



**Ana Margarida
Santiago L. Coelho**

**Gestão de Cinzas produzidas em centrais de
cogeração operadas com biomassa**



**Ana Margarida
Santiago L. Coelho**

**Gestão de Cinzas produzidas em centrais de
cogeração operadas com biomassa**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Doutor Luís Tarelho, Professor auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e co-orientação do Doutor Victor Ferreira, Professor associado do Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro.

Dedico esta dissertação aos meus pais, por todo o amor e dedicação e por terem estado sempre ao meu lado, encorajando-me nos momentos difíceis. Obrigada por me incentivarem e me apoiarem a dar este passo. Sem vocês tal não teria sido possível.

o júri

Presidente

Prof. Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda
Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Vogais

Prof. Doutor Luís António da Cruz Tarelho
(orientador)
Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Victor Miguel Carneiro de Sousa Ferreira
(co-orientador)
Professor Associado do Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João António Labrincha Batista
(arguente)
Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço ao meu orientador Professor Doutor Luís Tarelho por estar sempre disponível para esclarecer as dúvidas existentes e pela partilha de conhecimentos. O espírito crítico e a busca de mais e melhores soluções para os problemas encontrados foram um incentivo na realização do trabalho.

Ao Professor Doutor Victor Ferreira, pela disponibilidade e partilha de conhecimentos.

À Rejini Rajamma pela ajuda e partilha de conhecimentos e experiências, essenciais para a realização da dissertação, e por todas as palavras de incentivo e força nos momentos essenciais! (Thanks for all your help and all support words... Thanks for being you!)

À Eng.^a Lurdes e Manuela do Departamento de Ambiente e Ordenamento pela ajuda no decorrer do trabalho laboratorial. Agradeço também à Eng.^a Celeste e Isabel pela ajuda e boa disposição.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Civil e do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, pela ajuda disponibilizada sempre que necessário.

Ao Doutor Eugénio Soares e Doutora Joana Coimbra, do Laboratório Central de Análises, pela disponibilidade e ajuda. Um agradecimento especial à Doutora Lina Carvalho pela disponibilidade na realização das análises laboratoriais, partilha de conhecimentos e esclarecimento das dúvidas existentes.

Às minhas “melheres”, as amigas do coração, Ana Sofia Costa e Vanessa Rosado, pela amizade, apoio e dedicação a que me habituaram, e à Dora Lopes, a nossa estrelinha que brilha no céu. Vocês são únicas!

À Marta Barbosa, pela amizade e apoio nos momentos difíceis, e à Elisabete, a “mulher do rock”... E a todas “as meninas” que tive a oportunidade de conhecer no DAO, pelos momentos passados no decorrer do meu trabalho e por “aquelas pausas” essenciais: Sofia, Cris, Ana Luísa...

À minha família, por todo o apoio e compreensão, em especial aos meus pais, pela confiança que depositaram em mim e por toda a força, apoio e motivação que sempre me deram ao longo da realização deste trabalho.

Ao André pelo seu apoio incondicional.

A todas as pessoas que, directa ou indirectamente, ajudaram na realização desta dissertação.

palavras-chave

Biomassa, cinzas, combustão, valorização, incorporação, gestão.

resumo

A produção de energia térmica e electricidade a partir da combustão de biomassa tem sofrido um aumento em Portugal, onde existe actualmente um importante conjunto de unidades de cogeração e unidades dedicadas à produção de energia eléctrica. Num futuro próximo esse número de unidades será incrementado, logo que entrem em actividade as 17 novas unidades dedicadas à produção de energia eléctrica previstas.

À semelhança do que acontece com qualquer outro combustível sólido, a combustão de biomassa origina um resíduo sólido, as cinzas, cuja gestão apropriada é do máximo interesse, não só do ponto de vista económico mas também ambiental.

No presente trabalho foram avaliadas as opções de gestão de cinzas produzidas em centrais termoeléctricas, ou de cogeração, operadas a biomassa em Portugal. Realizou-se, numa primeira fase, a identificação e caracterização das centrais existentes, actualmente e num futuro próximo, permitindo estimar a produção de cinzas. Em conjunto com a avaliação do Inventário Florestal Nacional foi também possível estimar a disponibilidade de biomassa, no geral e na proximidade de cada central, avaliando se a biomassa existente é suficiente. Numa segunda fase foi realizado o enquadramento jurídico da gestão de cinzas biomassa, numa perspectiva de gestão de resíduos.

Foi seleccionado e estudado o caso de uma central de cogeração de uma indústria de produção de pasta e papel, onde foram recolhidas amostras de cinzas volantes e de fundo, de um sistema de combustão em grelha e um sistema em leito fluidizado. Foi realizada a caracterização das cinzas, sendo posteriormente realizada a avaliação às opções de valorização disponíveis.

keywords

Biomass, ash, combustion, valorization, incorporation, management

abstract

The thermic and electric energy production from biomass combustion had suffered a huge growth in Portugal, where we can actually find a considerable number of cogeneration units, as well as dedicated centrals for electric energy production. In a near future, that number will be increased, as soon as the 17 new dedicated centrals start working.

As it happens with any other solid fuel, biomass combustion originates a solid residue, the ash, which management has the maximum interest, not only from the economic view but also from the environmental view.

In this work it was done an evaluation of ash management options, focusing the ashes produced in thermoelectrics or cogeneration units, working with biomass in Portugal. In a first stage, I've done the identification and characterization of the existing units and of the new ones, calculating the ash production. Analyzing the National Forest Inventory, the availability of ashes were predicted, making it possible to predict if the biomass produced near each central is enough for the needs. In a second stage it was done the background for biomass ash.

It has been selected and studied the case of a cogeneration central from a pulp and paper industry, where there were collected fly ash and bottom ash from a grate system and from a fluidized bed installation. The ash characterization has been made, and then the option evaluation for ash depositing where studied.

Índice Geral

Índice de Tabelas	v
Índice de Figuras	viii
Nomenclatura	x
Capítulo 1	
Introdução	1
1.1. Considerações Gerais	1
1.2. Objectivos do trabalho	2
1.3. Organização do trabalho	3
Capítulo 2	
Combustão de biomassa	4
2.1. Introdução.....	4
2.2. Conceito e formas de biomassa	5
2.3. Enquadramento da utilização da biomassa para a energia.....	7
2.4. Vantagens e desvantagens da biomassa.....	10
2.5. Características e combustão da biomassa.....	11
2.6. Tecnologias de combustão.....	17
2.6.1. Combustão em grelha.....	19
2.6.2. Combustão em leito fluidizado	21
2.6.3. Comparação entre as duas tecnologias.....	23
2.7. Tecnologias de despoeiramento.....	25
2.7.1. Ciclones e multi-ciclones	25
2.7.2. Precipitadores electrostáticos.....	26
2.7.3. Filtros de mangas	27
2.8. Resíduos gerados durante a combustão.....	29
2.9. Utilização sustentável da biomassa e uso do solo	35

Capítulo 3

Gestão de cinzas de centrais termoeléctricas e de cogeração a biomassa	38
3.1. Situação energética em Portugal	38
3.2. Centrais termoeléctricas e de cogeração em Portugal	40
3.2.1. Central Termoeléctrica de Mortágua	40
3.2.2. Ródão Power, S.A.	41
3.2.3. Concurso para as centrais de biomassa florestal	42
3.2.4. Centrais de cogeração.....	45
3.2.5. Centrais actuais e futuras	46
3.3. Recurso biomassa – existência e disponibilidade.....	50
3.4. Consumo de biomassa	56
3.5. Estimativa de produção de cinzas.....	59
3.6. Enquadramento legal para a gestão de cinzas	62
3.7. Destino actual das cinzas em Portugal	64
3.8. Práticas noutros países.....	65

Capítulo 4

Caso de estudo – Cinzas de combustão de biomassa.....	67
PARTE I – Caracterização das cinzas	67
4.1. Introdução	67
4.2. Condições de operação e recolha de amostras	67
4.3. Parâmetros avaliados e técnicas utilizadas	69
4.3.1. Caracterização física	70
4.3.1.1. Determinação do teor de humidade.....	70
4.3.1.2. Análise da granulometria	72
4.3.1.3. Determinação da área superficial específica	73
4.3.1.4. Determinação da densidade	74
4.3.1.5. Análise da microestrutura	75
4.3.2. Caracterização química	75

4.3.2.1. Determinação do teor de cinzas.....	76
4.3.2.2. Análise da composição química elementar.....	77
4.3.2.3. Ensaio de lixiviação.....	79
4.3.2.4. Ensaio de pozolanicidade.....	81
4.3.3. Caracterização cristalográfica.....	83
4.3.4. Caracterização térmica.....	84
PARTE II – Incorporação das cinzas em matérias cimentícias.....	85
4.4. Introdução.....	85
4.5. Propriedades dos materiais.....	87
4.5.1. Cimento.....	87
4.5.2. Agregados.....	88
4.5.3. Água de amassadura.....	89
4.5.4. Adjuvante.....	89
4.6. Estudo das composições utilizadas.....	90
4.7. Amassadura.....	93
4.8. Moldagem, dimensão e conservação dos provetes.....	93
4.9. Ensaio realizado.....	94
4.9.1. Determinação da consistência da argamassa fresca.....	94
4.9.2. Cálculo da densidade.....	95
4.9.3. Determinação do tempo de presa.....	96
4.9.4. Determinação das resistências mecânicas dos provetes.....	97
4.9.5. Determinação da absorção de água por capilaridade.....	100
4.9.6. Determinação da absorção de água por imersão.....	101
Capítulo 5	
Apresentação e discussão de resultados.....	102
5.1. Caracterização das cinzas.....	102
5.1.1. Identificação das amostras.....	102
5.1.2. Caracterização física.....	104

5.1.2.1. Teor de humidade.....	104
5.1.2.2. Análise da granulometria	105
5.1.2.3. Área superficial específica e densidade	109
5.1.2.4. Análise da microestrutura	110
5.1.3. Caracterização química	115
5.1.3.1. Teor de cinzas	115
5.1.3.2. Composição elementar	116
5.1.3.3. Análise dos eluatos.....	119
5.1.3.4. Pozolanicidade	121
5.1.4. Caracterização cristalográfica.....	121
5.1.5. Caracterização térmica.....	122
5.1.6. Comparação das características das cinzas e respectivos eluatos com a legislação de gestão de resíduos.....	125
5.2. Avaliação da incorporação das cinzas	127
5.2.1. Comportamento da argamassa fresca.....	127
5.2.1. Comportamento após 28 dias.....	129
Capítulo 6	
Considerações finais	133
Referências Bibliográficas	136
Endereços electrónicos consultados:.....	151
ANEXOS	152

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Exemplos de fontes de biomassa.....	7
Tabela 2 – Características da biomassa e principais efeitos sobre a combustão.....	17
Tabela 3 – Tabela resumo com a comparação entre as duas tecnologias.....	24
Tabela 4 – Tabela resumo com as características das várias tecnologias de despoejamento	28
Tabela 5 – Percentagens das várias fracções de cinzas de diferentes combustíveis	30
Tabela 6 – Concentrações médias e desvios padrão de nutrientes nas várias fracções de cinzas, expressas em percentagem e base seca.....	31
Tabela 7 – Concentrações médias de metais pesados nas várias fracções de cinzas, expressas em percentagem e base seca.....	31
Tabela 8 – Concentrações médias de carbono orgânico, ião cloreto e contaminantes orgânicos nas várias fracções de cinzas, expressas em base seca.....	32
Tabela 9 – Concentrações médias de ião cloreto e PCDD/F nas várias fracções de cinzas, expressas em base seca.	33
Tabela 10 – Valores de pH e condutividade eléctrica nas várias fracções de cinzas.....	33
Tabela 11 – Concentrações de Si, Fe, Mn, Al e carbonatos na fracção aplicável nos solos.....	34
Tabela 12 – Quantidades médias solúveis em água de alguns nutrientes na fracção aplicável nos solos (...)	35
Tabela 13 – Potência instalada das centrais de produção de energia eléctrica a partir de FER, expressa em MW	39
Tabela 14 – Tabela Características das centrais termoeléctricas e de cogeração actuais e futuras em Portugal.	48
Tabela 15 – Disponibilidade anual de resíduos florestais estimada por Barreto.	52
Tabela 16 – Disponibilidade de biomassa disponível para aproveitamento energético por origem.....	52
Tabela 17 – Produção de biomassa florestal	53
Tabela 18 – Disponibilidade potencial de biomassa florestal	53
Tabela 19 – Resíduos anuais estimados por espécie.	54
Tabela 20 – Quantidade de resíduos de biomassa produzidos e disponíveis para combustão.	55
Tabela 21 – Estimativa de BFR disponível em cada distrito, em toneladas secas/ano.....	56
Tabela 22 – Avaliação da BFR disponível e potência eléctrica máxima e comparação com a potência instalada no futuro, por distrito.....	58
Tabela 23 – Características dos diferentes tipos de biomassa considerados	59
Tabela 24 – Estimativa de produção de cinzas, actualmente e no futuro.....	61
Tabela 25 - Valores limite de concentração de metais pesados nas lamas e de quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidas nos solos cultivados, com base numa média de 10 anos (Decreto-Lei.63	

Tabela 26 - Valores limite de concentração de compostos orgânicos nas lamas destinadas à agricultura	63
Tabela 27 - Valores limites de lixiviação.	64
Tabela 28 – Métodos e técnicas de análise para determinação da composição elementar	78
Tabela 29 – Factores de conversão para óxidos dos elementos maioritários nas cinzas.	79
Tabela 30 – Características químicas do cimento CEM I 42,5R.	87
Tabela 31 – Propriedades físicas do cimento CEM I 42,5R.	88
Tabela 32 – Resistências mecânicas à compressão do CEM I 42,5R.	88
Tabela 33 – Componentes potenciais do cimento.....	88
Tabela 34 – Distribuição granulométrica da areia.	89
Tabela 35 – Propriedades do <i>Sikament 300 Plus</i> e dosagens recomendadas.	90
Tabela 36 – Quantidades utilizadas em cada mistura na incorporação de cinzas por substituição do cimento.	91
Tabela 37 - Quantidades utilizadas em cada mistura na incorporação de cinzas por adição ao cimento.....	91
Tabela 38 – Quantidades utilizadas em cada mistura na incorporação de cinzas por substituição das areias.	92
Tabela 39 – Teores de humidade calculados para as várias amostras de cinzas da grelha.....	104
Tabela 40 - Teores de humidade calculados para as várias amostras de cinzas do leito.....	104
Tabela 41 – Área superficial, densidade e diâmetro médio das partículas para as diferentes cinzas.....	109
Tabela 42 – Análise por FRX das diferentes cinzas (% bs).	117
Tabela 43 – Caracterização elementar das várias cinzas obtidas por ICP-MS.....	119
Tabela 44 - Proporções dos elementos lixiviados em relação à amostra inicial para as diferentes cinzas.	120
Tabela 45 – Volumes de HCl e concentração de $(CaOH)_2$	121
Tabela 46 – Comparação entre os valores limite do Decreto-Lei n.º 276/2009 e os valores nas diferentes cinzas.	126
Tabela 47 - Comparação entre os valores limite do Decreto-Lei n.º 183/2009 e os valores nas diferentes cinzas (mg/kg bs; análise ao lixiviado).	126
Tabela 48 – Propriedades da argamassa fresca das diferentes composições.	128
Tabela 49 – Estimativa da produção de cinzas nas centrais termoeléctricas e de cogeração actuais e futuras em Portugal.	153
Tabela 50 – Resultados dos vários ensaios de determinação do teor de humidade.	157
Tabela 51 – Distribuição granulométrica das cinzas CV_G através de peneiração.	159
Tabela 52 – Distribuição granulométrica das cinzas CV_aG através de peneiração.	159
Tabela 53 – Distribuição granulométrica das cinzas CV_L através de peneiração.....	159
Tabela 54 – Distribuição granulométrica das cinzas CF_G através de peneiração.	160
Tabela 55 – Distribuição granulométrica das cinzas CF_L através de peneiração.....	160

