio Mass Spectrometry. *Soil Science*, 2155-2161.
- Ohno, T. S. U. T. O. M. U. (1996). Release of trace elements from wood ash by nitric acid. *Water, Air, and Soil Pollution (1852)*, 297–311.
- Oliveira, C., Sobrinho, N. M. B. A., & Mazur, N. (2003). Solubilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 27, 171–181.
- Oliveira, K. W., Melo, W. J. De, Pereira, G. T., & De, V. P. (2005). Heavy metals in oxisols amended with biosolids and cropped with maize in a long-term experiment. *Scientia Agricola*, 381–388.
- Ozolincius, R., Armolaitis, K., Raguotis, A., Varnagiryte, I., & Zenkovaite, J. (2006). Influence of wood ash recycling on chemical and biological condition of forest Arenosols. *Journal of Forest Science*, 79–86.
- Perkiömäki, J., & Fritze, H. (2002). Short and long-term effects of wood ash on the boreal forest humus microbial community. *Soil Biology and Biochemistry*, 34(9), 1343–1353.
- Pimraksa, K., Kurzweil, J., & Wruss, W. (2006). Advantages of Fly Ash and Fly Ash-Based Granule Production for Unfired Brick Making, 33(3), 309–320.
- Portaria nº 1322/2006, de 24 de Novembro. Diário da República nº 227/2006 - I Série. Ministério da Economia e da Inovação e da Agricultura do Desenvolvimento Rural e da Inovação.
- Portaria nº 164/2010, de 4 de Março. Diário da República nº 52/2010 - I Série. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.
- Pöykiö, R., Nurmesniemi, H., Kuokkanen, T., & Perämäki, P. (2006). The use of a sequential leaching procedure for assessing the heavy metal leachability in lime

- waste from the lime kiln at a causticizing process of a pulp mill. *Chemosphere*, 65(11), 2122–9.
- Rasmusson, H., Sarenbo, S., & Claesson, T. (2013). Ash Products and Their Economic Profitability. *The Open Waste Management Journal* 1–5.
- Ribeiro, A. S. M., Davim, E. J. R., Monteiro, R. C., & Fernandes, M. H. V. (2007). Valorização das escórias da celulose do caima por técnicas de vitrificação. *Ciência e tecnologia dos materiais* 19, 2–7.
- Ribeiro, P., Albuquerque, A., Quinta-Nova, L., & Cavaleiro, V. (2010). Recycling pulp mill sludge to improve soil fertility using GIS tools. *Resources, Conservation and Recycling*, 54(12), 1303–1311.
- Rodrigues, S. M., Pereira, M. E., da Silva, E. F., Hursthouse, a S., & Duarte, a C. (2009). A review of regulatory decisions for environmental protection: part I - challenges in the implementation of national soil policies. *Environment International*, 35(1), 202–13.
- Roser, D., Asikainen, A., Raulund-Rasmussen, K., Stupak, I. Sustainable Use of Forest Biomass for Energy. 1 st ed. Dordrecht: Springer Science & Business Media, 2008. ISBN: 978-1-4020-5053-4
- Rumpf, S., Ludwig, B., & Mindrup, M. (2001). Effect of wood ash on soil chemistry of a pine stand in Northern Germany. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 569–575.
- Ryser, J.P (1995). Analyse de terre et interprétation en cultures spéciales. *Revue Suisse Vitic. Arboric.* 27 (6), 365-372.
- Saarsalmi, A., Kukkola, M., Moilanen, M., & Arola, M. (2006). Long-term effects of ash and N fertilization on stand growth, tree nutrient status and soil chemistry in a Scots pine stand. *Forest Ecology and Management*, 235(1-3), 116–128.
- Saarsalmi, A., Mälkönen, E., Piirainen, S., & Effects, S. (2001). Effects of Wood Ash Fertilization on Forest Soil Chemical Propertie. *Silva Fennica*, 35(3), 355–368.

- Shi, C., & Day, R. L. (2000). Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators Part II . Reaction products and mechanism. *Cement and Concrete Research* 30, 607–613.
- Soares, S. (2014). Valorização material de cinzas resultantes da combustão de biomassa. Dissertação desenvolvida para obtenção do grau de mestre na Universidade de Aveiro.
- Steenari, B., Karlsson, L. G., & Lindqvist, O. (1999). Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration. *Biomass and Bioenergy* 16, 119–136.
- Sverdrup, H., & Rosen, K. (1998). Long-term base cation mass balances for Swedish forests and the concept of sustainability. *Forest Ecology and Management*, 110(1-3), 221–236.
- Tardos, G. I., Khan, M. I., & Mort, P. R. (1997). Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders. *Powder Technology* 94, 245–258.
- Tessier, a., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851.
- Tinchana, S., Chungsiriporn, J., & Bunyakan, C. (2012). Leaching of Steelmaking Slag using Acetic Acid Solution and Deionized Water for CO₂ Sequestration, 45–48.
- Tortosa, G., Alburquerque, J. A., Ait-Baddi, G., & Cegarra, J. (2012). The production of commercial organic amendments and fertilisers by composting of two-phase olive mill waste (“alperujo”). *Journal of Cleaner Production*, 26, 48–55.
- Ulery, A. L., Graham, R. C., & Amrhein, C. (1993). Wood-ash composition and soil pH following intense burning. *Soil Science*, 156(5), 358–364.
- UNIDO; IFDC- Fertilizer manual. 3rd. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. ISBN: 0-7923-5032-4
- Väätäinen, K., Sirparanta, E., Räisänen, M., & Tahvanainen, T. (2011). The costs and profitability of using granulated wood ash as a forest fertilizer in drained peatland forests. *Biomass and Bioenergy*, 35(8), 3335–3341.

- Van Loo Koppejan, Jaap., S. The handbook of biomass combustion and co-firing. London: Earthscan,2007. ISBN: 978-1-84407-249-1.
- van Straalen N.M (2002). Assessment of soil contamination - a functional perspective. *Biodegradation* 2002;13(1):41–52.
- Vesterinen, P. (2003). Wood ash recycling state of the art in Finland and Sweden, 3–52. [Consult 25 jan. de 2014]. Disponível em: <http://www.cti2000.it/solidi/WoodAshReport%20VTT>
- Williams, J.H.,Guidi, G., L'Hermite, P. Long-term effects of sewage sludge and farm slurries applications. USA: Environment Research Programme,1985. ISBN: 0-85334-399-3
- Yang, S., Zhou, D., Yu, H., Wei, R., & Pan, B. (2013). Distribution and speciation of metals (Cu, Zn, Cd, and Pb) in agricultural and non-agricultural soils near a stream upriver from the Pearl River, China. *Environmental Pollution*, 64-70.
- Yvonne, L., Ivan, J., Fernandez (1990). The short-term effects of wood- ash amendment on forest soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 299–314.
- Zambrano, M., Parodi, V., Gallardo, F., & Vidal, G. (2003). Caracterización de Dregs y Grits provenientes de la industria de pasta celulósica: estudio para su aplicación a suelos ácidos. *Afinidad*, 60(503), 16–25.
- Zambrano, M., Pichún, C., Alvear, M., Villarroel, M., Velásquez, I., Baeza, J., & Vidal, G. (2010). Green liquor dregs effect on Kraft mill secondary sludge composting. *Bioresource Technology*, 101(3), 1028–35.
- Zufiaurre, R., Olivar, A., Chamorro, P., & Ner, C. (1998). Speciation of metals in sewage sludge for agricultural uses. *Analyst*, 255–259.

Anexo A – Matrizes efetuadas para determinação da humidade do grânulo

A determinação da humidade dos grânulos é obtida com recurso a uma matriz. Através do valor da humidade das cinzas (W_{HC}) e das lamas (W_{HL}) foi possível determinar a humidade desejada nos grânulos. Por vezes, a humidade pretendida não era suficiente para granular e portanto foi necessário adicionar mais água. A figura 43A serviu de base para a produção de 3 tipos de grânulos, os $C_{90_L10_H33}$, $C_{60_L40_H57}$ e $C_{50_L50_H60}$. Todos os grânulos foram criados com a mesma humidade nas cinzas e nas lamas, só que em diferentes percentagens. A título de exemplo os grânulos $C_{90_L10_H33}$ foram determinados para ter uma humidade de 26% (ver figura abaixo), no entanto a humidade não foi suficiente logo a humidade subiu até ao 33%. Os grânulos $C_{50_L50_H60}$ foram determinados para ter uma humidade de 60% (ver figura abaixo) e o material granulou com esta humidade.