Tabela 56 – Resultados experimentais na determinação da densidade real das cinzas e da areia.....	161
Tabela 57 - Resultados dos vários ensaios de determinação do teor de cinzas e carbono orgânico.....	162
Tabela 58 – Comparação entre as quantidades dos óxidos majoritários determinados por FRX e ICP-MS.	162
Tabela 59 – Valores obtidos nas lixiviações das cinzas CV _G	163
Tabela 60 – Valores obtidos nas lixiviações das cinzas CV _L	164
Tabela 61 – Valores obtidos nas lixiviações das cinzas CF _G	165
Tabela 62 – Valores obtidos nas lixiviações das cinzas CF _L	166
Tabela 63 – Valores obtidos na análise da solução de cristais das CF _L	167
Tabela 64 – Resultados obtidos na determinação da densidade da argamassa fresca e dos provetes após 24 horas e 28 dias.	168
Tabela 65 – Resultados obtidos na determinação da resistência à flexão.	171
Tabela 66 – Resultados obtidos na determinação da resistência à compressão.	172
Tabela 67 – Valores obtidos na determinação da absorção de água por imersão.	179

Índice de Figuras

Figura 1 - Exemplos de sistemas de combustão em grelha para biomassa. (a) Queima de resíduos sólidos urbanos num sistema de grelha recíproca; (b) Queima de palha num sistema de grelha vibratória (Yin <i>et al.</i> , 2008).	20
Figura 2 – Esquema representativo do fornecimento de ar e diferentes zonas resultantes.....	20
Figura 3 – Esquema de caldeira de combustão em leito fluidizado borbulhante (à esquerda) e em leito fluidizado circulante (à direita). (Adaptado de: Costa, 2008).....	22
Figura 4 – Aspecto geral de um ciclone (à esquerda) e de um multi-ciclone (à direita).	26
Figura 5 – Aspecto geral de um precipitador electrostático (Adaptado de: www.hamon.com.br/prod_esp_desc.htm).	27
Figura 6 - Aspecto geral de um filtro de mangas (Adaptado de: http://www.aletronindustrial.com.br/manga.php).	28
Figura 7 – Diferentes fracções de cinzas produzidas numa central de combustão de biomassa (Adaptado de: Obernberger <i>et al.</i> , 1997).	29
Figura 8 – Ciclo de materiais de uma utilização ambientalmente sustentável da biomassa (Adaptado de: Loo e Koppejan, 2008).	36
Figura 9 – Produção de energia eléctrica em Portugal (Fonte: DGEG).	39
Figura 10 - Distribuição de fitomassa em sub-coberto florestal e de risco estrutural de incêndio por concelho (DGEG, 2006).	43
Figura 11 – Localização e tipologia dos 15 lotes (DGEG, 2006).....	43
Figura 12 – Área por uso do solo em Portugal continental (Fonte: DGRF, 2007).	50
Figura 13 – Distribuição geográfica das espécies dominantes em Portugal continental (Fonte:DGRF, 2007).51	
Figura 14 – Esquema ilustrativo do método da quartilha (CEN/TS 14780:2005).	69
Figura 15 - Caracterização das cinzas: parâmetros avaliados e técnicas utilizadas.	71
Figura 16 - Esquema e ordem dos peneiros usados: 1 – diâmetro das aberturas dos peneiros; 2- adição de material; 3 – Sentido do material (Adaptado de CEN/TS 15149-2:2006).	73
Figura 17 – Agitação das amostras com agitador mecânico. As amostras correspondem às cinzas CV _G , CF _G , CV _L e CF _G (da esquerda para a direita).	80
Figura 18 – Esquema de montagem do método simplificado de Chapelle (Adaptado de: Raverdy <i>et al.</i> (1980)).	83
Figura 19 – Estudo das diferentes composições cimentíceas: parâmetros avaliados e técnicas utilizadas. ...	86
Figura 20 – Aspecto visual da substituição de 30% de areia por cinzas de fundo da grelha.	92
Figura 21 – Misturador de laboratório usado nas várias amassaduras.	93
Figura 22 – Exemplo de molde utilizado no fabrico de provetes.	94

Figura 23 – Mesa de espalhamento utilizada: A) visão geral do equipamento; B) disco com o molde tronco-cônico centrado; C) marcações do diâmetro no disco;	95
Figura 24 – Aparelho de Vicat utilizado nos ensaios: A) visão geral do equipamento; B) pormenor do molde e agulha	97
Figura 25 – Esquema do ensaio de resistência à flexão realizado	98
Figura 26 – Equipamento usado nos ensaios de flexão: A) visão geral do equipamento; B) pormenor da prensa durante o ensaio.	98
Figura 27 – Esquema do ensaio de resistência à compressão realizado	99
Figura 28 - Equipamento usado nos ensaios de compressão: A) visão geral do equipamento; B) pormenor da prensa durante o ensaio.	99
Figura 29 – Alguns provetes durante o ensaio de absorção de água por capilaridade	100
Figura 30 – Amostras de cinzas recolhidas no sistema de combustão em grelha: CV_G , CVa_G e CF_G (da esquerda para a direita).....	103
Figura 31 - Amostras de cinzas recolhidas no sistema de combustão em leito fluidizado: CV_L e CF_L (da esquerda para a direita).....	103
Figura 32 – Distribuição do tamanho das partículas das diferentes cinzas por 6 fracções.	106
Figura 33 – Distribuição do tamanho de partículas das CV_G	107
Figura 34 - Distribuição do tamanho de partículas das CV_L	107
Figura 35 - Distribuição do tamanho de partículas das CF_G	108
Figura 36 - Distribuição do tamanho de partículas das CF_L	108
Figura 37 – Imagem de SEM das CV_G , para várias ampliações: A) 500x, B) 2000x, C) 3000x.....	111
Figura 38 - Imagem de SEM das CV_L , para várias ampliações: A) 500x, B) 2000x, C) 3000x.....	112
Figura 39 - Imagem de SEM das CF_G , para várias ampliações: A) 30x, B) 100x, C) 100x, D) 200x.....	113
Figura 40 - Imagem de SEM das CF_L , para várias ampliações: A) 30x, B) 100x, C) 200x.	114
Figura 41 – Teores de carbono orgânico das diferentes cinzas.	115
Figura 42 – Difractograma de raios-X das diferentes cinzas. As fases identificadas são:.....	122
Figura 43 – Curva de análise TG/ATD das cinzas CV_G	123
Figura 44 - Curva de análise TG/ATD das cinzas CV_L	123
Figura 45 - Curva de análise TG/ATD das cinzas CF_G	124
Figura 46 - Curva de análise TG/ATD das cinzas CF_L	125
Figura 47 – Densidades determinadas ao fim de 1 e 28 dias.....	129
Figura 48 – Valores obtidos nos ensaios de resistência à flexão das diferentes composições.....	130
Figura 49 – Valores obtidos nos ensaios de resistência à compressão das diferentes composições.....	130
Figura 50 – Coeficientes de absorção determinados para as várias composições.....	131
Figura 51 – Coeficientes de absorção por imersão determinados para as várias composições.....	131

Nomenclatura

Asup – Área superficial específica (m²/g);

A – Absorção de água por unidade de superfície (kg/m²);

C – Teor em carbono (%);

ρ – Densidade (g/cm³);

F – força/carga (N);

m – massa (g ou kg);

P – Pressão (Pa);

POT – Potência (MW);

R – Resistência (N/mm²);

S – Coeficiente de absorção (kg/m².min^{0,5});

t – tempo (min, h ou d)

V – volume (m³ ou cm³);

W – Teor de humidade (%);

Z – Teor de cinzas (%);

Símbolos químicos

Al – Alumínio;

As – Arsénio;

C – Carbono;

CO₂ – Dióxido de carbono;

Ca – Cálcio;

Cd – Cádmio;

Cl – Cloro;

Co – Cobalto;

Cr – Crómio;

Cu – Cobre;

F – Flúor;

Fe – Ferro;

H – Hidrogénio;

H₂O – Água;

K – Potássio;

Mg – Magnésio;

Mn – Manganês;

Mo – Molibdénio;

N – Azoto;

Na – Sódio;

Ni – Níquel;

Na – Sódio;

O – Oxigénio;

P – Fósforo;

Pb – Chumbo;

S – Enxofre;

SO₂ – Dióxido de enxofre;

Si – Silício;

SiO₂ – Sílica;

Ti – Titânio;

V – Vanádio;

Zn – Zinco;

Índices

bs – base seca;

btq – base tal e qual;

e – eléctrico;

t – térmico;

Siglas Utilizadas

BFR – Biomassa floresta residual;

CBE – Centro da Biomassa para a Energia;

ECN – Energy Reseach Centre of the Netherlands;

FER – Fontes de Energia Renováveis;

FRX – Fluorescência de raio-X;

GEE – Gases com Efeito de Estufa;

HAP – Hidrocarbonatos aromáticos policíclicos;

HC – Hidrocarbonetos;

ICP-MS – Espectrometria de massa por ionização acoplada de plasma;

IFN – Inventário Nacional Florestal;

IPC – Índice de preços no consumidor;

LCA – Laboratório Central de Análises;

LER – Lista Europeia de Resíduos;

LFB – Leito fluidizado borbulhante;

LFC – Leito fluidizado circulante;

MADRP – Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas;

MEI – Ministério da Economia e Inovação;

PCDD/F – Policlorodibenzodioxinas/furanos;

PCI – Poder calorífico inferior;

PCS – Poder calorífico superior;

RCM – Resolução do Conselho de Ministros;

UE – União Europeia;

Capítulo 1

Introdução

1.1. Considerações Gerais

Portugal é um país com escassos recursos energéticos próprios, nomeadamente aqueles que são responsáveis pela generalidade das necessidades energéticas na maioria dos países desenvolvidos, uma vez que não dispõe de poços de petróleo, minas de carvão ou depósitos de gás. No entanto, é um país com enorme potencial relativamente às fontes de energia renováveis, atendendo à localização, características e recursos naturais do seu território.

A busca de novas soluções energéticas, em conjunto com as crescentes preocupações ambientais, desencadearam um aumento na procura e conversão de recursos energéticos renováveis a nível mundial. Portugal, sendo um país privilegiado em relação às energias renováveis, apostou também num aumento de produção de energia a partir de renováveis. O aproveitamento das fontes de energia hídrica, solar, eólica, geotérmica, das ondas do mar e da biomassa constitui um desafio prioritário da actual política energética, com o objectivo não só de reduzir a dependência energética do exterior, mas também do ponto de vista ambiental, no sentido de não aumentar, ou até mesmo reduzir, o consumo de energias que conduzem a emissões de gases com efeito de estufa, de forma a combater as alterações climáticas.

A par da energia hídrica e eólica, a biomassa representa um papel importante na produção de energia eléctrica a partir de renováveis, não só devido ao elevado potencial de Portugal para este recurso, mas também devido ao vasto conjunto de vantagens que a energia proveniente da biomassa apresenta: para além de reduzir a emissão de gases com efeito de estufa, apresenta um balanço nulo de dióxido de carbono (considera-se que a biomassa absorve durante o seu crescimento quantidades de dióxido de carbono iguais às que liberta durante a queima), funciona como um incentivo à limpeza das florestas, diminuindo o risco de incêndio e permite o reaproveitamento de resíduos.

A produção de energia térmica e electricidade a partir da combustão de biomassa tem sofrido um aumento em Portugal, onde existe actualmente um importante conjunto de unidades de cogeração e unidades dedicadas à produção de energia eléctrica. Num futuro próximo esse número de unidades será

incrementado, logo que entrem em actividade as 17 novas unidades dedicadas à produção de energia eléctrica previstas.

O desenvolvimento industrial e a busca de índices de produtividade mais elevados levam não só a uma rápida diminuição da disponibilidade de recursos naturais, mas também a um aumento da produção de resíduos e subprodutos, a maioria deles não directamente recicláveis. À semelhança do que acontece com qualquer outro combustível sólido, a combustão de biomassa origina um resíduo sólido, as cinzas, cuja gestão apropriada é do máximo interesse, não só do ponto de vista económico mas também ambiental.

Actualmente, a maioria das cinzas de biomassa são depositadas em aterro, acto que pode ser encarado como um desperdício de nutrientes (Pels *et al.*, 2005). É imprescindível encontrar formas economicamente viáveis de utilizar estas cinzas, não só pelo facto da sua produção estar a aumentar acentuadamente, pelo elevado custo e falta de espaço para a deposição de resíduos ou por as legislações ambientais estarem cada vez mais rigorosas, mas principalmente devido ao elevado valor em termos de nutrientes e propriedades físicas, que tornam a utilização das cinzas na agricultura, nas florestas ou na indústria de construção uma opção interessante.

O teor em metais pesados ou poluentes orgânicos podem ser um factor limitante na utilização de cinzas resultantes da combustão de biomassa. Apresentam características diferentes das cinzas de combustão de carvão, em particular no que respeita à composição de espécies alcalinas, como o sódio, o cálcio ou o potássio, o que pode inviabilizar algumas estratégias de valorização material aplicadas por exemplo às cinzas de carvão, como a incorporação em cimentos. Devem por isso ser estudadas estratégias de gestão de cinzas de biomassa, não só relativamente à possibilidade de valorização por incorporação em materiais, mas também em relação à possibilidade de reciclagem das cinzas.

1.2. Objectivos do trabalho

Este trabalho tem como objectivo geral avaliar as opções de gestão de cinzas produzidas em centrais termoeléctricas, ou de cogeração, operadas com biomassa.

Para a sua realização foram estabelecidos alguns objectivos mais específicos, nomeadamente:

- Estimativa do montante de cinzas produzidas em Portugal Continental em centrais termoeléctricas, ou de cogeração, operadas com biomassa;
- Caracterização das cinzas produzidas nessas centrais, sendo analisado o caso de uma instalação;

- Avaliação da possibilidade de valorização das cinzas por incorporação em materiais cimentícios;
- Avaliação de opções de gestão de cinzas e respectivo enquadramento legal (numa perspectiva de gestão de resíduos);

1.3. Organização do trabalho

O presente trabalho está organizado em seis capítulos, de modo a facilitar a compreensão do processo de combustão de biomassa, a produção e origem das diferentes cinzas, a sua caracterização e opções de valorização ou eliminação. Assim, o trabalho segue a estrutura apresentada:

- **Capítulo 1 – Introdução**, onde são efectuadas breves considerações gerais sobre a produção de energia a partir de biomassa, os objectivos e a organização do trabalho.
- **Capítulo 2 – Combustão de biomassa**, onde é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o enquadramento da utilização da biomassa para a energia, as vantagens e desvantagens da biomassa, a caracterização da biomassa e dos resíduos gerados durante a combustão, as tecnologias de combustão e de despoejamento e a utilização sustentável da biomassa e uso do solo.
- **Capítulo 3 – Gestão de cinzas de centrais termoeléctricas e de cogeração a biomassa**, onde são apresentadas as centrais em Portugal, os recursos de biomassa florestal e o consumo esperado. É também apresentada a estimativa de produção de cinzas, na actualidade e num futuro próximo, o enquadramento legal para a gestão de cinzas e os destinos actuais em Portugal. Por fim são enumeradas as práticas de gestão de cinzas noutros países.
- **Capítulo 4 – Caso de estudo – Cinzas de combustão de biomassa**, onde está descrito o trabalho experimental. Este Capítulo está dividido em duas partes: a primeira referente à caracterização de cinzas e a segunda em relação aos estudos de incorporação em materiais cimentícios.
- **Capítulo 5 – Apresentação e discussão de resultados**, onde é efectuada a análise dos resultados obtidos durante a caracterização das cinzas.
- **Capítulo 6 – Considerações Finais**, onde são apresentadas as conclusões respeitantes à análise efectuada no Capítulo IV.

Capítulo 2

Combustão de biomassa

2.1. Introdução

A energia representa um papel crucial nos dias de hoje. É necessária para o aquecimento, a iluminação e para cozinhar alimentos nas habitações, assim como para todas as actividades industriais, comerciais e de transporte. Em termos globais, o consumo de energia está a aumentar rapidamente: cerca de 2% ao ano na década de 1990-2000, esperando-se aumentos mais elevados no período de 2000-2020 (Comissão Europeia, 2005).

Segundo dados da Eurostat sobre 2007, os combustíveis fósseis apresentam ainda uma relevância extrema no consumo de energia da União Europeia (UE): o carvão, gás natural, óleo de crude e petróleo foram responsáveis por 79% da energia consumida, 15% foram de origem nuclear e as energias renováveis foram responsáveis pelos restantes 6%. Esta dependência dos combustíveis fósseis é prejudicial à UE, não só devido à quantidade de poluentes que estes combustíveis emitem durante a queima, incluindo gases com efeito de estufa responsáveis pelas alterações climáticas, mas também devido aos riscos associados à segurança do fornecimento destes combustíveis.

A UE assumiu o compromisso de substituir a energia proveniente dos combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis. Provavelmente, a forma mais rápida e fácil de substituir quantidades elevadas de energia proveniente de combustíveis fósseis por energia sustentável é através da substituição da combustão destes combustíveis por biomassa (Cremers, 2009). Actualmente, a energia proveniente da biomassa e resíduos é a que representa uma maior fracção na contribuição das renováveis para a produção de energia na UE, tendo 69% da energia renovável resultado da biomassa em 2007, incluindo biocombustíveis e biogás (Eurostat).

A biomassa apresenta várias vantagens como fonte de energia. Para além de poder ser usada para produzir uma ampla variedade de produtos – calor, electricidade, combustíveis sólidos, combustíveis líquidos para os transportes ou combustíveis gasosos – apresenta-se sobre variadas formas e é abundante em toda a Europa. Para além disso, é uma tecnologia que não aumenta o teor de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera.

Nas últimas décadas foram feitos grandes progressos na utilização da biomassa, tanto em termos de conversão da biomassa em diferentes produtos, como o biodiesel ou o bioetanol, mas também no desenvolvimento de novos equipamentos e tecnologias que permitam uma melhor utilização da biomassa, como melhores tecnologias de combustão ou caldeiras automáticas para a queima de pellets (Comissão Europeia, 2005). As prioridades da UE no desenvolvimento e investigação da biomassa para a electricidade, aquecimento e refrigeração, e correspondentes objectivos, estão presentes no *7th Framework Programme* (2007-2013), tendo sido já introduzidas medidas legislativas de apoio ao uso da energia derivada da biomassa.

2.2. Conceito e formas de biomassa

A biomassa é o material vegetal derivado da reacção entre o CO₂ no ar, a água e a luz solar, através da fotossíntese, produzindo hidratos de carbono. A fotossíntese converte menos de 1% da luz solar, armazenando-a na forma de energia química. Se a biomassa for processada de forma eficiente, por forma química ou biológica, através da extracção da energia armazenada e consequente produção de energia em combinação com o oxigénio, o carbono é oxidado em CO₂ e água. Este processo tem a vantagem de ser cíclico, uma vez que o CO₂ fica disponível para a produção de nova biomassa (McKendry, 2002a).

No geral, qualquer combustível orgânico não fóssil pode ser considerado biomassa para combustível. Segundo o *“Livro Branco para uma Estratégia e um Plano de Acção comunitários”*, a biomassa é um recurso com uma vasta distribuição que inclui, para além da biomassa lenhosa e dos resíduos da indústria de madeira, as culturas energéticas, os resíduos agrícolas e efluentes agro-alimentares, os estrumes e a fracção orgânica dos resíduos sólidos municipais, os resíduos domésticos triados e as lamas de esgotos.

Na Directiva 2001/77/CE, de 27 de Setembro, a biomassa é definida como a fracção biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fracção biodegradável de resíduos industriais e urbanos.

No Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro, que estabelece o regime geral da gestão de resíduos, é apresentada uma definição mais detalhada de biomassa, fazendo a distinção entre biomassa, biomassa agrícola e biomassa florestal. Assim, segundo este Decreto-Lei:

- *“Biomassa”* são todos os produtos que consistem, na totalidade ou em parte, numa matéria vegetal proveniente da agricultura ou da silvicultura, que pode ser utilizada como combustível para efeitos de

recuperação do seu teor energético, bem como os resíduos a seguir enumerados quando utilizados como combustível:

- i) Resíduos vegetais provenientes da agricultura e da silvicultura que não constituam biomassa florestal ou agrícola;
 - ii) Resíduos vegetais provenientes da indústria de transformação de produtos alimentares, se o calor gerado for recuperado;
 - iii) Resíduos vegetais fibrosos provenientes da produção de pasta virgem e de papel se forem co-incinerados no local de produção e o calor gerado for recuperado;
 - iv) Resíduos de cortiça;
 - v) Resíduos de madeira, com excepção daqueles que possam conter compostos orgânicos halogenados ou metais pesados resultantes de tratamento com conservantes ou revestimento, incluindo, em especial, resíduos de madeira provenientes de obras de construção e demolição.
- “*Biomassa agrícola*” é a matéria vegetal proveniente da actividade agrícola, nomeadamente de podas de formações arbóreo-arbustivas, bem como material similar proveniente da manutenção de jardins.
 - “*Biomassa florestal*” é a matéria vegetal proveniente da silvicultura e dos desperdícios de actividade florestal, incluindo apenas o material resultante das operações de condução, nomeadamente de desbaste e de desrama, de gestão de combustíveis e da exploração dos povoamentos florestais, como os ramos, bicadas, cepos, folhas, raízes e cascas.

A biomassa surge assim de diversas formas, cada uma com propriedades, usos e vantagens específicas. As principais fontes são madeira de florestas com rotação curta ou convencional ou de outras culturas energéticas, resíduos florestais ou agrícolas e subprodutos e resíduos de sistemas municipais e industriais.

A energia que pode ser obtida de uma fonte em particular depende principalmente da sua composição química e do teor de humidade (Comissão Europeia, 2005). Na Tabela 1 são apresentados alguns exemplos de fontes de biomassa.

A biomassa que pode ser utilizada na produção de energia tem duas origens distintas: a produção dedicada de biomassa para fins energéticos e a biomassa disponível, resultante da actividade produtiva para fins alimentares ou florestais (MADRP, 2005). No presente trabalho será focada a biomassa florestal residual (BFR), uma vez que este será o principal combustível a ser consumido nas Centrais Termoeléctricas dedicadas à produção de energia eléctrica previstas.

Tabela 1 – Exemplos de fontes de biomassa (Adaptado de Comissão Europeia, 2005; Gominho, 2008).

Categoria	Exemplos
Plantações dedicadas	<ul style="list-style-type: none"> • Florestas de curta rotação (eucalipto, salgueiro, choupo) • Culturas perenes (miscanthus, cardo) • Culturas agrícolas (colza, beterraba, cana-de-açúcar)
Resíduos	<ul style="list-style-type: none"> • Madeira de desbastes e abates florestais • Palhas de cereais • Resíduos de culturas alimentares e industriais (cana-de-açúcar, chá, árvores de borracha, coqueiros)
Subprodutos e resíduos sólidos	<ul style="list-style-type: none"> • Resíduos de serrações • Estrumes/adubos • Lamas residuais • Fração orgânica de resíduos municipais • Óleos vegetais e gorduras usados

2.3. Enquadramento da utilização da biomassa para a energia

Uma das primeiras utilizações de biomassa para a obtenção de energia foi o uso do fogo como fonte de luz e calor. A biomassa, hoje vista como uma fonte de energia renovável, foi por muito tempo a principal fonte energética utilizada pelo homem, permitindo a exploração de minerais, metais e minérios. A invenção da máquina a vapor, no século XIX, permitiu a utilização de biomassa para obtenção de energia mecânica, até aí possível somente com recurso ao vento ou à água.

Com a Revolução Industrial a biomassa atingiu uma importância máxima, com o uso da lenha na indústria siderúrgica, além da sua aplicação nos transportes. Verificou-se ainda um aumento da produção de energia a partir do carvão e um aumento exponencial da população e das actividades económicas, levando a necessidades energéticas crescentes. Só depois da II Guerra Mundial o petróleo passou a ter a relevância que tem ainda hoje na economia mundial.

Com a forte dependência energética relativamente ao petróleo, agravada pelo crescente aumento do seu preço, e com a consciencialização do problema do aquecimento global, a produção de energia a partir de Fontes de Energia Renováveis (FER) adquiriu especial importância. A problemática do ambiente começou a ser debatida e começaram a ser elaborados acordos em algumas conferências, como a Conferência de Estocolmo, em 1978, e a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre as Alterações Climáticas, no Rio de Janeiro em 1992, mas o Protocolo de Quioto, adoptado em Dezembro de 1997, foi o primeiro acordo

internacional a estabelecer compromissos rígidos para a redução de emissões de gases com efeito de estufa (GEE), responsáveis pelo aquecimento global.

Na UE a imposição de metas para a produção de energia a partir da FER foi demonstrada no *"Livro Branco para uma Estratégia e um Plano de Acção comunitários"*, elaborado em 1997, onde foi definido o objectivo de conseguir uma contribuição de 12% das FER para o consumo interno bruto de energia na UE até 2010.

Em 2001, na Directiva 2001/77/CE de 27 de Setembro, foram estabelecidas as metas de 22,1% para a UE e de 39% para Portugal de electricidade produzida a partir das FER no consumo total da electricidade em 2010, sendo a contribuição de Portugal a terceira maior da UE15. Nesta Directiva foi também estabelecida a obrigatoriedade de todos os Estados-Membros publicarem, pela primeira vez em 2003 e posteriormente de dois em dois anos, um relatório que inclua a análise da realização das metas indicativas nacionais, relatório esse que permite que a Comissão avalie até que ponto os Estados-Membros progrediram na realização das metas nacionais, e se as metas indicativas nacionais são compatíveis com a meta indicativa global de 12% do consumo de energia e com a quota indicativa de 22,1% de electricidade produzida em 2010.

Em Dezembro de 2005 a UE elaborou o *"Plano de acção Biomassa"*, onde foram definidas medidas destinadas a aumentar o desenvolvimento da produção de energia a partir da biomassa. O *Plano de acção* esclarece as medidas necessárias para a realização dos objectivos propostos em termos de produção de electricidade a partir das FER, medidas essas importantes uma vez que a biomassa representa cerca de metade das energias renováveis utilizadas na UE. Em 2006 a Comissão das Comunidades Europeias realizou uma revisão da sua política energética, objecto de um *"Livro Verde"* com três grandes objectivos – competitividade, sustentabilidade e segurança do abastecimento. A publicação do *Livro Verde* conduziu a vários debates sobre o futuro da política energética europeia, e em 2007 a Comissão publicou o *"Roteiro das Energias Renováveis"*, apresentando uma visão a longo prazo para as FER na UE, propondo uma meta obrigatória de uma quota de 20% de energias renováveis no consumo energético da UE em 2020, meta esta aprovada ainda em 2007.

Mais recentemente, na Directiva 2009/28/CE de 23 de Abril, foi definida a obrigatoriedade de todos os Estados-Membros notificarem os seus planos de acção nacionais para as energias renováveis à Comissão até ao final de Junho de 2010, tendo sido estabelecidos objectivos globais nacionais obrigatórios e medidas para a utilização de energia proveniente de fontes renováveis. Em 2005, Portugal tinha uma quota de 20,5% de energia provenientes de FER no consumo final de energia, tendo sido estabelecido o objectivo de 31% para 2020.

Dos compromissos internacionais assumidos resultaram estratégias e planos nacionais destinados ao cumprimento dos objectivos propostos. A biomassa florestal surge neste âmbito como um dos recursos endógenos a considerar para a produção de energia eléctrica, estando previsto na Resolução do Conselho de Ministros (RCM) n.º 63/2003, de 28 de Abril, um aumento de 10 MW, em 2001, para 150 MW em 2010. Na RCM n.º 171/2004, de 29 de Novembro, foi aprovado o “Programa de Actuação para reduzir a dependência de Portugal face ao petróleo”, onde se previa um aumento significativo da produção de energia a partir de FER, no qual a “medida E3 – Estímulo à utilização da biomassa residual florestal”, estabeleceu medidas para a criação de incentivos à existência de circuitos de recolha e transporte, aumentando a fiabilidade, reduzindo o custo da biomassa e promovendo a prevenção de fogos florestais.

Em 2005 é publicado o Decreto-Lei n.º 33-A/2005, de 16 de Fevereiro, que actualiza a tarifa de remuneração da energia eléctrica produzida em centrais de biomassa: a tarifa é garantida por um período de 15 anos, com uma remuneração no primeiro ano de 105-110 €/MWh, sofrendo uma actualização com o índice de preços no consumidor (IPC).

Com a RCM n.º 169/2005, de 24 de Outubro, é definida a Estratégia Nacional para a Energia, tendo como uma das medidas a adoptar a valorização da biomassa florestal, de forma compatível com as indústrias da madeira e da pasta de papel. A aposta na promoção da produção de electricidade a partir de FER é reforçada com o Programa Nacional para as Alterações Climáticas (PNAC 2006) e em 2007, na Publicação “Energia e Alterações Climáticas”, foram definidas metas mais ambiciosas, visando superar a meta estabelecida na Directiva 2001/77/CE: a produção de electricidade com base em energias renováveis passa de 39% para 45% do consumo em 2010, com uma aposta forte em todas as vertentes, e 5 e 10% do carvão utilizado nas centrais de Sines e do Pego deverá ser substituído por biomassa ou resíduos até 2010. Foram estabelecidos novos objectivos para as várias FER, em especial para a biomassa: foi previsto um aumento de 100 MW de capacidade para produção eléctrica até 2010 (um aumento de 67%), elevando assim para um total de 250 MW, através da criação de uma rede descentralizada de centrais de biomassa, promovendo uma estreita articulação entre o recurso florestal e a política de combate ao risco de incêndios.

Em 2007, no Decreto-Lei n.º 225/2007, de 31 de Maio, são concretizadas um conjunto de medidas ligadas às energias renováveis, previstas na RCM n.º 169/2005: são revistos os critérios de remuneração de electricidade das FER, são clarificadas a obrigatoriedade de elaboração de estudos de incidências ambientais e o procedimento desses mesmos estudos previamente ao licenciamento de projectos de centros electroprodutores que utilizem FER e é criado o Observatório das Energias Renováveis (ObsER).