$W_{HC} =$		0.0508											
$W_{HL} =$		0.7545											
Lamas \ Cinzas		W_{CS}	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
		W_{CH}	0.0000	0.0279	0.0607	0.0998	0.1471	0.2055	0.2795	0.3764	0.5085	0.6995	1.0000
W_{LS}	W_{LH}												
0.00	0.0000	0.0000	0.0014	0.0031	0.0051	0.0075	0.0104	0.0142	0.0191	0.0258	0.0355	0.0508	
0.10	0.3005	0.2267	0.2281	0.2298	0.2318	0.2342	0.2372	0.2409	0.2458	0.2526	0.2623	0.2775	
0.20	0.4915	0.3708	0.3723	0.3739	0.3759	0.3783	0.3813	0.3850	0.3900	0.3967	0.4064	0.4216	
0.30	0.6236	0.4705	0.4720	0.4736	0.4756	0.4780	0.4810	0.4847	0.4897	0.4964	0.5061	0.5213	
0.40	0.7205	0.5436	0.5450	0.5467	0.5487	0.5511	0.5540	0.5578	0.5627	0.5694	0.5791	0.5944	
0.50	0.7945	0.5995	0.6009	0.6025	0.6045	0.6069	0.6099	0.6137	0.6186	0.6253	0.6350	0.6503	
0.60	0.8529	0.6435	0.6450	0.6466	0.6486	0.6510	0.6540	0.6577	0.6627	0.6694	0.6791	0.6943	
0.70	0.9002	0.6792	0.6806	0.6823	0.6843	0.6867	0.6897	0.6934	0.6983	0.7050	0.7147	0.7300	
0.80	0.9393	0.7087	0.7101	0.7118	0.7137	0.7161	0.7191	0.7229	0.7278	0.7345	0.7442	0.7595	
0.90	0.9721	0.7334	0.7348	0.7365	0.7385	0.7409	0.7439	0.7476	0.7525	0.7593	0.7690	0.7842	
1.00	1.0000	0.7545	0.7559	0.7576	0.7596	0.7620	0.7649	0.7687	0.7736	0.7803	0.7900	0.8053	

Figura 43A: Matriz para determinação da humidade dos grânulos $C_{90_L10_H33}$, $C_{60_L40_H57}$ e $C_{50_L50_H60}$

As matrizes seguintes dizem respeito aos grânulos $C_{70_L30_H46}$, $C_{50_L50_H57}$ e $C_{30_L70_H53}$, respetivamente. A criação de uma matriz individual para cada um dos grânulos surge porque as lamas foram secas para diferentes humidades, daí a necessidade de realizar uma nova matriz para cada grânulo.

$W_{HC} = 0.0508$																																																																																																																																																																																																								
$W_{HL} = 0.5500$																																																																																																																																																																																																								
<table border="1"> <tr> <td colspan="2" rowspan="2"> <table border="1"> <tr> <td colspan="2">Cinzas</td> <td>W_{CS}</td> <td>0.00</td><td>0.10</td><td>0.20</td><td>0.30</td><td>0.40</td><td>0.50</td><td>0.60</td><td>0.70</td><td>0.80</td><td>0.90</td><td>1.00</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Lamas</td> <td>W_{CH}</td> <td>0.0000</td><td>0.0500</td><td>0.1060</td><td>0.1689</td><td>0.2402</td><td>0.3216</td><td>0.4156</td><td>0.5252</td><td>0.6547</td><td>0.8101</td><td>1.0000</td> </tr> </table> </td> <td colspan="12"></td> </tr> <tr> <td>W_{LS}</td> <td>W_{LH}</td> <td colspan="12"></td> </tr> <tr> <td>0.00</td> <td>0.0000</td> <td>0.0000</td><td>0.0025</td><td>0.0054</td><td>0.0086</td><td>0.0122</td><td>0.0163</td><td>0.0211</td><td>0.0267</td><td>0.0333</td><td>0.0412</td><td>0.0508</td> </tr> <tr> <td>0.10</td> <td>0.1899</td> <td>0.1044</td><td>0.1070</td><td>0.1098</td><td>0.1130</td><td>0.1166</td><td>0.1208</td><td>0.1255</td><td>0.1311</td><td>0.1377</td><td>0.1456</td><td>0.1552</td> </tr> <tr> <td>0.20</td> <td>0.3453</td> <td>0.1899</td><td>0.1924</td><td>0.1953</td><td>0.1985</td><td>0.2021</td><td>0.2062</td><td>0.2110</td><td>0.2166</td><td>0.2232</td><td>0.2310</td><td>0.2407</td> </tr> <tr> <td>0.30</td> <td>0.4748</td> <td>0.2611</td><td>0.2637</td><td>0.2665</td><td>0.2697</td><td>0.2733</td><td>0.2775</td><td>0.2822</td><td>0.2878</td><td>0.2944</td><td>0.3023</td><td>0.3119</td> </tr> <tr> <td>0.40</td> <td>0.5844</td> <td>0.3214</td><td>0.3240</td><td>0.3268</td><td>0.3300</td><td>0.3336</td><td>0.3378</td><td>0.3425</td><td>0.3481</td><td>0.3547</td><td>0.3626</td><td>0.3722</td> </tr> <tr> <td>0.50</td> <td>0.6784</td> <td>0.3731</td><td>0.3757</td><td>0.3785</td><td>0.3817</td><td>0.3853</td><td>0.3895</td><td>0.3942</td><td>0.3998</td><td>0.4064</td><td>0.4143</td><td>0.4239</td> </tr> <tr> <td>0.60</td> <td>0.7598</td> <td>0.4179</td><td>0.4205</td><td>0.4233</td><td>0.4265</td><td>0.4301</td><td>0.4343</td><td>0.4390</td><td>0.4446</td><td>0.4512</td><td>0.4591</td><td>0.4687</td> </tr> <tr> <td>0.70</td> <td>0.8311</td> <td>0.4571</td><td>0.4597</td><td>0.4625</td><td>0.4657</td><td>0.4693</td><td>0.4735</td><td>0.4782</td><td>0.4838</td><td>0.4904</td><td>0.4983</td><td>0.5079</td> </tr> <tr> <td>0.80</td> <td>0.8940</td> <td>0.4917</td><td>0.4943</td><td>0.4971</td><td>0.5003</td><td>0.5039</td><td>0.5081</td><td>0.5128</td><td>0.5184</td><td>0.5250</td><td>0.5329</td><td>0.5425</td> </tr> <tr> <td>0.90</td> <td>0.9500</td> <td>0.5225</td><td>0.5250</td><td>0.5279</td><td>0.5311</td><td>0.5347</td><td>0.5388</td><td>0.5436</td><td>0.5492</td><td>0.5557</td><td>0.5636</td><td>0.5733</td> </tr> <tr> <td>1.00</td> <td>1.0000</td> <td>0.5500</td><td>0.5525</td><td>0.5554</td><td>0.5586</td><td>0.5622</td><td>0.5663</td><td>0.5711</td><td>0.5767</td><td>0.5833</td><td>0.5912</td><td>0.6008</td> </tr> </table>		<table border="1"> <tr> <td colspan="2">Cinzas</td> <td>W_{CS}</td> <td>0.00</td><td>0.10</td><td>0.20</td><td>0.30</td><td>0.40</td><td>0.50</td><td>0.60</td><td>0.70</td><td>0.80</td><td>0.90</td><td>1.00</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Lamas</td> <td>W_{CH}</td> <td>0.0000</td><td>0.0500</td><td>0.1060</td><td>0.1689</td><td>0.2402</td><td>0.3216</td><td>0.4156</td><td>0.5252</td><td>0.6547</td><td>0.8101</td><td>1.0000</td> </tr> </table>		Cinzas		W_{CS}	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	Lamas		W_{CH}	0.0000	0.0500	0.1060	0.1689	0.2402	0.3216	0.4156	0.5252	0.6547	