2.4. Vantagens e desvantagens da biomassa

A fotossíntese representa uma forma de armazenamento de energia solar com custos bastante baixos e de forma contínua. Comparando com as tecnologias de energia solar disponíveis, os colectores envolvidos na fotossíntese são simplesmente as folhas das plantas, com custos de crescimento e operação relativamente baixos quando comparado com os colectores solares ou fotovoltaicos, permitindo o armazenamento de bioenergia (Daugherty, 2001).

A energia proveniente da biomassa oferece um diverso conjunto de vantagens, desde a diminuição das importações dos combustíveis fósseis, a redução de emissão de GEE ou a criação de oportunidades de emprego. No entanto, existem alguns constrangimentos relativamente à utilização da biomassa para a produção de energia. De seguida são enumeradas as vantagens e desvantagens da utilização da biomassa como fonte de energia (Gominho, 2008, Loo e Koppejan, 2008, Bessa, 2008)

Vantagens:

- A biomassa apresenta uma elevada disponibilidade quando comparada com os combustíveis fósseis e é um recurso rapidamente renovável se gerido com boas práticas;
- É versátil, uma vez que pode permitir diversos tipos de aproveitamento energético (calor, electricidade, combustíveis sólidos, líquidos e gasosos);
- Contribui de forma positiva para a redução das emissões de GEE;
- Se a biomassa crescer de forma sustentável, a sua produção e uso conduzem a um balanço nulo de CO₂ na atmosfera, uma vez que se considera que o CO₂ libertado durante a combustão foi captado durante a fotossíntese;
- Permite uma redução na dependência de combustíveis fósseis, contribuindo para atingir os objectivos da política energética e de desenvolvimento sustentável;
- Funciona como um incentivo à limpeza florestal, prevenindo os incêndios florestais e melhorando a produtividade da floresta;
- Contribui para o desenvolvimento de novas actividades económicas, combatendo a desertificação humana e o abandono das áreas rurais;
- Contribui para a política nacional de criação de empregos;
- Tem um baixo custo de aquisição, permitindo o aproveitamento de resíduos;
- A BFR pode ser transformada em diferentes tipos de combustíveis (estilha, pellets ou briquetes), consoante a utilização pretendida;
- Preserva o ambiente e a paisagem;

- Permite a transformação de energia perto das zonas de consumo, permitindo a diminuição de perdas de energia;
- Permite a criação de um cluster de biomassa, com a integração de serviços, energia, indústria e silvicultura;
- Permite a reciclagem de nutrientes para o solo, através da reciclagem de cinzas de biomassa;

Desvantagens:

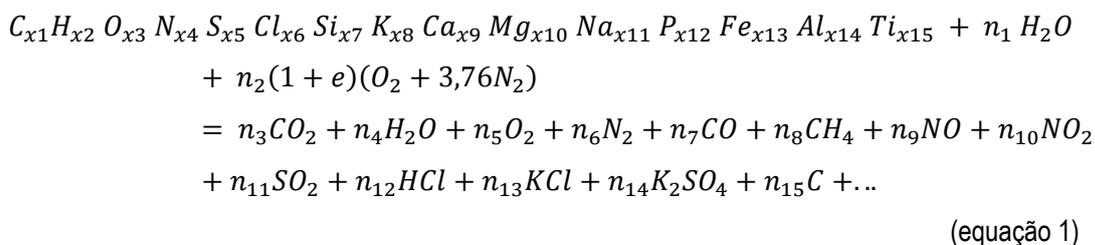
- A combustão de biomassa dá origem à emissão de alguns gases nocivos para o ambiente, nomeadamente partículas, NO_x e CO;
- Apresenta um poder calorífico inferior aos outros combustíveis fósseis;
- Pode haver dificuldade na disponibilidade e armazenamento no caso de não serem seguidas boas práticas de gestão;
- Devido à sua densidade reduzida, há um acréscimo no seu transporte rodoviário com consequências ambientais, principalmente em longas distâncias;
- Os meios logísticos envolvidos na recolha, transporte e armazenamento podem aumentar os seus custos;
- Pode apresentar quantidades elevadas de água, dependendo do tempo decorrido entre o corte e a sua utilização;
- Produz quantidades significativas de cinzas, que devem ser geridas de forma ambientalmente sustentável;
- Pode levar a problemas relacionados com a natureza das cinzas, como obstruções e corrosão, devido à presença de metais alcalis;
- A recolha de biomassa para produção de energia pode introduzir distorções no mercado da madeira;
- A exploração florestal para fins energéticos pode gerar impactos negativos, como a erosão dos solos, emissões atmosféricas associadas à utilização de máquinas, ruído ou alterações dos habitats.

2.5. Características e combustão da biomassa

A combustão é um fenómeno complexo, que envolve simultaneamente a transferência de calor e massa, associado a reacções químicas e fluxos de fluidos. A selecção e design de um sistema de combustão de biomassa são determinados não só pelas políticas ambientais locais, pelos custos e eficiências dos equipamentos disponíveis e pelas necessidades energéticas, mas também pelo tipo de biomassa que vai ser usada, uma vez que as características físicas e a composição química do combustível influenciam todo o

processo de utilização da biomassa – desde o fornecimento do combustível, o sistema de combustão e as emissões sólidas e gasosas (Loo e Koppejan, 2008).

A combustão de biomassa, tendo o ar como comburente, pode ser expressa através da reacção global simplificada apresentada na Equação 1 (Jenkins *et al.*, 1998).



O primeiro reagente corresponde à biomassa, sendo incompleto considerar apenas os quinze elementos incluídos na fórmula empírica apresentada. São mais os elementos constituintes da biomassa, que podem ser relevantes relativamente à combustão. Por exemplo, a biomassa pode conter metais pesados, que podem trazer restrições à gestão de cinzas. O segundo reagente expressa o teor de humidade no combustível: um parâmetro bastante variável, que pode mesmo chegar a limitar o processo de combustão. Caso o teor de humidade seja muito elevado, o combustível pode não reagir por si só, sendo normalmente necessário usar um combustível adicional de forma a atingir as temperaturas desejadas. O terceiro reagente diz respeito ao ar e é um parâmetro apresentado mais uma vez com uma simplificação, uma vez que compreende apenas a mistura oxigénio:azoto na razão 21:79, desprezando os restantes constituintes do ar. Os produtos da reacção de combustão apresentada são algo complexos. Os produtos principais são os que são apresentados primeiro, mas todos os produtos originados devem ser considerados no estudo da combustão de biomassa, uma vez que são vários os poluentes atmosféricos emitidos: monóxido de carbono, hidrocarbonetos (HC), óxidos de azoto e de enxofre, entre outros (Jenkins *et al.*, 1998).

As características físico-químicas da biomassa são bastante diversas. A biomassa é composta por três elementos principais – a celulose, a hemicelulose e a lenhina – e uma série de outros elementos, como lípidos, proteínas, açúcares simples, amido, água e cinzas. A fracção de cada elemento depende da espécie, do tipo de tecido da planta, da fase e das condições de crescimento (McKendry, 2002a).

As características de diferentes tipos de biomassa têm sido alvo de estudos aprofundados há vários anos. Domalski, Jobe Jr. e Milne publicaram, em 1986, uma base de dados com as características termodinâmicas de mais de 600 materiais diferentes, compreendendo um vasto número de resíduos lenhosos e agrícolas entre diversos resíduos incineráveis. Estão também disponíveis para consulta na internet quatro bases de

dados com diversa informação para um vasto número de tipos de biomassa e cinzas de biomassa, onde é possível encontrar desde a composição segundo a espécie ou conjunto de espécies, o poder calorífico e o teor de cinzas, entre outras informações relevantes:

- Base de dados *Phyllis – composition of biomass and waste*, compilado pelo ECN (Energy Research Centre of the Netherlands) na Holanda;
- *BIODAT – Biomass database*, uma base de dados compilada também pelo ECN, mas mais recente e cujas análises foram realizadas segundo as Normas Europeias (CEN/TC 335);
- *BioBank*, uma base de dados compilada inicialmente pela Bios Bioenergiesysteme GmbH, na Áustria, mas que é continuamente actualizada com o contributo de outros países membros da IEA Bioenergy Task 32: Biomass Combustion and Co-firing;
- *BIOBIB – A Database for biofuels*, compilada e actualizada pela Universidade Técnica de Viena, Áustria.

Foram realizados e compilados por vários autores diversos estudos sobre as características da biomassa e as suas propriedades de combustão, nomeadamente por Misra *et al.* (1993), Nordin (1994), Olanders e Steenari (1995), Easterly e Burnham (1996), Miles *et al.* (1996), Obernberger *et al.* (1997), Sander (1997), Baxter *et al.* (1998), Jenkins *et al.* (1998), Werther *et al.* (2000), Demeyer *et al.* (2001), Katakai e Konwer (2001), Paulrud e Nilsson (2001), Sami *et al.* (2001), Williams *et al.* (2001), Van der Drift *et al.* (2001), Channiwala e Parikh (2002), McKendry (2002a, 2002b), Ross *et al.* (2002), Haykırı-Açma (2003), Demirbas (2003a, 2003b, 2004, 2005), Cuiping *et al.* (2004), Obernberger e Thek (2004), Richaud *et al.* (2004), Vamvuka e Zografos (2004), Parikh *et al.* (2005), Werkelin *et al.* (2005), Arvelakis *et al.* (2006), Obernberger *et al.* (2006), Wigley *et al.* (2007), Loo e Koppejan (2008), Monti *et al.* (2008), Pettersson *et al.* (2008), Yin *et al.* (2008) e Vassilev *et al.* (2010). Relativamente a dados de Portugal, foram já apresentados pelo INETI (Franco *et al.*, 2003), pelo Centro de Biomassa para a Energia (CBE, 2008) e por Costa (2008).

De forma geral, as propriedades de combustão da biomassa podem dividir-se em macroscópicas e microscópicas. As propriedades macroscópicas são características físicas determinadas através de análises macroscópicas, como a análise última, o poder calorífico, o teor de humidade, a dimensão das partículas, a densidade e a temperatura de fusão das cinzas. As análises das propriedades microscópicas incluem análises térmicas, estudo da cinética química e caracterização mineral (Demirbas, 2007).

Apesar da composição química da biomassa natural ser numa primeira análise mais simples que a dos combustíveis fósseis, a biomassa que chega às centrais de combustão necessita de estudos bem mais aprofundados, devido à incorporação de diversos materiais distintos da biomassa durante o seu processamento (Vassilev *et al.*, 2010). Estes materiais, compreendidos na fracção inorgânica extrínseca da biomassa, são adicionados ao combustível quer durante os processos geológicos, quer durante o corte,

recheia, trituração e processamento. Para além disso, a diversidade de tipos de biomassa disponíveis levam a uma grande variação nas suas características, especialmente em relação aos constituintes inorgânicos (Oberberger, 1997; Jenkins *et al.*, 1998; Demirbas, 2005). Com os estudos sobre as características da biomassa referidos anteriormente verifica-se que a composição da biomassa natural depende de diversos factores, entre os quais:

- do tipo de biomassa, da espécie e da parte da planta;
- da idade da planta quando o corte;
- das condições climáticas e geográficas de crescimento, como a luz solar, temperatura, tipo e características do solo, disponibilidade de água, pH, nutrientes, proximidade a zonas marítimas ou áreas poluídas;
- das dosagens de fertilizantes e pesticidas usados, com grande influência em alguns elementos como o Cl, K, N, P e S;
- do próprio processo de crescimento da espécie, nomeadamente a capacidade de extracção de compostos específicos da água, solo e ar e a sua deposição nos tecidos da planta;
- da mistura de diferentes tipos de biomassa;
- da época de corte e das técnicas usadas nos processos de corte, recheia, trituração, transporte e armazenamento;
- da contaminação por material extrínseco (solo, pós e sujidades) durante todo o processamento da biomassa;
- da distância a fontes de poluição, como estradas, zonas urbanas ou indústrias;
- das quantidades e qualidades de teores de cinzas;

No geral, a biomassa é caracterizada por apresentar valores relativamente baixos de poder calorífico, elevados teores de voláteis e densidades baixas comparativamente à maioria dos outros combustíveis sólidos (Livingston, 2007). A biomassa apresenta, em base seca, valores de poder calorífico superior (PCS) entre 17,5 GJ/t para biomassa herbácea e cerca de 20 GJ/t para biomassa lenhosa. Os valores correspondentes para carvão betuminoso e lenhite variam entre os 30-35 GJ/t e 23-26 GJ/t, respectivamente. Durante o corte, os teores de humidade da biomassa variam entre os 10-20% para a palha de trigo e os 30-60% para a madeira, em contraste com os teores de humidade do carvão betuminoso, normalmente entre os 2-12%. Comparando as densidades energéticas, a biomassa apresenta assim valores inferiores aos do carvão (Daugherty, 2001).

Estudos indicam que o teor máximo de humidade para a combustão autónoma de biomassa ronda os 60% e 65% (Bushnell *et al.*, 1989; Jenkins *et al.*, 1998; Nussbaumer, 2003). Acima destes valores, a combustão não liberta energia suficiente para satisfazer a evaporação e a produção de calor. Na maioria dos combustores é

necessária a queima de um combustível adicional quando a biomassa apresenta valores a partir dos 50-55% de humidade, sendo neste caso emitida uma quantidade significativa de CO e outros produtos resultantes da combustão incompleta (Jenkins *et al.*, 1998).

Relativamente à composição química, verifica-se que entre os diferentes tipos de biomassa os teores de C, H e O são semelhantes, enquanto os teores de N e os elementos formadores de cinzas apresentam diferenças significativas (Oberberger *et al.*, 1997). As cascas de árvores compreendem teores mais elevados de cinzas, Al e Si do que a madeira (Olanders e Steenari, 1995; Kataki e Kinwer, 2001; Loo e Koppejan, 2008). Comparativamente à restante biomassa, a biomassa lenhosa apresenta normalmente valores inferiores de cinzas, Cl, K, N, S e Si e teores superiores de C e Ca (Oberberger *et al.*, 1997; Sanders, 1997; Baxter *et al.*, 1998). As palhas e as ervas compreendem teores relativamente elevados de Cl, K, N, Na, S e Si (Jenkins *et al.*, 1998; Oberberger *et al.*, 1997; Baxter *et al.*, 1998; Loo e Koppejan, 2008). As culturas anuais e de rápido crescimento (árvores de pequenos ramos e folhagem, madeiras de curta-rotação, palhas, ervas e frutos) apresentam teores elevados de cinzas e humidade, assim como dos elementos móveis Cl, K, Mg, N, P e S comparativamente aos troncos, caules, cascas e grandes ramos de árvores (Miles *et al.*, 1996; Jenkins *et al.*, 1998; Oberberger e Thek, 2004; Werkenlin *et al.*, 2005; Monti *et al.*, 2008).

As principais características da biomassa que influenciam o processo de combustão são:

- O teor de humidade, parâmetro que varia consideravelmente, dependendo do tipo de biomassa e armazenamento realizado, podendo a percentagem de humidade variar entre os 10 e 70% (Demirbas, 2007; Loo e Koppejan, 2008). Um maior teor de humidade no combustível reduz o seu poder calorífico, reduzindo a temperatura adiabática de combustão e aumentando o tempo de residência necessário na câmara de combustão. Em alguns casos o teor de humidade pode ser tal que seja necessária uma pré-secagem da biomassa ou a introdução de um combustível adicional, permitindo deste modo alcançar as temperaturas de combustão desejadas;
- O poder calorífico, também denominado calor de combustão, que expressa o conteúdo em energia do combustível e está directamente relacionado com a sua composição elementar, sendo influenciado por factores como o teor de humidade ou o teor de cinzas;
- O teor de cinzas ou materiais inorgânicos, que depende não só do tipo de biomassa mas também da contaminação do solo onde a planta cresceu (Demirbas, 2007). Nos processos de combustão, este é um parâmetro bastante importante uma vez que pode representar problemas operacionais relevantes, como o fenómeno de “slagging” – formação de escória em fase líquida a elevadas temperaturas, que reduz o rendimento, aumentando os custos de operação. Com o aumento do teor de cinzas verifica-se a redução do poder calorífico disponível;

- O teor de metais alcalis, como o sódio (Na), o potássio (K), o magnésio (Mg), o Fósforo (P) ou o cálcio (Ca), que tal como as cinzas levam a problemas operacionais. Os metais alcalis, na presença da sílica, levam à formação de uma fase líquida móvel que pode obstruir o sistema com facilidade – fenómeno de “fouling”. Apesar do teor intrínseco de sílica presente na biomassa poder ser baixo, a contaminação pelo solo durante o corte pode aumentar significativamente este valor (McKendry, 2002a);
- O teor em voláteis influencia o comportamento térmico e é normalmente elevado na biomassa. Tal indica que o resíduo é mais facilmente inflamável e queimado, sendo a combustão mais rápida e por isso mais difícil de controlar.

Na Tabela 2 são apresentadas, de forma resumida, as características da biomassa que influenciam o processo de combustão e os principais efeitos.

Apesar da densidade e poder calorífico da biomassa a tornar à primeira vista menos atractiva que o carvão, as suas características químicas valorizam-na em vários aspectos. O teor de cinzas na biomassa é geralmente bastante inferior ao do carvão, e as cinzas de biomassa não contêm normalmente os metais pesados e os elementos residuais que dificultam a deposição de cinzas de carvão de uma forma ambientalmente aceitável. Para além disso, as cinzas provenientes da combustão de biomassa podem ser facilmente espalhadas nas zonas de cultivo de biomassa, possibilitando a reciclagem dos nutrientes removidos no corte. Também o enxofre se encontra em quantidades bastantes inferiores na biomassa do que no carvão, evitando assim um aumento na acidificação associada às emissões de dióxido de enxofre (SO₂) (Daugherty, 2001 e Demirbas, 2003a).

Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

Tabela 2 – Características da biomassa e principais efeitos sobre a combustão (Bushnell *et al.*, 1989; Obernberger, 1998; Loo e Koppejan, 2008).

Características	Efeitos
Propriedades físicas	
Teor de humidade	Tempo de armazenamento e secagem ao ar, poder calorífico, auto-ignição, design da instalação
Poder calorífico	Utilização do combustível e design da instalação
Teor em voláteis	Comportamento térmico – decomposição
Teor de cinzas	Emissão de partículas, manipulação e gestão de cinzas
Fusão das cinzas	Segurança operacional, tecnologia de combustão, sistema de controlo do processo, formação e depósito de escória
Fungos	Riscos para a saúde
Massa volúmica	Logística associada ao combustível – armazenamento, transporte e manuseamento
Densidade das partículas	Condutância e decomposição térmica
Dimensão, forma e tamanho das partículas	Transporte e manuseamento, tecnologia de combustão, secagem e formação de pó
Propriedades químicas	
Carbono (C)	
Hidrogénio (H)	Poder calorífico
Oxigénio (O)	
Cloro (Cl)	Formação de HCl, corrosão, emissão de policlorodibenzodioxinas/furanos (PCDD/F)
Azoto (N)	Emissões de NO _x e N ₂ O
Enxofre (S)	Emissões de SO _x e corrosão
Flúor (F)	Emissões de HF e corrosão
Potássio (K)	
Sódio (Na)	Corrosão, descida da temperatura de fusão das cinzas e formação de aerossóis
Magnésio (Mg)	Aumento da temperatura de fusão das cinzas e possibilidade utilização das cinzas (nutrientes de plantas)
Cálcio (Ca)	
Fósforo (P)	Possibilidade utilização das cinzas (nutrientes de plantas)
Metais pesados	Emissões, formação de aerossóis e gestão de cinzas

2.6. Tecnologias de combustão

As principais tecnologias de conversão de biomassa para produção de energia podem dividir-se em três categorias: combustão directa, gaseificação e pirólise. A combustão directa é definida como a oxidação completa do combustível, na qual a biomassa é queimada numa caldeira de forma a produzir um vapor de alta pressão, encaminhado para uma turbina de vapor com geração de energia (US EPA, 2007). A

gaseificação pode ser definida como a degradação térmica (desvolatilização) da biomassa, na presença de um agente oxidante em quantidades inferiores às estequiométricas, com a obtenção de um gás composto principalmente por CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄ e outros HC (Loo e Koppejan, 2008). Ao contrário dos processos anteriores, onde a conversão de biomassa é efectuada na presença de um comburente, durante a pirólise dá-se a decomposição do material através do aquecimento a temperaturas e pressões variáveis, em sistemas fechados ou semi-fechados, na ausência total ou quase total de oxigénio (Diniz, 2008).

A combustão é o processo de conversão de energia da biomassa mais usado, contribuindo em cerca de 97% na produção de bioenergia em todo o Mundo (Zhang *et al.*, 2010). Todas as formas de biomassa podem ser utilizadas para a produção de energia, utilizando diferentes tecnologias. Uma vez que a eficiência eléctrica das centrais a biomassa é bastante baixa em comparação com a produção de energia com outros combustíveis, a cogeração surge como uma opção bastante atractiva. A cogeração consiste na produção conjunta de energia térmica e eléctrica, aproveitando o calor residual para o aquecimento da própria central ou de habitações nas redondezas, através da criação de uma rede de distribuição (Netto, 2008).

Os dois tipos de caldeiras mais usados na combustão de biomassa são os sistemas em grelha (leito fixo) e a combustão em leito fluidizado, ambos com uma grande flexibilidade em termos de combustível, podendo operar somente com a queima de biomassa ou em co-combustão com carvão. A co-combustão envolve a substituição de uma fracção de biomassa por carvão, sendo esta a melhor opção no caso da adaptação de uma central já existente à combustão de biomassa (US EPA, 2007). Por vezes pode também ser aplicada a tecnologia de queima em suspensão para a co-combustão de pellets de biomassa ou biomassa crua com baixos teores de humidade, com pulverização de carvão ou gás natural. Estes queimadores são mais sensíveis relativamente à qualidade do combustível e quando operam com biomassa cujas características são diferentes das previamente estabelecidas o desempenho da caldeira é influenciado significativamente. (Yin *et al.*, 2008). Este é o único processo que não exige uma grelha ou base, uma vez que a maior parte do combustível é oxidado enquanto se encontra em suspensão nos gases de combustão. No entanto, aplica-se normalmente uma grelha no fundo da câmara de combustão de modo a possibilitar um maior grau de conversão dos materiais combustíveis presentes no resíduo (Tarelho, 2007).

De seguida será apresentada uma breve descrição da tecnologia de combustão em grelha e em leito fluidizado, assim como uma tabela com a comparação entre as duas tecnologias.

2.6.1. Combustão em grelha

A combustão em grelha é uma das principais tecnologias actualmente usadas na combustão de biomassa para produção de calor e electricidade, apresentando custos de investimento baixos para sistemas com potência instalada até 6 MW_t (Loo e Koppejan, 2008). Esta tecnologia apresenta algumas vantagens específicas: permite a operação de combustíveis heterogéneos, com partículas de tamanhos elevados e variados teores de humidade, operando com teores até aos 65%, apresentando um grande potencial para a combustão de biomassa (Werther *et al.*, 2000 e Yin *et al.*, 2008). Tem ainda a vantagem de ser menos sensível ao fenómeno de “slagging” que os sistemas de leito fluidizado, resultando em menos problemas operacionais.

São várias as tecnologias de combustão de grelha disponíveis, até um máximo de 20 MW_t: grelha estacionária, grelha recíproca alternada, grelha recíproca com movimento descendente ou ascendente de barras, grelha móvel, grelha vibratória, grelha de tambor ou grelha de balanço (Maciejewska *et al.*, 2006). Todas estas tecnologias apresentam vantagens e desvantagens específicas, dependendo das características do combustível, sendo por isso essencial uma cuidadosa selecção e planeamento da melhor tecnologia a instalar.

A combustão em grelha foi o primeiro sistema de combustão usado para combustíveis sólidos, tendo sido considerada a tecnologia de combustão mais versátil nos anos 80 (Werther *et al.*, 2000). Nos dias de hoje é usado principalmente para a queima de biomassa, mas também em pequenas caldeiras a carvão. A Figura 1 ilustra dois modernos sistemas de combustão em grelha, dando uma ideia geral da operação do sistema. Estes sistemas são compostos basicamente por quatro elementos fundamentais: o sistema de alimentação do combustível, a câmara de grelhas, o sistema de ar secundário e o sistema de descarga de cinzas (Yin *et al.*, 2008).

Nas tecnologias de combustão em grelha, o sistema de alimentação do combustível é normalmente automático, sendo o fornecimento de combustível realizado por acção da gravidade. Com o movimento da grelha, o combustível sofre inicialmente uma redução no teor de humidade, seguindo-se a ignição e queima do combustível, e por fim um arrefecimento durante a remoção das cinzas. O ar primário, fornecido por baixo da grelha, é normalmente separado em secções, permitindo o controlo de quantidades específicas de ar nas diferentes secções da grelha, como ilustrado na Figura 2. As cinzas remanescentes da combustão vão caindo através dos orifícios da grelha. A dimensão das partículas face às características da grelha é por isso um aspecto importante, pois as partículas demasiado pequenas caem antes de queimadas, aumentando a quantidade de não queimados nas cinzas de fundo e de CO e HC nos gases de combustão (Diniz, 2008).

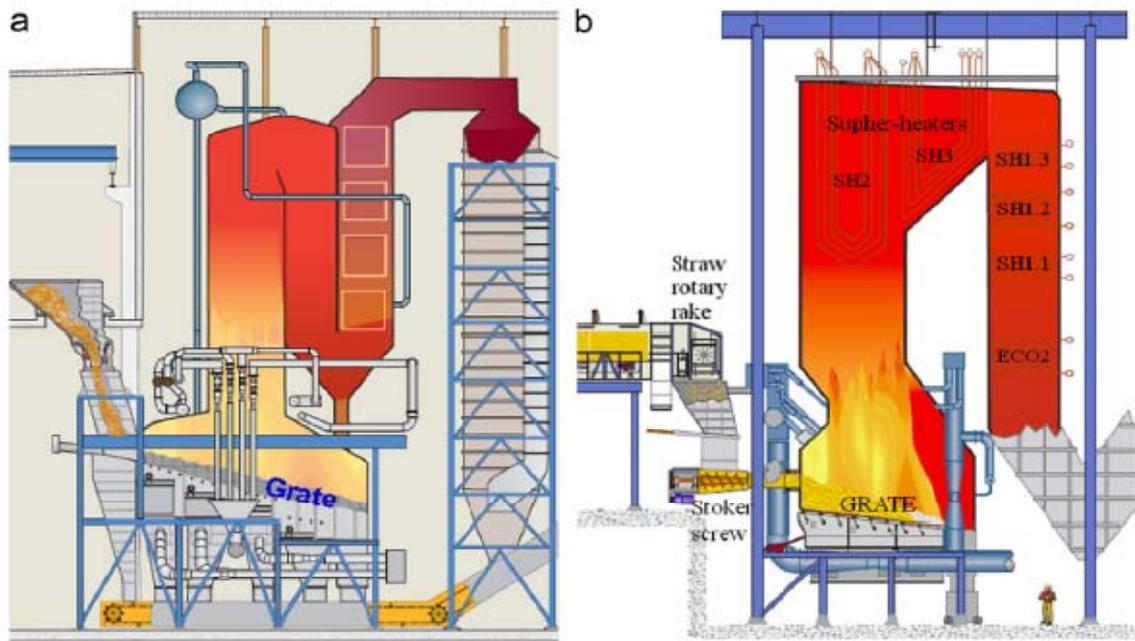


Figura 1 - Exemplos de sistemas de combustão em grelha para biomassa. (a) Queima de resíduos sólidos urbanos num sistema de grelha recíproca; (b) Queima de palha num sistema de grelha vibratória (Yin *et al.*, 2008).

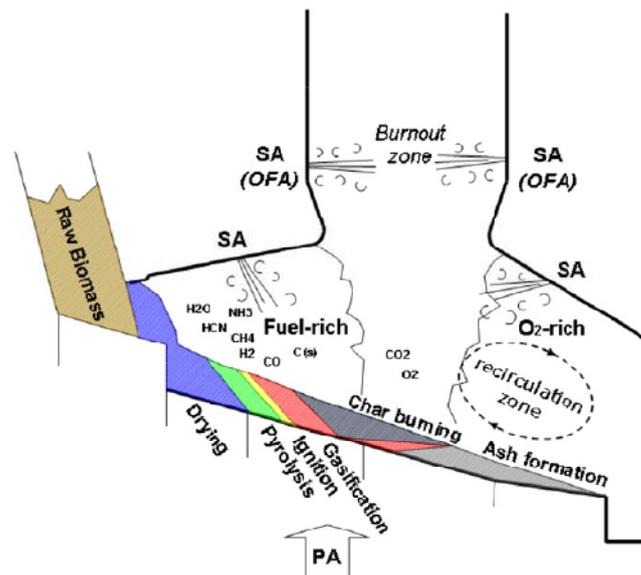


Figura 2 – Esquema representativo do fornecimento de ar e diferentes zonas resultantes num sistema de combustão em grelha (Yin *et al.*, 2008).

Ao longo da grelha, o combustível é queimado na grelha e a matéria volátil no espaço imediatamente acima da grelha. O sistema de fornecimento de ar secundário é um dos aspectos importantes na optimização do gás de combustão, levando à formação de zonas de recirculação ou de fluxos circulares, criando diferentes ambientes de combustão, como por exemplo locais ricos em combustível ou ricos em oxigénio. Este sistema permite uma melhor mistura entre o combustível e o comburente, reduzindo as emissões.

Os sistemas de combustão em grelha operam com temperaturas entre os 850 °C e 1400° C (Quaak *et al.*, 1999). São normalmente arrefecidos a água, de forma a evitar os fenómenos de “slagging” e a prolongar o tempo de vida dos materiais (Oberberger, 1998). Um aspecto importante no processo de combustão é a dimensão das partículas face às características e dimensões das grelhas de combustão. Este aspecto é particularmente importante na redução da formação de não queimados nas cinzas (sob a forma de carbono) e nos gases de combustão (sob as formas de monóxido de carbono, fuligem, hidrogénio e alguns hidrocarbonetos) (Diniz, 2008).

2.6.2. Combustão em leito fluidizado

Ao contrário da combustão em grelha, a tecnologia de leito fluidizado começou a ser usada há menos de 40 anos (Quaak *et al.*, 1999). Uma das principais vantagens deste sistema de combustão é a flexibilidade que apresenta em relação ao combustível, não encontrada em mais nenhuma tecnologia de combustão. Os sistemas de leito fluidizado permitem a utilização de combustíveis com uma vasta gama de poder calorífico, teores de cinzas e humidade (EUBIA). É uma tecnologia particularmente adequada à queima de combustíveis “pobres”, ou seja, com elevados teores de inertes e baixo poder calorífico inferior (PCI), sendo necessária uma trituração prévia do combustível para dimensões inferiores a 1 cm (Bhattacharya, 1998).