0.8101	1.0000													W_{LS}	W_{LH}													0.00	0.0000	0.0000	0.0025	0.0054	0.0086	0.0122	0.0163	0.0211	0.0267	0.0333	0.0412	0.0508	0.10	0.1899	0.1044	0.1070	0.1098	0.1130	0.1166	0.1208	0.1255	0.1311	0.1377	0.1456	0.1552	0.20	0.3453	0.1899	0.1924	0.1953	0.1985	0.2021	0.2062	0.2110	0.2166	0.2232	0.2310	0.2407	0.30	0.4748	0.2611	0.2637	0.2665	0.2697	0.2733	0.2775	0.2822	0.2878	0.2944	0.3023	0.3119	0.40	0.5844	0.3214	0.3240	0.3268	0.3300	0.3336	0.3378	0.3425	0.3481	0.3547	0.3626	0.3722	0.50	0.6784	0.3731	0.3757	0.3785	0.3817	0.3853	0.3895	0.3942	0.3998	0.4064	0.4143	0.4239	0.60	0.7598	0.4179	0.4205	0.4233	0.4265	0.4301	0.4343	0.4390	0.4446	0.4512	0.4591	0.4687	0.70	0.8311	0.4571	0.4597	0.4625	0.4657	0.4693	0.4735	0.4782	0.4838	0.4904	0.4983	0.5079	0.80	0.8940	0.4917	0.4943	0.4971	0.5003	0.5039	0.5081	0.5128	0.5184	0.5250	0.5329	0.5425	0.90	0.9500	0.5225	0.5250	0.5279	0.5311	0.5347	0.5388	0.5436	0.5492	0.5557	0.5636	0.5733	1.00	1.0000	0.5500	0.5525	0.5554	0.5586	0.5622	0.5663	0.5711	0.5767	0.5833	0.5912	0.6008
				<table border="1"> <tr> <td colspan="2">Cinzas</td> <td>W_{CS}</td> <td>0.00</td><td>0.10</td><td>0.20</td><td>0.30</td><td>0.40</td><td>0.50</td><td>0.60</td><td>0.70</td><td>0.80</td><td>0.90</td><td>1.00</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Lamas</td> <td>W_{CH}</td> <td>0.0000</td><td>0.0500</td><td>0.1060</td><td>0.1689</td><td>0.2402</td><td>0.3216</td><td>0.4156</td><td>0.5252</td><td>0.6547</td><td>0.8101</td><td>1.0000</td> </tr> </table>		Cinzas		W_{CS}	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	Lamas		W_{CH}	0.0000	0.0500	0.1060	0.1689	0.2402	0.3216	0.4156	0.5252	0.6547	0.8101	1.0000																																																																																																																																																																							
Cinzas		W_{CS}	0.00			0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00																																																																																																																																																																																									
Lamas		W_{CH}	0.0000	0.0500	0.1060	0.1689	0.2402	0.3216	0.4156	0.5252	0.6547	0.8101	1.0000																																																																																																																																																																																											
W_{LS}	W_{LH}																																																																																																																																																																																																							
0.00	0.0000	0.0000	0.0025	0.0054	0.0086	0.0122	0.0163	0.0211	0.0267	0.0333	0.0412	0.0508																																																																																																																																																																																												
0.10	0.1899	0.1044	0.1070	0.1098	0.1130	0.1166	0.1208	0.1255	0.1311	0.1377	0.1456	0.1552																																																																																																																																																																																												
0.20	0.3453	0.1899	0.1924	0.1953	0.1985	0.2021	0.2062	0.2110	0.2166	0.2232	0.2310	0.2407																																																																																																																																																																																												
0.30	0.4748	0.2611	0.2637	0.2665	0.2697	0.2733	0.2775	0.2822	0.2878	0.2944	0.3023	0.3119																																																																																																																																																																																												
0.40	0.5844	0.3214	0.3240	0.3268	0.3300	0.3336	0.3378	0.3425	0.3481	0.3547	0.3626	0.3722																																																																																																																																																																																												
0.50	0.6784	0.3731	0.3757	0.3785	0.3817	0.3853	0.3895	0.3942	0.3998	0.4064	0.4143	0.4239																																																																																																																																																																																												
0.60	0.7598	0.4179	0.4205	0.4233	0.4265	0.4301	0.4343	0.4390	0.4446	0.4512	0.4591	0.4687																																																																																																																																																																																												
0.70	0.8311	0.4571	0.4597	0.4625	0.4657	0.4693	0.4735	0.4782	0.4838	0.4904	0.4983	0.5079																																																																																																																																																																																												
0.80	0.8940	0.4917	0.4943	0.4971	0.5003	0.5039	0.5081	0.5128	0.5184	0.5250	0.5329	0.5425																																																																																																																																																																																												
0.90	0.9500	0.5225	0.5250	0.5279	0.5311	0.5347	0.5388	0.5436	0.5492	0.5557	0.5636	0.5733																																																																																																																																																																																												
1.00	1.0000	0.5500	0.5525	0.5554	0.5586	0.5622	0.5663	0.5711	0.5767	0.5833	0.5912	0.6008																																																																																																																																																																																												

Figura 44A: Matriz para determinação da humidade dos grânulos C₇₀_L₃₀_H₄₆

$W_{HC} = 0.0508$																																																																																																																																																																																																								
$W_{HL} = 0.6300$																																																																																																																																																																																																								
<table border="1"> <tr> <td colspan="2" rowspan="2"> <table border="1"> <tr> <td colspan="2">Cinzas</td> <td>W_{CS}</td> <td>0.00</td><td>0.10</td><td>0.20</td><td>0.30</td><td>0.40</td><td>0.50</td><td>0.60</td><td>0.70</td><td>0.80</td><td>0.90</td><td>1.00</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Lamas</td> <td>W_{CH}</td> <td>0.0000</td><td>0.0415</td><td>0.0888</td><td>0.1431</td><td>0.2063</td><td>0.2805</td><td>0.3690</td><td>0.4763</td><td>0.6093</td><td>0.7782</td><td>1.0000</td> </tr> </table> </td> <td colspan="12"></td> </tr> <tr> <td>W_{LS}</td> <td>W_{LH}</td> <td colspan="12"></td> </tr> <tr> <td>0.00</td> <td>0.0000</td> <td>0.0000</td><td>0.0021</td><td>0.0045</td><td>0.0073</td><td>0.0105</td><td>0.0142</td><td>0.0187</td><td>0.0242</td><td>0.0310</td><td>0.0395</td><td>0.0508</td> </tr> <tr> <td>0.10</td> <td>0.2218</td> <td>0.1397</td><td>0.1419</td><td>0.1443</td><td>0.1470</td><td>0.1502</td><td>0.1540</td><td>0.1585</td><td>0.1639</td><td>0.1707</td><td>0.1793</td><td>0.1905</td> </tr> <tr> <td>0.20</td> <td>0.3907</td> <td>0.2462</td><td>0.2483</td><td>0.2507</td><td>0.2534</td><td>0.2566</td><td>0.2604</td><td>0.2649</td><td>0.2704</td><td>0.2771</td><td>0.2857</td><td>0.2970</td> </tr> <tr> <td>0.30</td> <td>0.5237</td> <td>0.3299</td><td>0.3320</td><td>0.3344</td><td>0.3372</td><td>0.3404</td><td>0.3442</td><td>0.3487</td><td>0.3541</td><td>0.3609</td><td>0.3695</td><td>0.3807</td> </tr> <tr> <td>0.40</td> <td>0.6310</td> <td>0.3976</td><td>0.3997</td><td>0.4021</td><td>0.4048</td><td>0.4080</td><td>0.4118</td><td>0.4163</td><td>0.4217</td><td>0.4285</td><td>0.4371</td><td>0.4484</td> </tr> <tr> <td>0.50</td> <td>0.7195</td> <td>0.4533</td><td>0.4554</td><td>0.4578</td><td>0.4606</td><td>0.4638</td><td>0.4676</td><td>0.4720</td><td>0.4775</td><td>0.4843</td><td>0.4928</td><td>0.5041</td> </tr> <tr> <td>0.60</td> <td>0.7937</td> <td>0.5001</td><td>0.5022</td><td>0.5046</td><td>0.5073</td><td>0.5105</td><td>0.5143</td><td>0.5188</td><td>0.5242</td><td>0.5310</td><td>0.5396</td><td>0.5509</td> </tr> <tr> <td>0.70</td> <td>0.8569</td> <td>0.5398</td><td>0.5419</td><td>0.5443</td><td>0.5471</td><td>0.5503</td><td>0.5541</td><td>0.5586</td><td>0.5640</td><td>0.5708</td><td>0.5794</td><td>0.5906</td> </tr> <tr> <td>0.80</td> <td>0.9112</td> <td>0.5741</td><td>0.5762</td><td>0.5786</td><td>0.5813</td><td>0.5845</td><td>0.5883</td><td>0.5928</td><td>0.5983</td><td>0.6050</td><td>0.6136</td><td>0.6249</td> </tr> <tr> <td>0.90</td> <td>0.9585</td> <td>0.6038</td><td>0.6060</td><td>0.6084</td><td>0.6111</td><td>0.6143</td><td>0.6181</td><td>0.6226</td><td>0.6280</td><td>0.6348</td><td>0.6434</td><td>0.6546</td> </tr> <tr> <td>1.00</td> <td>1.0000</td> <td>0.6300</td><td>0.6321</td><td>0.6345</td><td>0.6373</td><td>0.6405</td><td>0.6442</td><td>0.6487</td><td>0.6542</td><td>0.6610</td><td>0.6695</td><td>0.6808</td> </tr> </table>		<table border="1"> <tr> <td colspan="2">Cinzas</td> <td>W_{CS}</td> <td>0.00</td><td>0.10</td><td>0.20</td><td>0.30</td><td>0.40</td><td>0.50</td><td>0.60</td><td>0.70</td><td>0.80</td><td>0.90</td><td>1.00</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Lamas</td> <td>W_{CH}</td> <td>0.0000</td><td>0.0415</td><td>0.0888</td><td>0.1431</td><td>0.2063</td><td>0.2805</td><td>0.3690</td><td>0.4763</td><td>0.6093</td><td>0.7782</td><td>1.0000</td> </tr> </table>		Cinzas		W_{CS}	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	Lamas		W_{CH}	0.0000	0.0415	0.0888	0.1431	0.2063	0.2805	0.3690	0.4763	0.6093	0.7782	1.0000													W_{LS}	W_{LH}													0.00	0.0000	0.0000	0.0021	0.0045	0.0073	0.0105	0.0142	0.0187	0.0242	0.0310	0.0395	0.0508	0.10	0.2218	0.1397	0.1419	0.1443	0.1470	0.1502	0.1540	0.1585	0.1639	0.1707	0.1793	0.1905	0.20	0.3907	0.2462	0.2483	0.2507	0.2534	0.2566	0.2604	0.2649	0.2704	0.2771	0.2857	0.2970	0.30	0.5237	0.3299	0.3320	0.3344	0.3372	0.3404	0.3442	0.3487	0.3541	0.3609	0.3695	0.3807	0.40	0.6310	0.3976	0.3997	0.4021	0.4048	0.4080	0.4118	0.4163	0.4217	0.4285	0.4371	0.4484	0.50	0.7195	0.4533	0.4554	0.4578	0.4606	0.4638	0.4676	0.4720	0.4775	0.4843	0.4928	0.5041	0.60	0.7937	0.5001	0.5022	0.5046	0.5073	0.5105	0.5143	0.5188	0.5242	0.5310	0.5396	0.5509	0.70	0.8569	0.5398	0.5419	0.5443	0.5471	0.5503	0.5541	0.5586	0.5640	0.5708	0.5794	0.5906	0.80	0.9112	0.5741	0.5762	0.5786	0.5813	0.5845	0.5883	0.5928	0.5983	0.6050	0.6136	0.6249	0.90	0.9585	0.6038	0.6060	0.6084	0.6111	0.6143	0.6181	0.6226	0.6280	0.6348	0.6434	0.6546	1.00	1.0000	0.6300	0.6321	0.6345	0.6373	0.6405	0.6442	0.6487	0.6542	0.6610	0.6695	0.6808
				<table border="1"> <tr> <td colspan="2">Cinzas</td> <td>W_{CS}</td> <td>0.00</td><td>0.10</td><td>0.20</td><td>0.30</td><td>0.40</td><td>0.50</td><td>0.60</td><td>0.70</td><td>0.80</td><td>0.90</td><td>1.00</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Lamas</td> <td>W_{CH}</td> <td>0.0000</td><td>0.0415</td><td>0.0888</td><td>0.1431</td><td>0.2063</td><td>0.2805</td><td>0.3690</td><td>0.4763</td><td>0.6093</td><td>0.7782</td><td>1.0000</td> </tr> </table>		Cinzas		W_{CS}	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	Lamas		W_{CH}	0.0000	0.0415	0.0888	0.1431	0.2063	0.2805	0.3690	0.4763	0.6093	0.7782	1.0000																																																																																																																																																																							
Cinzas		W_{CS}	0.00			0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00																																																																																																																																																																																									
Lamas		W_{CH}	0.0000	0.0415	0.0888	0.1431	0.2063	0.2805	0.3690	0.4763	0.6093	0.7782	1.0000																																																																																																																																																																																											
W_{LS}	W_{LH}																																																																																																																																																																																																							
0.00	0.0000	0.0000	0.0021	0.0045	0.0073	0.0105	0.0142	0.0187	0.0242	0.0310	0.0395	0.0508																																																																																																																																																																																												
0.10	0.2218	0.1397	0.1419	0.1443	0.1470	0.1502	0.1540	0.1585	0.1639	0.1707	0.1793	0.1905																																																																																																																																																																																												
0.20	0.3907	0.2462	0.2483	0.2507	0.2534	0.2566	0.2604	0.2649	0.2704	0.2771	0.2857	0.2970																																																																																																																																																																																												
0.30	0.5237	0.3299	0.3320	0.3344	0.3372	0.3404	0.3442	0.3487	0.3541	0.3609	0.3695	0.3807																																																																																																																																																																																												
0.40	0.6310	0.3976	0.3997	0.4021	0.4048	0.4080	0.4118	0.4163	0.4217	0.4285	0.4371	0.4484																																																																																																																																																																																												
0.50	0.7195	0.4533	0.4554	0.4578	0.4606	0.4638	0.4676	0.4720	0.4775	0.4843	0.4928	0.5041																																																																																																																																																																																												
0.60	0.7937	0.5001	0.5022	0.5046	0.5073	0.5105	0.5143	0.5188	0.5242	0.5310	0.5396	0.5509																																																																																																																																																																																												
0.70	0.8569	0.5398	0.5419	0.5443	0.5471	0.5503	0.5541	0.5586	0.5640	0.5708	0.5794	0.5906																																																																																																																																																																																												
0.80	0.9112	0.5741	0.5762	0.5786	0.5813	0.5845	0.5883	0.5928	0.5983	0.6050	0.6136	0.6249																																																																																																																																																																																												
0.90	0.9585	0.6038	0.6060	0.6084	0.6111	0.6143	0.6181	0.6226	0.6280	0.6348	0.6434	0.6546																																																																																																																																																																																												
1.00	1.0000	0.6300	0.6321	0.6345	0.6373	0.6405	0.6442	0.6487	0.6542	0.6610	0.6695	0.6808																																																																																																																																																																																												