Um leito fluidizado consiste num recipiente cilíndrico com um fundo perfurado, que contém um leito quente em suspensão de um material inerte e granular, normalmente areia siliciosa ou dolomite. O ar primário entra na câmara de combustão através do fundo perfurado e fluidifica o leito, convertendo-o numa massa a ferver de partículas e bolhas. A intensa transferência de calor e homogeneização conduzem às condições necessárias para uma combustão completa com baixas exigências de excesso de ar (Loo e Koppejan, 2008).

De forma a prevenir a precipitação das cinzas no leito, as temperaturas têm de ser mantidas entre os 700 °C e 1000 °C, valores relativamente mais baixos que na combustão em grelha (Quaak *et al.*, 1999). As temperaturas mais baixas inibem a formação de óxidos de azoto (NO_x), permitindo que combustíveis com temperaturas mais baixas de fusão de cinzas possam ser queimados.

Os sistemas de combustão em leito fluidizado exigem normalmente longos períodos de arranque, que podem ir até às quinze horas, e são economicamente viáveis para instalações em grande escala, com potências superiores a 30 MW_t. Para instalações inferiores, os custos de investimento e operação são bastante elevados quando comparado com os sistemas de combustão em grelha.

As principais desvantagens da combustão em leito fluidizado estão relacionadas com as quantidades de poeiras/partículas finas encontradas no fluxo gasoso, exigindo sistemas de despoejamento e de limpeza da caldeira eficientes. Existe também o problema da perda de material do leito juntamente com as cinzas, sendo necessária uma adição periódica de material do leito.

Podem distinguir-se dois tipos de sistemas de leito fluidizado: borbulhante e circulante, ilustrados na Figura 3. O que os distingue é a velocidade de ar fornecido: no leito fluidizado borbulhante (LFB) a velocidade do gás é moderada e o material do leito permanece no fundo da câmara de combustão, enquanto no leito fluidizado circulante (LFC) a velocidade do gás é elevada o suficiente para transportar as partículas de combustível e de material do leito na corrente gasosa, sendo separadas num ciclone e devolvidas à câmara de combustão.

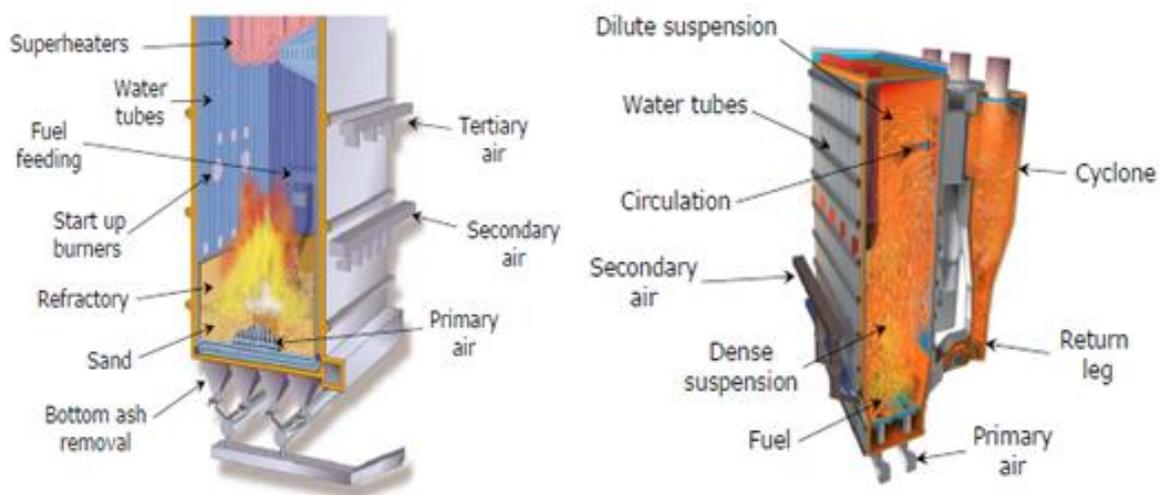


Figura 3 – Esquema de caldeira de combustão em leito fluidizado borbulhante (à esquerda) e em leito fluidizado circulante (à direita). (Adaptado de: Costa, 2008).

No leito fluidizado borbulhante, o ar primário é fornecido através do fundo do leito. O material do leito encontra-se no fundo da caldeira e é normalmente composto por areia siliciosa com cerca de 1 mm de diâmetro. O ar secundário é fornecido através de várias entradas situadas em zonas superiores do leito, assegurando um fornecimento de ar faseado, reduzindo as emissões de NO_x . As principais vantagens do leito fluidizado borbulhante dizem respeito à flexibilidade relativamente ao tamanho das partículas e teor de humidade da biomassa. Para além disso, permite a mistura de diferentes tipos de biomassa ou a co- combustão com outro combustível.

O leito fluidizado circulante é conseguido aumentando a velocidade de fluidificação e com o uso de partículas de areia mais pequenas – cerca de 0,2 a 0,4 mm de diâmetro. As partículas de areia são levadas na corrente gasosa, separadas num ciclone e introduzidas novamente na câmara de combustão. A elevada turbulência

deste tipo de tecnologia permite uma melhor transferência de calor e uma temperatura do leito mais homogênea. Este tipo de caldeiras possui uma grande flexibilidade relativamente à qualidade do combustível, sendo capazes de queimar de forma eficaz combustíveis com elevados teores de cinzas (Dias *et al.*, 2006). As principais desvantagens do leito fluidizado circulante estão relacionadas com as maiores dimensões necessárias para a instalação, representando custos mais elevados, mas também com a perda de material do leito com as cinzas e na necessidade de combustíveis com partículas de menores dimensões (Loo e Koppejan, 2008).

2.6.3. Comparação entre as duas tecnologias

De seguida é apresentada uma tabela resumo com a comparação entre a tecnologia de combustão em grelha e em leito fluidizado.

Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

Tabela 3 – Tabela resumo com a comparação entre as duas tecnologias (Quaak *et al.*, 1999; Werther *et al.*, 2000; Maciejewska *et al.*, 2006; Yin *et al.*, 2008).

	Combustão em grelha	Combustão em leito fluidizado
Flexibilidade do combustível	<ul style="list-style-type: none"> • Permite a combustão de combustíveis heterogêneos, com partículas grandes e teores de humidade elevados (até 65%); • Um sistema de grelha precisa de maiores ajustes para a utilização de um combustível em particular que o leito fluidizado; 	<ul style="list-style-type: none"> • Permite a combustão de uma vasta gama de combustíveis, com diferentes tamanhos, formas, teores de humidade (até 65%) e poder calorífico; • Maior flexibilidade no LFC;
Mistura e intensidade de combustão	<ul style="list-style-type: none"> • São comuns instabilidades/ heterogeneidades durante a combustão; 	<ul style="list-style-type: none"> • Mistura intensa de sólidos, o que leva a uma distribuição uniforme de temperaturas e uma elevada intensidade de combustão; • Turbulência mais intensa no LFC;
Aglomerção do leito	<ul style="list-style-type: none"> • Insensível à aglomeração de materiais na câmara de combustão, sendo por isso apropriados para combustíveis com tamanhos variáveis e elevado teor de cinzas; 	<ul style="list-style-type: none"> • Bastante sensível à aglomeração do leito, podendo levar à desfluidificação, principalmente ao queimar combustíveis com elevados teores de alcalis e/ou alumínio;
Eficiência da combustão	<ul style="list-style-type: none"> • Eficiências mais baixas; 	<ul style="list-style-type: none"> • Maiores eficiências;
Emissões gasosas	<ul style="list-style-type: none"> • Recorrendo ao fornecimento de ar secundário, é possível a emissão de baixas quantidades de NO_x; 	<ul style="list-style-type: none"> • No leito circulante, as emissões de NO_x são bastante baixas; • No leito borbulhante, o NO_x é mais difícil de controlar, exigindo tecnologias de despoeiramento mais eficientes; • Emissões muito baixas de SO_x, tanto no leito circulante como no borbulhante, devido à adição de calcário no material do leito;
Cinzas volantes	<ul style="list-style-type: none"> • Quantidades muito baixas de partículas na corrente gasosa; • Teores elevados de carbono não totalmente queimado; 	<ul style="list-style-type: none"> • Existe uma quantidade elevada de partículas na corrente gasosa, sendo necessária uma técnica de despoeiramento eficiente; • Baixos teores de não queimados;
Custo inicial	<ul style="list-style-type: none"> • Relativamente baixo para potências inferiores a 20 MW_t; 	<ul style="list-style-type: none"> • Viável só para instalações com potência superior a 20 MW_t para LFB e a 39 MW_t para LFC;
Custos de operação e manutenção	<ul style="list-style-type: none"> • Médio a baixo (menos sensível a fenómenos de “slagging”; 	<ul style="list-style-type: none"> • Custos elevados de operação e manutenção (problemas de “slagging” e “fouling” em tubos e paredes ao queimar combustíveis com elevados teores de alcalis, corrosão pelo Cl⁻ das superfícies de transferência de calor; • Perda de material do leito com as cinzas, o que encarece a operação;

2.7. Tecnologias de despoeiramento

Na maioria das centrais de combustão de biomassa é necessária a instalação de sistemas eficientes de remoção de partículas, de forma a controlar a quantidade de poluentes emitidos e, em alguns casos, as características das partículas emitidas. Uma vez que as partículas de cinzas mais finas são as que apresentam maiores concentrações de metais pesados e as mais perigosas para a saúde, é importante conseguir elevadas eficiências de remoção (Ohlström *et al.*, 2006). As tecnologias de despoeiramento normalmente usadas nas centrais a biomassa são os ciclones e multi-ciclones, os filtros de mangas e os precipitadores electrostáticos (Quaak *et al.*, 1999).

2.7.1. Ciclones e multi-ciclones

Os ciclones são separadores gás-sólido bastante usados na remoção de partículas sólidas ou líquidas presentes na corrente gasosa. São bastante eficientes na remoção de partículas relativamente grosseiras e pesadas, com dimensões superiores a 10 μm , mas limitados para poeiras e aerossóis muito finos. Apresentam eficiências típicas de remoção entre os 50-90% para partículas com dimensões entre os 1,0 μm e 100 μm , e eficiências de 90% para partículas com 10 μm (Ohlström *et al.*, 2006). Os multi-ciclones são miniciclones dispostos em paralelo, que permitem uma eficiência de remoção de 50% para partículas com 1 μm (Matos e Pereira, 2003).

A separação ciclónica de partículas baseia-se na combinação das forças de gravidade com forças centrífugas. A corrente gasosa penetra tangencialmente num corpo circular e devido a forças centrífugas as partículas colidem com as paredes e descem, sendo removidas no fundo, enquanto a corrente gasosa sai pelo topo do ciclone (Loo e Koppejan, 2008). Para além da elevada eficiência na remoção de partículas grosseiras, os ciclones são caracterizados por um baixo custo de investimento e simplicidade de operação e manutenção, apresentando ainda a vantagem de poderem ser usados em condições extremas de temperatura e pressão, o que torna a sua aplicação bastante atractiva (Matos e Pereira, 2003). Os ciclones são normalmente aplicados no pré-despoeiramento, sendo instalados a montante dos filtros de mangas e precipitadores electrostáticos. A Figura 4 ilustra um ciclone e um multi-ciclone.

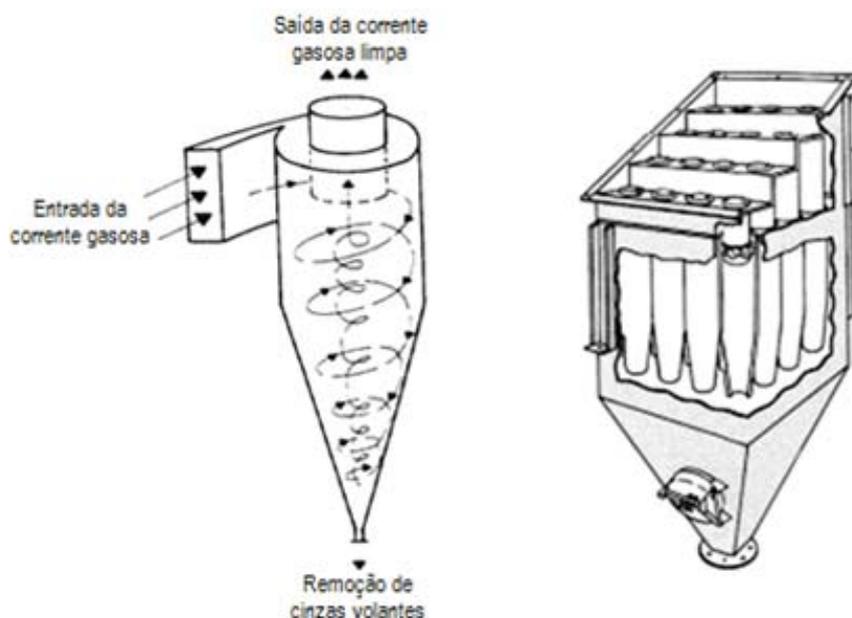


Figura 4 – Aspecto geral de um ciclone (à esquerda) e de um multi-ciclone (à direita).

2.7.2. Precipitadores electrostáticos

Os precipitadores electrostáticos, ou electrofiltros, são equipamentos que permitem a remoção de partículas em suspensão, fumos e vapores de forma altamente eficiente. Para partículas com dimensões compreendidas entre os $0,01 \mu\text{m}$ e os $100 \mu\text{m}$ a eficiência de remoção é normalmente de 99-99,99% (Ohlström *et al.*, 2006).

Num precipitador electrostático, as partículas são separadas da corrente gasosa através da ionização induzida por um campo eléctrico. São depois impelidas na direcção de placas colectoras, ficando depositadas até formar camadas de 2 a 6 mm de espessura. A poeira acumulada é posteriormente removida, através de batimentos no caso de precipitadores secos, ou fazendo passar um fluxo líquido no caso de precipitadores húmidos (Matos e Pereira, 2003). Estes despoiradores são equipamentos bastante volumosos, que requerem um grande espaço e infraestruturas de suporte, sendo caracterizados por um elevado custo de investimento. Contudo, é uma tecnologia bastante aplicada nos dias de hoje e que se espera que continue a usar nas próximas décadas, não só devido à elevada eficiência de colecta para partículas muito finas, mas também devido à capacidade de operar com grandes caudais e a temperaturas elevadas e aos baixos custos de operação e manutenção (Matos e Pereira, 2003; Ohlström *et al.*, 2006). Na Figura 5 é apresentado o esquema de um precipitador electrostático.

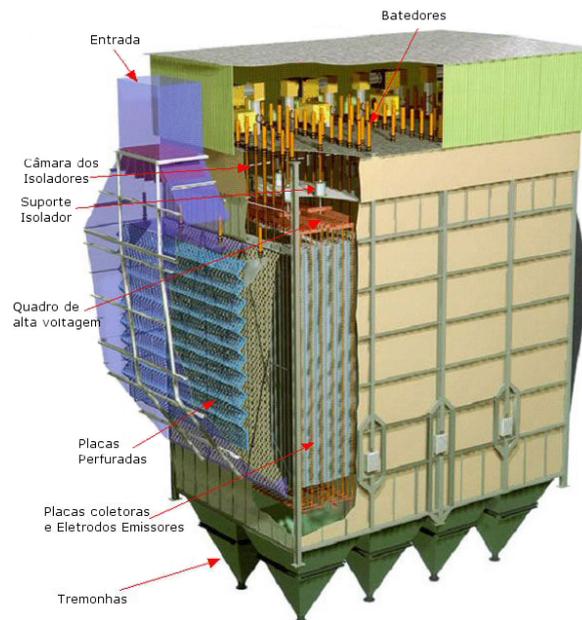


Figura 5 – Aspecto geral de um precipitador electrostático (Adaptado de: www.hamon.com.br/prod_esp_desc.htm).