Figura 45A: Matriz para determinação da humidade dos grânulos C₅₀_L₅₀_H₅₇

$W_{HC} = 0.0508$																																									
$W_{HL} = 0.3200$																																									
<table border="1"> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">Cinzas</td> <td>W_{CS}</td> <td>0.00</td><td>0.10</td><td>0.20</td><td>0.30</td><td>0.40</td><td>0.50</td><td>0.60</td><td>0.70</td><td>0.80</td><td>0.90</td><td>1.00</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">Lamas</td> <td>W_{CH}</td> <td>0.0000</td><td>0.0737</td><td>0.1519</td><td>0.2349</td><td>0.3232</td><td>0.4174</td><td>0.5180</td><td>0.6257</td><td>0.7413</td><td>0.8657</td><td>1.0000</td> </tr> </table>		Cinzas		W_{CS}	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	Lamas		W_{CH}	0.0000	0.0737	0.1519	0.2349	0.3232	0.4174	0.5180	0.6257	0.7413	0.8657	1.0000												
		Cinzas		W_{CS}	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00																										
Lamas		W_{CH}	0.0000	0.0737	0.1519	0.2349	0.3232	0.4174	0.5180	0.6257	0.7413	0.8657	1.0000																												
W_{LS}	W_{LH}																																								
0.00	0.0000	0.0000	0.0037	0.0077	0.0119	0.0164	0.0212	0.0263	0.0318	0.0377	0.0440	0.0508																													
0.10	0.1343	0.0430	0.0467	0.0507	0.0549	0.0594	0.0642	0.0693	0.0748	0.0806	0.0869	0.0938																													
0.20	0.2587	0.0828	0.0865	0.0905	0.0947	0.0992	0.1040	0.1091	0.1146	0.1204	0.1268	0.1336																													
0.30	0.3743	0.1198	0.1235	0.1275	0.1317	0.1362	0.1410	0.1461	0.1516	0.1574	0.1638	0.1706																													
0.40	0.4820	0.1542	0.1580	0.1620	0.1662	0.1707	0.1755	0.1806	0.1860	0.1919	0.1982	0.2050																													
0.50	0.5826	0.1864	0.1902	0.1942	0.1984	0.2029	0.2076	0.2128	0.2182	0.2241	0.2304	0.2372																													
0.60	0.6768	0.2166	0.2203	0.2243	0.2285	0.2330	0.2378	0.2429	0.2484	0.2542	0.2605	0.2674																													
0.70	0.7651	0.2448	0.2486	0.2525	0.2568	0.2613	0.2660	0.2711	0.2766	0.2825	0.2888	0.2956																													
0.80	0.8481	0.2714	0.2751	0.2791	0.2833	0.2878	0.2926	0.2977	0.3032	0.3091	0.3154	0.3222																													
0.90	0.9263	0.2964	0.3002	0.3041	0.3083	0.3128	0.3176	0.3227	0.3282	0.3341	0.3404	0.3472																													
1.00	1.0000	0.3200	0.3237	0.3277	0.3319	0.3364	0.3412	0.3463	0.3518	0.3577	0.3640	0.3708																													

Figura 46A: Matriz para determinação da humidade dos grânulos $C_{30_L70_H53}$

Anexo B – Curvas de calibração para a determinação da concentração dos elementos na água percolante e nas lixiviações aquosa e ácida

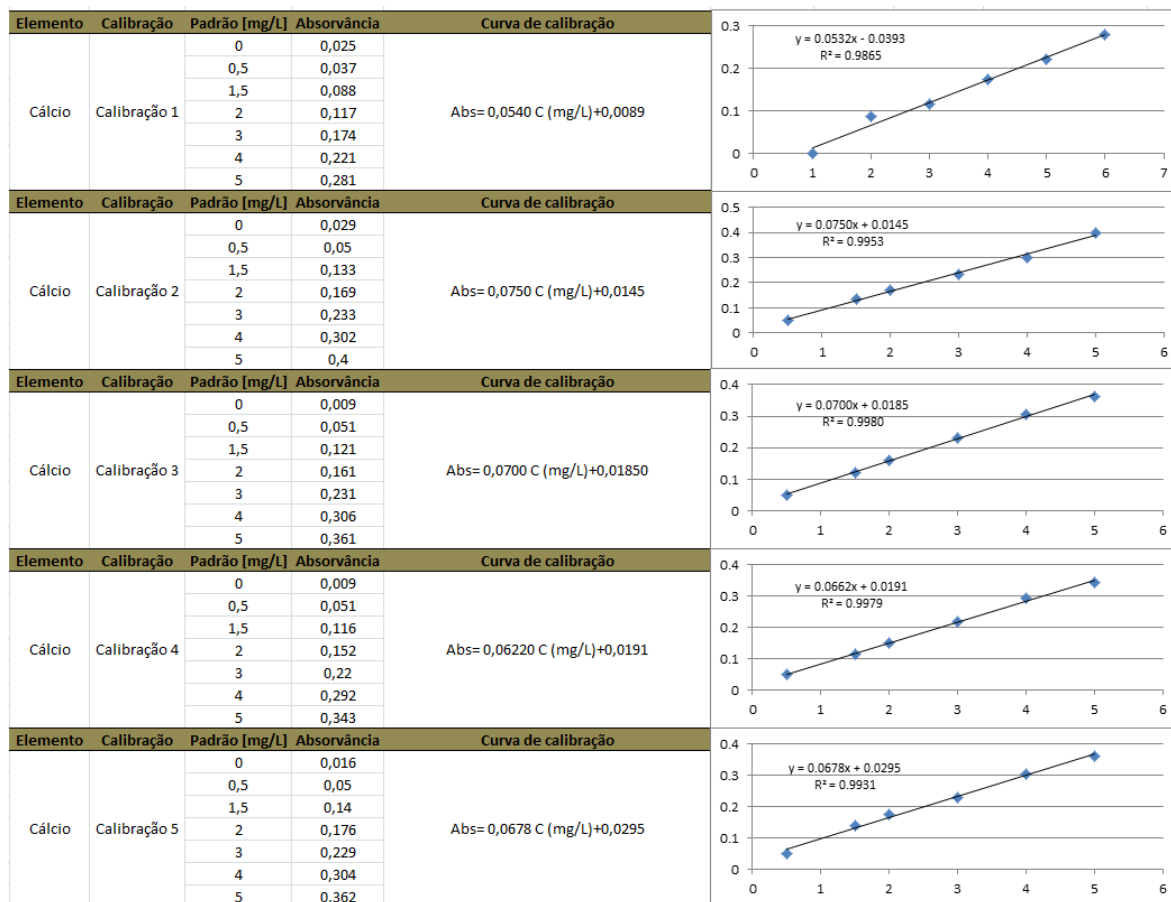
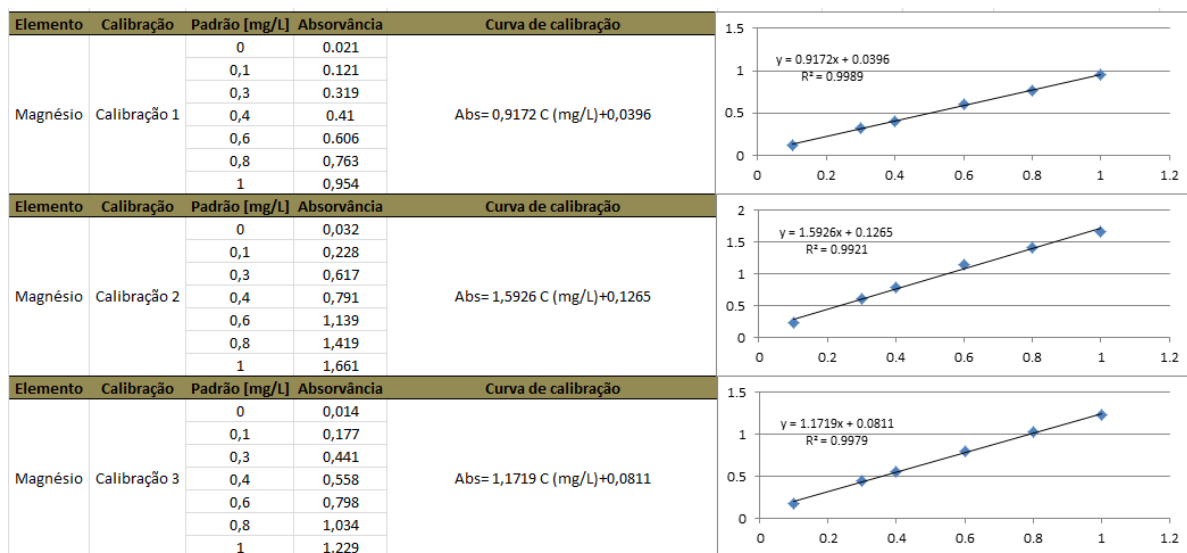


Figura 47A: Curvas de calibração para o elemento Magnésio



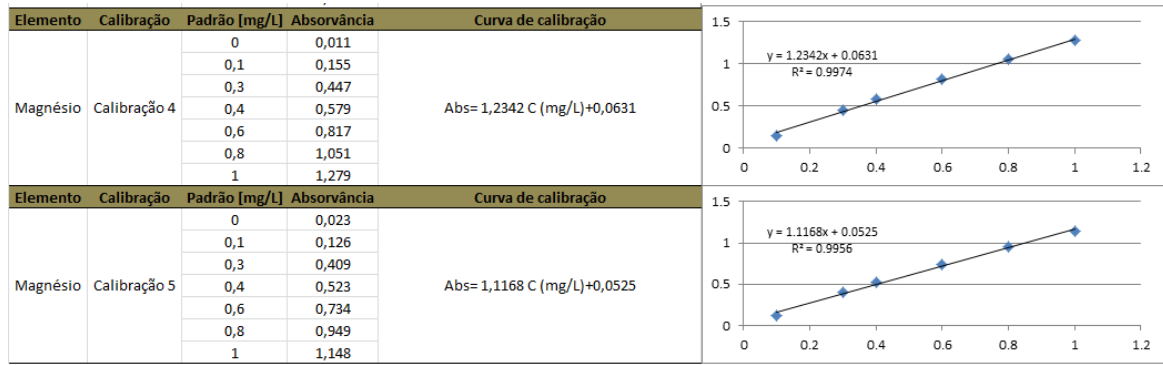


Figura 48A: Curvas de calibração para o elemento Magnésio

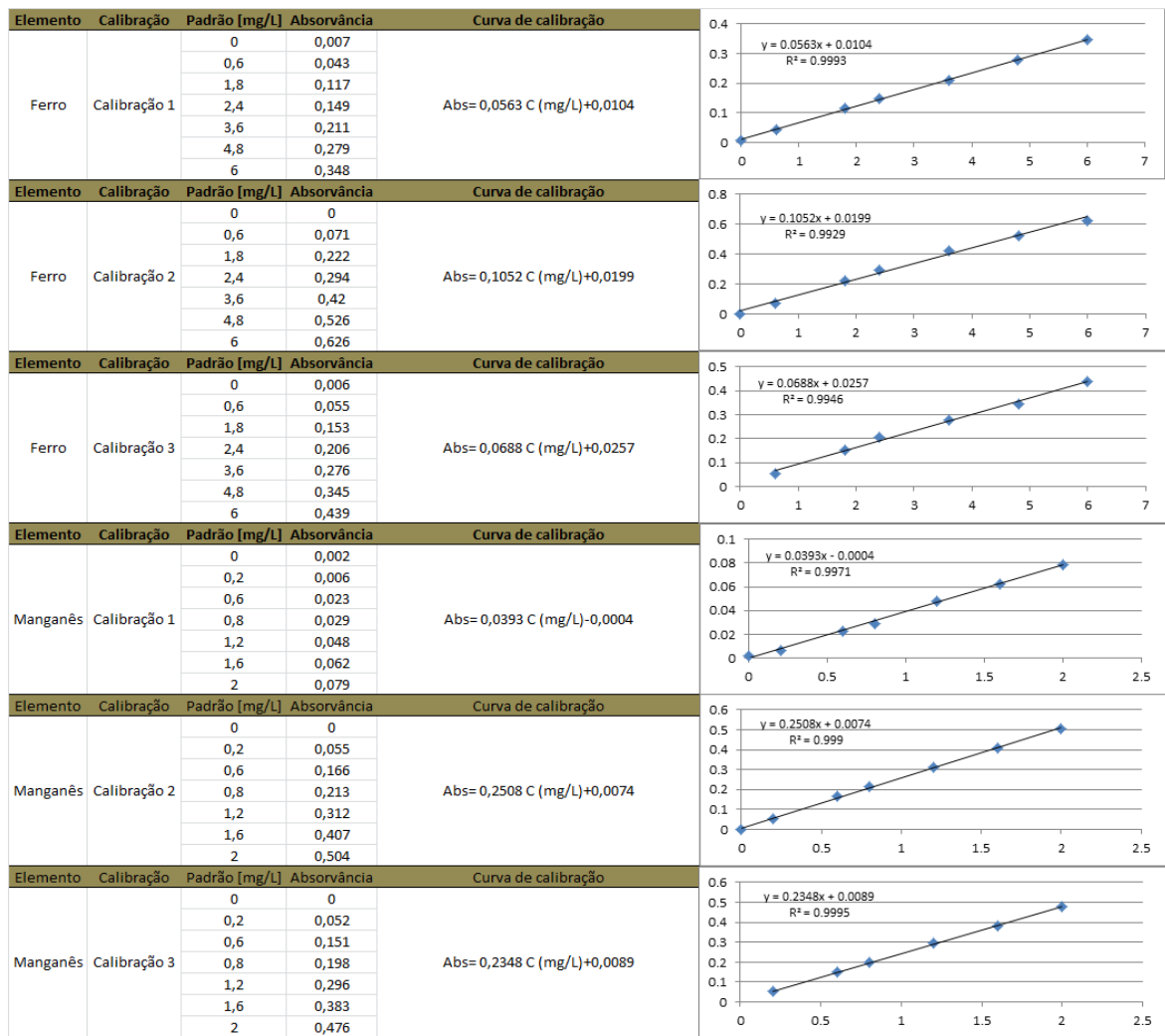


Figura 49A: Curvas de calibração para os elementos Ferro e Manganês

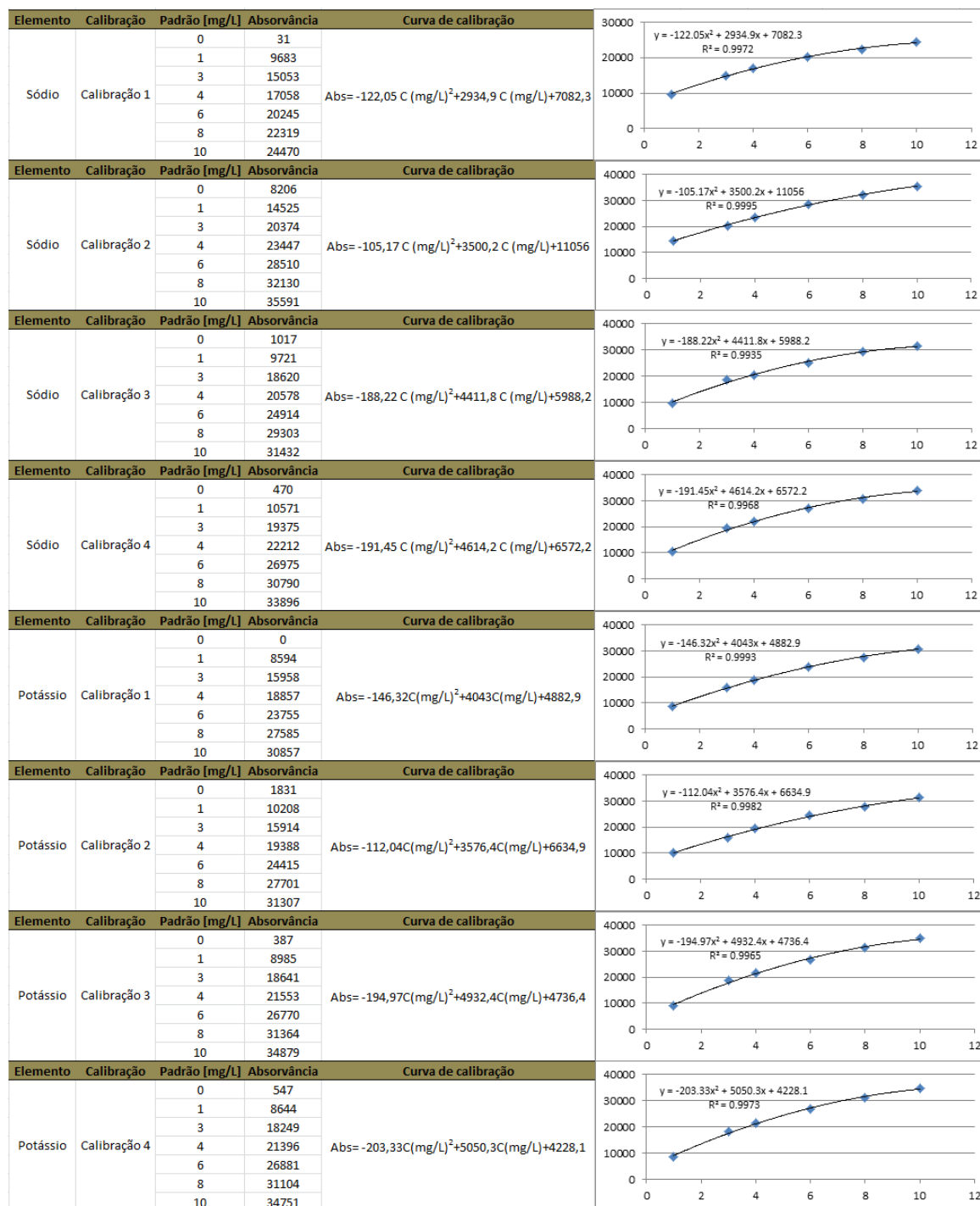


Figura 50A: Curvas de calibração para os elementos Sódio e Potássio

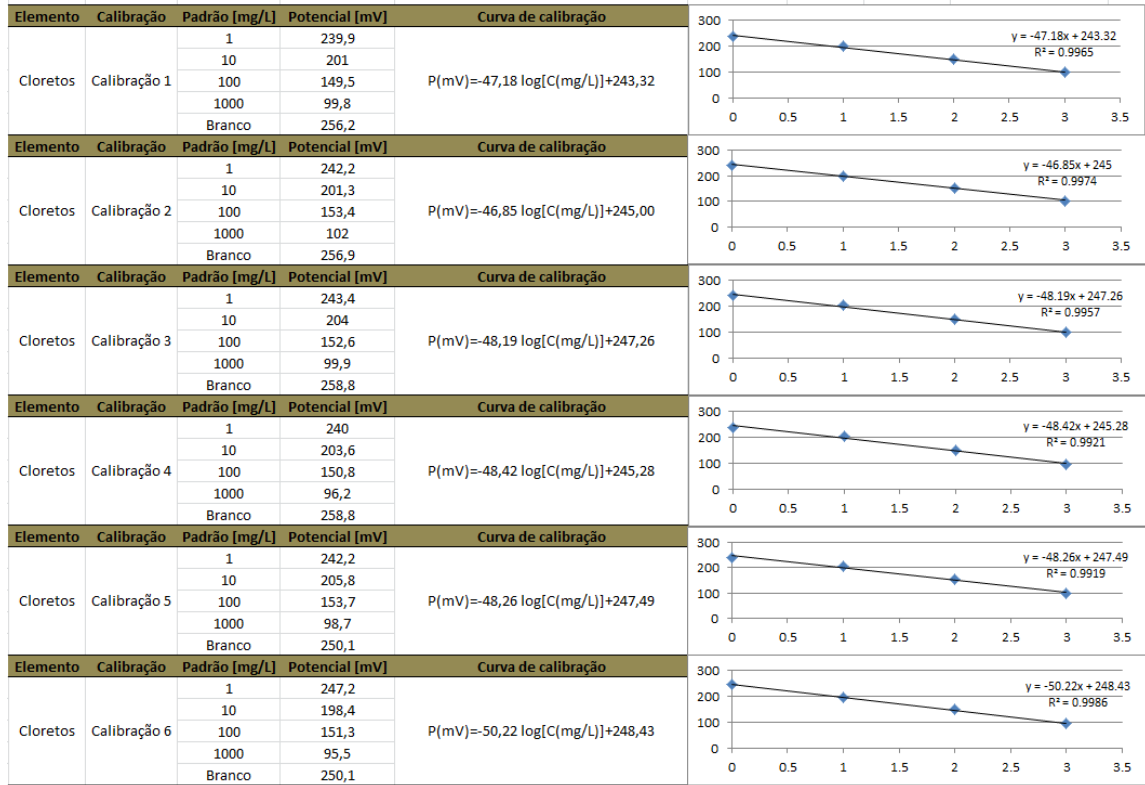