2.7.3. Filtros de mangas

A filtração seca através de redes de obstáculos é uma das técnicas mais eficazes de separação de partículas de um efluente gasoso. A eficiência típica de remoção ronda os 99-99,99% para partículas com dimensões compreendidas entre os 0,01 μm e os 100 μm (Ohlström *et al.*, 2006).

Nesta tecnologia de despoejamento o gás a tratar atravessa um meio filtrante, constituído por várias mangas de uma tela porosa dispostas verticalmente em paralelo, e as partículas são depositadas nas mangas devido a mecanismos de captura aerodinâmica. Inicialmente são depositadas as partículas de maiores dimensões, criando o bolo de filtração, servindo depois elas próprias de meio filtrante de forma mais eficiente. Após atingir uma certa espessura, o bolo de filtração começa a impor perdas de carga elevadas, sendo por isso necessária uma operação de descolmatização através de mecanismos de batimentos mecânicos ou fluxos de ar (Matos e Pereira, 2003). As principais vantagens desta tecnologia são as elevadas eficiências de remoção de partículas muito finas e a possibilidade de colecta seca, sendo no entanto uma tecnologia sensível à humidade relativa, que leva a fenómenos de condensação, e a sua operação limitada a temperaturas máximas de 250 °C (Loo e Koppejan, 2008). A Figura 6 ilustra a visão geral de um filtro de mangas. Na Tabela 4 é apresentada a comparação entre as diferentes tecnologias de despoejamento, nomeadamente entre o tamanho mínimo das partículas recolhidas, a eficiência de recolha e as principais vantagens e desvantagens.

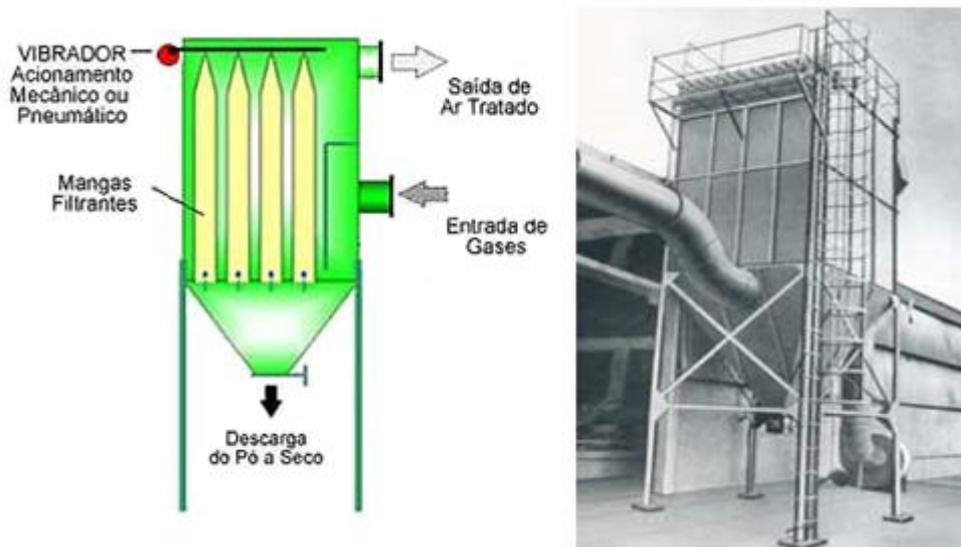


Figura 6 - Aspecto geral de um filtro de mangas (Adaptado de: <http://www.aletronindustrial.com.br/manga.php>).

Tabela 4 – Tabela resumo com as características das várias tecnologias de despoeiramento (Adaptado de: Matos e Pereira, 2003; Ohlström *et al.*, 2006; Loo e Koppejan, 2008).

Equipamento	Tamanho min. partículas (μm)	Eficiência de colecta (%)	Vantagens/Desvantagens
Ciclone	5-25	50-90	<p>Vantagens: Construção simples, baixos custos de investimento e operação, eficiente para partículas grosseiras, operação em condições extremas de temperatura e pressão, perdas de pressão baixas a moderadas.</p> <p>Desvantagens: Baixa eficiência para partículas finas, sensível à erosão e condensação.</p>
Precipitador electrostático	< 1	95 – 99,99	<p>Vantagens: Eficiências elevadas para partículas finas, permite separação seca e húmida, baixos custos de operação e manutenção, capaz de operar com temperaturas elevadas (até 700 °C).</p> <p>Desvantagens: Custo inicial elevado, necessita de grandes espaços e de precauções especiais contra a alta voltagem em operações de manutenção.</p>
Filtro de mangas	< 1	99 – 99,99	<p>Vantagens: Eficiências bastante elevadas, tanto para partículas grosseiras como para partículas finas, operação relativamente simples, não é sensível a problemas de corrosão.</p> <p>Desvantagens: Custos de operação e manutenção relativos, uma vez que as mangas filtrantes devem ser removidas em períodos de 2-4 anos, condensação no caso de humidade relativa elevada.</p>

2.8. Resíduos gerados durante a combustão

Todos os processos de combustão originam um resíduo sólido, as cinzas. São provenientes da fracção inorgânica do combustível, dependendo da composição do combustível, da tecnologia de combustão, do design e operação do sistema e das tecnologias de despoejamento aplicadas (Hustad *et al.*, 1995; Wildbacher, 2007). Podem distinguir-se três fracções de cinzas, ilustradas na Figura 7:

- as cinzas de fundo, correspondentes à fracção de partículas grosseiras recolhida na grelha ou na câmara de combustão primária; esta fracção de cinzas apresenta-se normalmente misturada com as areias, pedras e outras impurezas da biomassa ou, no caso da combustão em leito fluidizado, com material do próprio leito (Wildbacher, 2007);
- as cinzas volantes do ciclone, relativas à fracção de partículas finas, maioritariamente inorgânicas, que são levadas na corrente gasosa e precipitadas na câmara de combustão secundária, na caldeira e principalmente nos ciclones e multi-ciclones colocados no sistema de combustão; esta fracção compreende principalmente partículas de cinzas volantes grosseiras, com diâmetros superiores a 1 μm (Ohlström, 2006);
- as cinzas volantes do filtro, correspondentes à fracção de partículas mais finas, são recolhidas nos precipitadores electrostáticos ou filtros de fibras colocados normalmente após os multi-ciclones; dependendo da eficiência da tecnologia de precipitação uma pequena quantidade destas partículas permanece na corrente gasosa, devido às suas reduzidas dimensões, causando emissão de partículas finas; esta fracção é formada maioritariamente por aerossóis (partículas de cinzas de tamanho sub-micrométrico); nas pequenas centrais de combustão de biomassa sem tecnologias eficientes de precipitação de partículas, esta fracção é normalmente emitida para a atmosfera juntamente com a corrente gasosa (Loo e Koppejan, 2008).

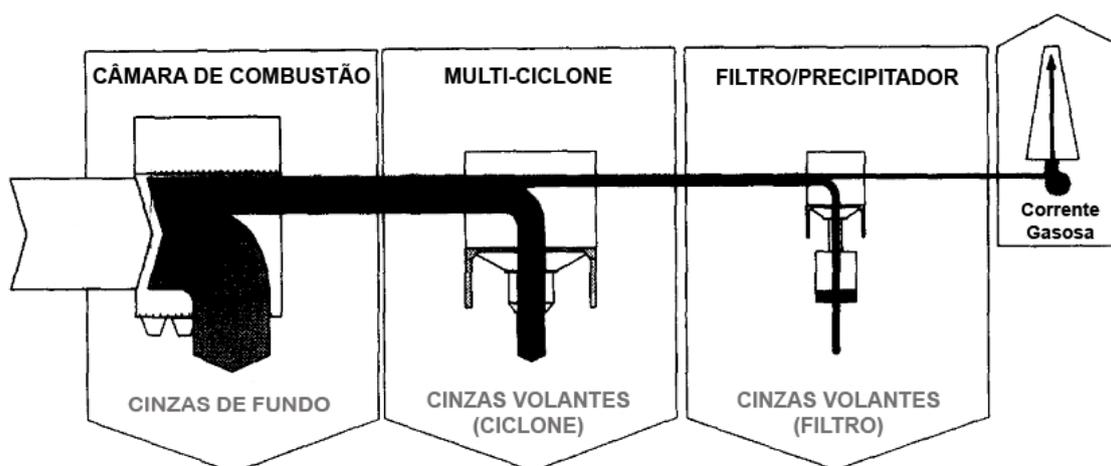


Figura 7 – Diferentes fracções de cinzas produzidas numa central de combustão de biomassa (Adaptado de: Obemberger *et al.*, 1997).

Na Tabela 5 são apresentadas as percentagens típicas das diferentes fracções de cinzas numa central de combustão em grelha, equipada com ciclones e unidades eficientes de precipitação de partículas. As diferenças entre os valores máximo e mínimo verificadas em cada fracção são devido às diferentes tecnologias de combustão e às diferenças entre os tamanhos de partículas dos combustíveis (Wildbacher, 2007).

Tabela 5 – Percentagens das várias fracções de cinzas de diferentes combustíveis (Oberberger *et al.*, 1997; Wildbacher, 2007).

Fracção	Combustível		
	Casca	Pedaços de madeira	Serradura
Cinzas de fundo	65 – 85	60 – 90	20 – 30
Cinzas volantes do ciclone	10 – 25	10 – 30	50 – 70
Cinzas volantes do filtro	2 – 10	2 – 10	10 – 20

A combustão em leito fluidizado produz maiores quantidades de cinzas do que a combustão em grelha, uma vez que, para além das cinzas de combustão, o material do leito é também removido da fornalha. A percentagem de cinzas de fundo produzidas num leito fluidizado é consideravelmente inferior a uma grelha, somente cerca de 20 a 30%. As restantes 70-80% das cinzas produzidas são cinzas volantes (Wildbacher, 2007; Loo e Koppejan, 2008).

A dimensão das partículas de cinzas varia com o tamanho das partículas do combustível, o teor de cinzas da biomassa, a composição química das cinzas e a quantidade de impurezas minerais no combustível (Loo e Koppejan, 2008). Tal como referido anteriormente, cada fracção de cinzas é composta por partículas de tamanhos distintos: cinzas de fundo > cinzas volantes do ciclone > cinzas volantes do filtro. O tamanho das partículas de cinzas de fundo é influenciado pela aglomeração das cinzas, enquanto as cinzas volantes dependem das tecnologias de despoejamento instaladas e da composição química da biomassa. Também a densidade das partículas diminui das cinzas de fundo para as cinzas volantes do filtro. A densidade média das cinzas provenientes da combustão em grelha de casca de madeira, de pedaços de madeira e de serradura, queimados individualmente, é de 2,6-3,0 g/cm³ para as cinzas de fundo, 2,4-2,7 g/cm³ para as cinzas volantes do ciclone e 2,3-2,6 g/cm³ para as cinzas volantes do filtro. Esta diminuição pode ser explicada pela menor quantidade de impurezas minerais e maior salinidade nas fracções mais finas (Wildbacher, 2007).

As várias fracções de cinzas apresentam características distintas. Na Tabela 6 são apresentadas as concentrações médias e desvios padrão de nutrientes compreendidas nas diferentes fracções, em combustão em grelha de cascas e pedaços de madeira de abeto. As quantidades apresentadas tornam a

utilização das cinzas no solo uma opção económica e ambientalmente interessante. O azoto é o único nutriente essencial às plantas não detectado nas cinzas, uma vez que é vaporizado durante a combustão e emitido juntamente com a corrente gasosa.

Tabela 6 – Concentrações médias e desvios padrão de nutrientes nas várias fracções de cinzas, expressas em percentagem e base seca (Wildbacher, 2007; Loo e Koppejan, 2008).

Nutriente	Fracção	Cinzas de fundo		Cinzas volantes – ciclone		Cinzas volantes – filtro	
		Valor médio	DP	Valor médio	DP	Valor médio	DP
CaO		41,7	8,7	35,2	11,8	32,2	6,9
MgO		6,0	1,2	4,4	0,9	3,6	0,7
K ₂ O		6,4	2,1	6,8	2,3	14,3	7,2
P ₂ O ₅		2,6	1,0	2,5	0,9	2,8	0,7
Na ₂ O		0,7	0,2	0,6	0,3	0,8	0,6

Na Tabela 7 são apresentadas as concentrações médias de metais pesados presentes nas diferentes fracções de cinzas, provenientes da combustão em grelha de cascas e pedaços de madeira de abeto e de resíduos industriais de madeira.

Tabela 7 – Concentrações médias de metais pesados nas várias fracções de cinzas, expressas em percentagem e base seca (Wildbacher, 2007; Loo e Koppejan, 2008).

Nutriente	Fracção	Cinzas de fundo		Cinzas volantes – ciclone		Cinzas volantes – filtro	
		C. P. Abeto	R. I. Madeira	C. P. Abeto	R. I. Madeira	C. P. Abeto	R. I. Madeira
Cu		164,6	1234,0	143,1	437,0	389,2	422,0
Zn		432,5	6914,0	11870,4	15667,0	12980,7	164000,0
Co		21,0	21,0	19,0	30,0	17,5	5,0
Mo		2,8	7,0	4,2	11,0	13,2	11,0
As		4,1	17,0	6,7	59,0	37,4	104,0
Ni		66,0	179,0	59,6	167,0	63,4	74,0
Cr		325,5	466,0	158,4	1415,0	231,3	404,0
Pb		13,6	2144,0	57,6	8383,0	1053,3	50000,0
Cd		1,2	20,0	21,6	70,0	80,7	456,0
V		43,0	171,0	40,5	260,0	23,6	153,0
Hg		0,01	< 0,5	0,04	0,7	1,47	< 0,5

As concentrações de metais pesados altamente voláteis e ecologicamente relevantes, como o zinco, o cádmio e o chumbo, aumentam das cinzas de fundo para as cinzas volantes do filtro. As maiores quantidades destes metais nas cinzas volantes mais finas devem-se ao facto dos metais pesados voláteis

serem convertidos em vapor durante a combustão, vindo posteriormente a condensar ou a reagir com outros elementos, formando novas partículas de cinzas volantes bastante finas (aerossóis), ou precipitando na superfície de partículas de cinzas volantes já existentes (Biedermann e Obernberger, 2005; Wildbacher, 2007). Comparando com as quantidades presentes nas cinzas de cascas e pedaços de abeto, as cinzas de resíduos industriais de madeira compreendem concentrações de metais pesados bastante mais elevadas, devido à contaminação da biomassa. Estas concentrações elevadas inviabilizam algumas opções de gestão de cinzas, como sendo a reciclagem de cinzas nos solos (Loo e Koppejan, 2008).

As concentrações de carbono orgânico e dos contaminantes orgânicos PCDD/F e hidrocarbonatos aromáticos policíclicos (HAP) presentes nas três fracções de cinzas originadas na combustão em grelha de diferentes tipos de biomassa são apresentadas na Tabela 8. As combustões de pedaços de madeira e de serradura foram realizadas em instalações providas somente de ciclones, e por isso não compreendem a fracção de cinzas volantes do filtro. O benzo(a)pireno é um HAP altamente cancerígeno e com fraca biodegradabilidade, sendo prioritário para a monitorização ambiental e por isso é apresentado separadamente na Tabela.