Figura 51A: Curvas de calibração para o elemento Cloreto

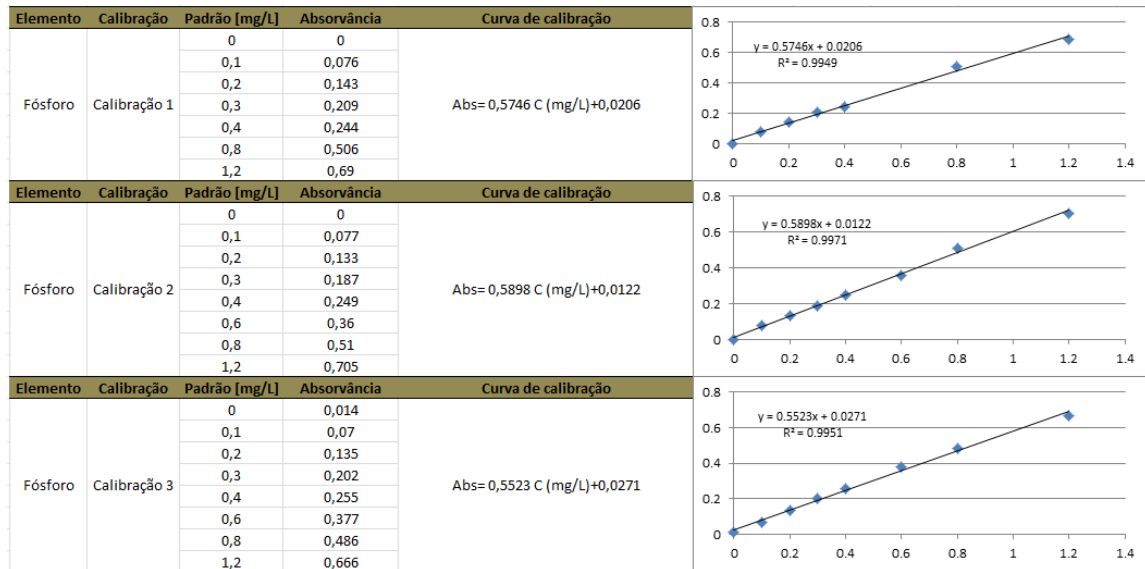


Figura 52A: Curvas de calibração para o elemento Fósforo

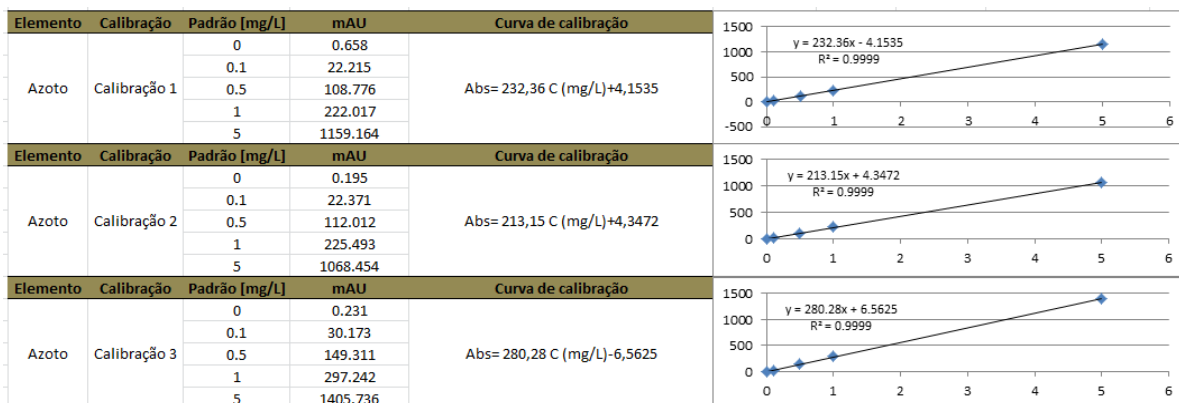


Figura 53A: Curvas de calibração para o composto N-NO₂⁻

Anexo C – Adição de ácido acético para o acerto de pH 5 nas lixiviações ácidas

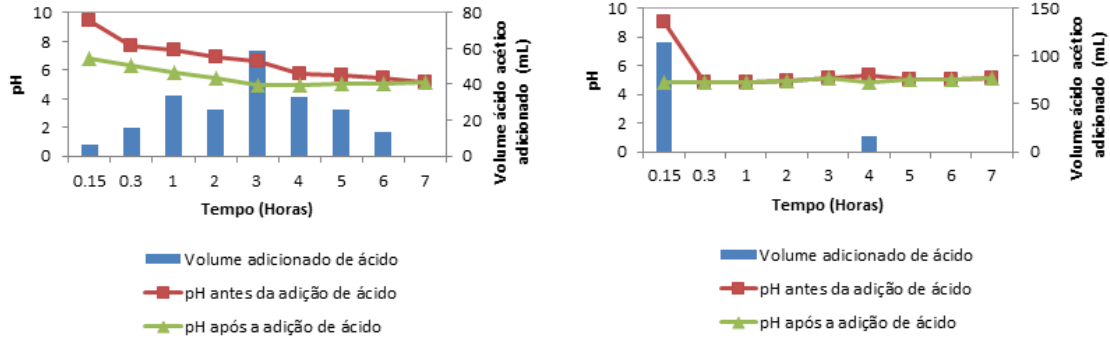


Figura 54A: Lixiviação ácido acético 1º e 2º mês respectivamente, para os grânulos C₉₀_L₁₀_H₃₃

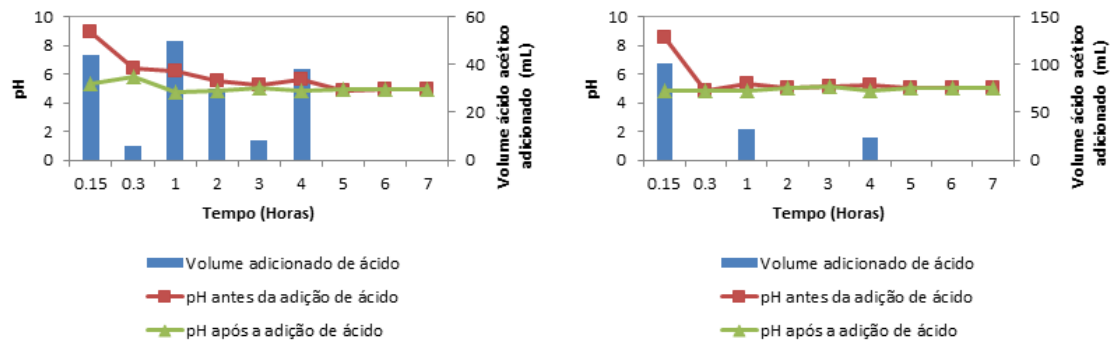


Figura 55A: Lixiviação ácido acético 1º e 2º mês respectivamente, para os grânulos C₇₀_L₃₀_H₄₆

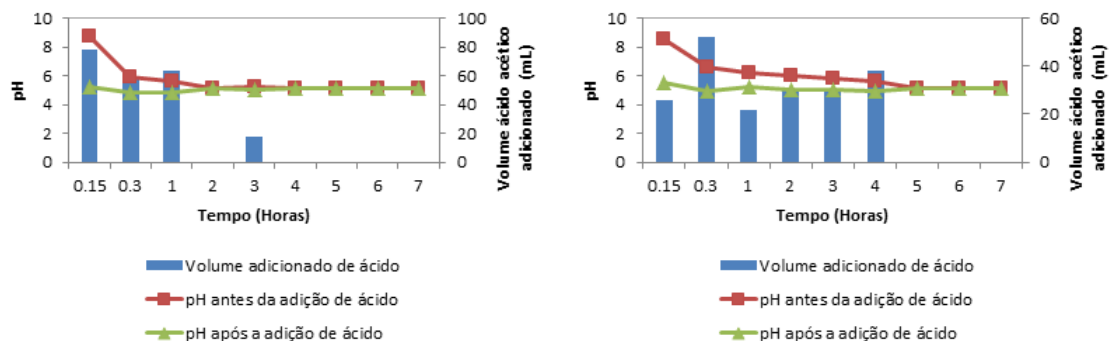


Figura 56A: Lixiviação ácido acético 1º e 2º mês respectivamente, para os grânulos C₆₀_L₄₀_H₅₇

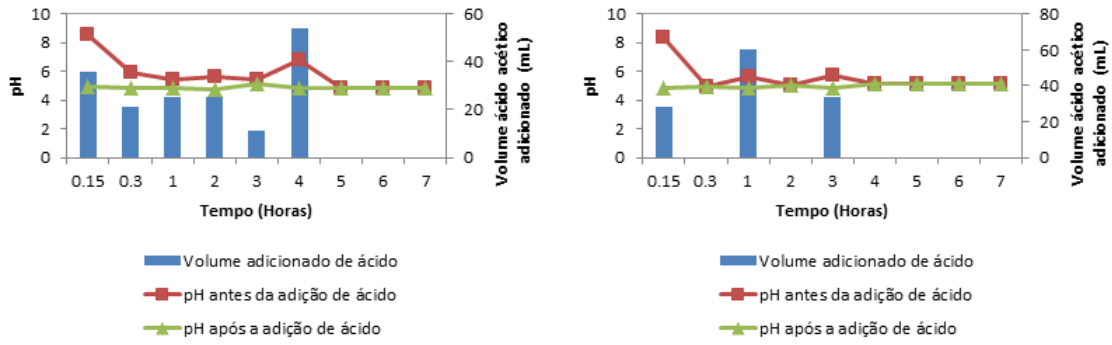


Figura 57A: Lixiviação ácido acético 1º e 2º mês respectivamente, para os grânulos C₅₀_L₅₀_H₆₀

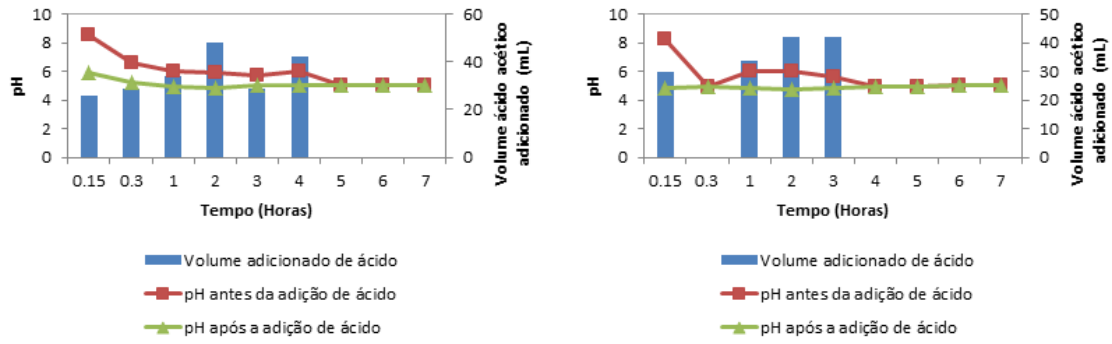


Figura 58A: Lixiviação ácido acético 1º e 2º mês respectivamente, para os grânulos C₅₀_L₅₀_H₅₇

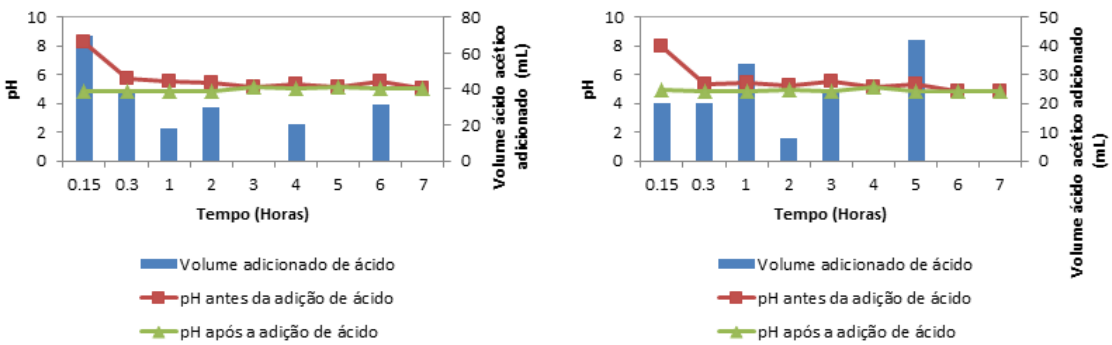


Figura 59A: Lixiviação ácido acético 1º e 2º mês respectivamente, para os grânulos C₃₀_L₇₀_H₅₃