Tabela 8 – Concentrações médias de carbono orgânico, ião cloreto e contaminantes orgânicos nas várias fracções de cinzas, expressas em base seca (Wildbacher, 2007; Loo e Koppejan, 2008).

Fracção	C _{org} (%)	Cl ⁻ (%)	PCDD/F (ng TE/kg)	HAP (mg/kg)	Benzo(a)pireno (µg/kg)
Casca de madeira					
Cinzas de fundo	0,2 – 0,9	< 0,06	0,3 – 11,7	1,4 – 1,8	1,4 – 39,7
Cinzas volantes do ciclone	0,4 – 1,1	0,1 – 0,4	2,2 – 12,0	2,0 – 5,9	4,7 – 8,4
Cinzas volantes do filtro	0,6 – 4,6	0,6 – 6,0	7,7 – 12,7	137,0 – 195,0	900,0 – 4900,0
Pedaços de madeira					
Cinzas de fundo	0,2 – 1,9	< 0,01	2,4 – 33,5	1,3 – 1,7	0,0 – 5,4
Cinzas volantes do ciclone	0,3 – 3,1	0,1 – 0,5	16,3 – 23,3	27,6 – 61,0	188,0 – 880,0
Serradura					
Cinzas de fundo	0,2 – 3,4	< 0,1	1,3 – 2,1	14,7 – 21,1	21,0 – 40,5
Cinzas volantes do ciclone	3,2 – 15,3	0,1 – 0,6	1,5 – 3,7	11,2 – 150,9	180,0 – 670,0

As cinzas de fundo e as volantes do ciclone são ecologicamente inofensivas, com concentrações de carbono orgânico e contaminantes orgânicos relativamente baixas. Já nas cinzas volantes do filtro as concentrações são elevadas, não devendo ser recicladas nos solos. Estudos realizados com as cinzas de cascas e pedaços de madeira mostram a existência de uma correlação entre os teores de carbono orgânico e de HAP nas cinzas volantes do ciclone, o que mostra a importância de eficiências de combustão elevadas, originando

cinzas bem queimadas. O teor de carbono orgânico nas cinzas deve ser inferior a 5% (percentagem mássica em base seca) para assegurar o cumprimento dos valores limite impostos nalguns países da UE (como por exemplo na Áustria e na Dinamarca) para a aplicação das cinzas de biomassa em solos agrícolas e florestais. Caso as cinzas compreendam teores superiores, as concentrações de PCDD/F e HAP devem ser determinadas. O uso de combustível com baixos teores de cloro leva a menores formações de contaminantes orgânicos (Wildbacher, 2007).

As concentrações em PCDD/F e ião cloreto nas cinzas provenientes da combustão de resíduos industriais de madeira são apresentadas na Tabela 9. As compreendem teores bastante elevados de PCDD/F, não devendo por isso ser aplicadas nos solos (Loo e Koppejan, 2008).

Tabela 9 – Concentrações médias de ião cloreto e PCDD/F nas várias fracções de cinzas, expressas em base seca (Loo e Koppejan, 2008).

Fracção	Cl ⁻ (%)	PCDD/F (ng TE/kg)
Cinzas de fundo	0,3	8,0 – 14,0
Cinzas volantes do ciclone	3,0	≈ 800,0
Cinzas volantes do filtro	13,5	2650,0 – 3800,0

Na Tabela 10 são apresentados os valores de pH (expressos em CaCl₂) e de condutividade eléctrica das diferentes fracções de cinzas de casca de madeira e pedaços de madeira e serradura. Os valores de pH encontram-se entre os 12-13 para todas as cinzas. Relativamente à condutividade eléctrica, verifica-se um aumento significativo do valor nas cinzas de fundo e volantes do ciclone para as volantes do filtro (8,9-13,1 mS/cm nas cinzas de fundo e volantes do ciclone e 35,6-39,5 nas cinzas volantes do filtro).

Tabela 10 – Valores de pH e condutividade eléctrica nas várias fracções de cinzas (Wildbacher, 2007; Loo e Koppejan, 2008).

Combustível	Fracção	Cinzas de fundo		Cinzas volantes – ciclone		Cinzas volantes – filtro	
		pH	Cond. (mS/cm)	pH	Cond. (mS/cm)	pH	Cond. (mS/cm)
	Casca de madeira	12,7	8,9	12,7	10,8	12,7	35,6
	Pedaços de madeira/serradura	12,8	10,2	12,7	13,1	12,6	39,5

Até agora não foram detectados efeitos negativos nos solos ou em plantas devido a choques de pH após a aplicação de cinzas de biomassa nos solos. Após o espalhamento das cinzas no solo ocorre uma rápida conversão dos hidróxidos em carbonatos, devido ao conteúdo de CO₂ presente no ar dos solos. Paralelamente à formação de carbonatos a condutividade eléctrica diminui, ao fim de alguns dias, para

valores abaixo dos 0,75 mS/cm, valores normais de condutividade eléctrica nos solos (Wildbacher, 2007; Loo e Koppejan, 2008).

Resumindo as características das diferentes fracções de cinzas de biomassa, verifica-se que os nutrientes principais (K, Mg e P) e o Ca (que funciona como adubo na forma de cal) estão presentes em maiores quantidades nas cinzas de fundo, enquanto as maiores quantidades de metais pesados ambientalmente relevantes (Zn, Cd e Pb) são recolhidas nas cinzas volantes do filtro. Também os contaminantes orgânicos PCDD/F e HAP estão presentes em quantidades superiores nas cinzas volantes do filtro. Devido às diferenças entre as várias fracções de cinzas, é aconselhável a recolha das três fracções em separado. Deve realizar-se uma mistura de cinzas de fundo e volantes do ciclone, sendo esta a fracção que pode ser aplicada nos solos como fertilizante, fechando assim o ciclo de minerais na natureza (Biedermann e Obernberger, 2005). A fracção de cinzas volantes do filtro e as cinzas de combustão de resíduos industriais de madeira não devem ser aplicadas nos solos, devido à elevada quantidade de metais pesados e contaminantes. Em vez disso devem ser depositadas em aterro ou tratadas de forma industrial (Obernberger *et al.*, 1997; Wildbacher, 2007; Loo e Koppejan, 2008).

Na Tabela 11 são apresentadas as concentrações médias de silício, ferro, manganês e alumínio na mistura de cinzas de fundo e volantes do ciclone, a fracção aplicável nos solos, para diferentes materiais: cascas de madeira, pedaços de madeira e serradura.

Tabela 11 – Concentrações de Si, Fe, Mn, Al e carbonatos na fracção aplicável nos solos (Wildbacher, 2007; Loo e Koppejan, 2008).

Concentração (% bs)	Casca	Pedaços de madeira	Serradura
SiO ₂	26,0	25,0	25,0
Fe ₂ O ₃	3,5	2,3	3,8
MnO	1,5	1,7	2,6
SO ₃	0,6	1,9	2,4
Al ₂ O ₃	7,1	4,6	2,3

O Si é um elemento insolúvel, neutro do ponto de vista ecológico, que pode melhorar a estrutura dos solos. O Fe e o Mn são nutrientes essenciais às plantas. O S, devido às baixas concentrações, pode ser também avaliado como nutriente. A toxicidade do Al está relacionada com o pH dos solos: em solos com valores de pH superiores a 5 o Al não é solúvel, sendo por isso neutro do ponto de vista ecológico; caso os solos apresentem valores de pH inferiores a 3,8 verifica-se o aumento da libertação de iões Al³⁺, prejudiciais para as plantas. Assim, o teor em Al nas cinzas não é prejudicial caso os solos apresentem valores de pH

superiores a 3,8, até porque as propriedades alcalinas das cinzas aumentam o valor do pH nos solos, impedindo a libertação de Al (Wildbacher, 2007; Loo e Koppejan, 2008).

As quantidades médias solúveis em água dos nutrientes principais, na fracção de cinzas aplicável nos solos, são apresentadas na Tabela 12. O Ca e o Na são pouco solúveis em água, enquanto cerca de 15-22% do K é solúvel em água. O P, um dos nutrientes mais importantes, é praticamente insolúvel em água. O Cl é quase totalmente solúvel em água, enquanto somente cerca de 16-23% do S é solúvel. A quantidade de elementos solúveis em água deve ser estudada, não só em termos de nutrientes mas também de metais pesados (Loo e Koppejan, 2008). Podem existir nutrientes em quantidades elevadas nas cinzas, mas se estes não forem solúveis em água não vão estar disponíveis para as plantas; no caso dos metais pesados, estes podem estar presentes em quantidades não muito elevadas nas cinzas, mas se forem muito solúveis podem ser bastante tóxicos para os solos, plantas e animais.

Tabela 12 – Quantidades médias solúveis em água de alguns nutrientes na fracção aplicável nos solos (Loo e Koppejan, 2008).

	Ca	K	Na	P	Cl	S
Casca	3,0	15,2	7,1	–	99,0	16,0
Pedaços de madeira	2,6	22,3	6,4	–	99,0	23,0

2.9. Utilização sustentável da biomassa e uso do solo

O aumento da utilização de biomassa para a produção de calor e energia é vantajoso, contribuindo de forma positiva para a diminuição do uso de combustíveis fósseis e para a redução de gases com efeito de estufa. Mas a utilização de biomassa tem impactos negativos, não só devido à produção de um resíduo – as cinzas – mas também devido aos efeitos da recolha de biomassa florestal nos solos.

O solo é um recurso vital, uma vez que assegura várias funções essenciais de carácter ambiental, social e económico, necessárias à vida. Para além do fornecimento de água e nutrientes às plantas, desempenha um papel fundamental na protecção das águas e na troca de gases com a atmosfera. Para assegurar as suas múltiplas funções, é necessário que o solo seja mantido em boas condições. Contudo, verifica-se uma crescente degradação do solo devido a várias actividades humanas. A fase final do processo de degradação é a desertificação das terras, em que o solo perde a capacidade de realizar as suas funções. Entre as ameaças para o solo estão a erosão, a diminuição da matéria orgânica, a contaminação local e difusa, a impermeabilização, a compactação, a diminuição de alcalinidade e a salinização. O solo é um recurso não renovável com taxas de degradação potencialmente rápidas e processos de formação e regeneração

extremamente lentos, sendo por isso a prevenção, a precaução e a gestão sustentável do solo de extrema importância (Comissão das Comunidades Europeias, 2002).

A extração de biomassa das florestas remove nutrientes e diminui o efeito tampão do solo. Para além disso, os processos associados ao corte, recheira e transporte da biomassa contribuem para a compactação do solo, diminuição de matéria orgânica e erosão. A reposição dos nutrientes removidos é essencial para a manutenção da fertilidade dos solos, minimizando os efeitos da recolha de BFR.

Como referido no ponto 2.8., as cinzas provenientes da queima de combustíveis florestais contêm quantidades significativas de nutrientes, tornando a sua aplicação no solo bastante atractiva. A incorporação das cinzas nos solos permite repor as perdas provocadas pela extração de biomassa, fechando o ciclo de minerais, contribuindo assim para a utilização sustentável da biomassa. Na Figura 8 é apresentado o ciclo de materiais de uma utilização ambientalmente sustentável da biomassa. A biomassa contaminada quimicamente não está incluída neste ciclo, uma vez que as cinzas provenientes da queima destes combustíveis compreendem quantidades elevadas de metais pesados e não devem ser aplicadas no solo (Loo e Koppejan, 2008).

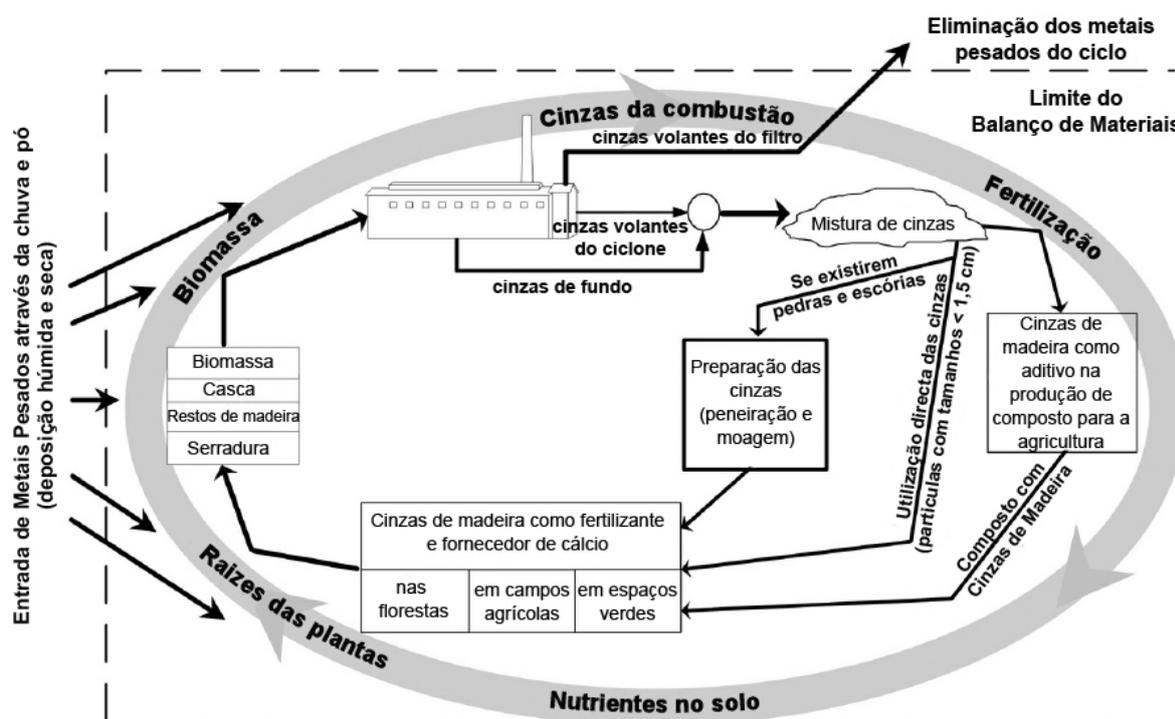


Figura 8 – Ciclo de materiais de uma utilização ambientalmente sustentável da biomassa (Adaptado de: Loo e Koppejan, 2008).

Para que a aplicação de cinzas nos solos seja possível, as três fracções originadas devem ser recolhidas separadamente. A fracção de cinzas volantes do filtro, cerca de 10% da quantidade total de cinzas produzidas, deve ser eliminada do ciclo devido aos elevados teores em metais pesados. As cinzas de fundo e as volantes do ciclone devem ser misturadas, sendo esta a fracção utilizável nos solos. Esta fracção pode ser utilizada na produção de composto para a agricultura, ou pode ser directamente aplicada nos solos. Caso compreenda partículas com dimensões superiores a 1,5 cm, a mistura deve ser submetida a um processo de peneiração e moagem posteriormente à aplicação nos solos.

A aplicação de cinzas nos solos é vantajosa em vários aspectos: para além de compensar as perdas da recolha de biomassa, leva ao aumento da produção florestal e contribui para a diminuição da deposição de cinzas em aterro (Emilson e Bergström, 2006). Contudo, a utilização de cinzas nos solos só é possível quando estas cumprem certos requisitos, nomeadamente em termos quantidades de metais pesados e contaminantes orgânicos. Assim, o destino a dar às cinzas depende das suas características que, como visto anteriormente, varia com diversos factores, sendo o mais relevante neste caso a contaminação sofrida pela biomassa antes da queima, devendo por isso ser estudado caso a caso.

Capítulo 3

Gestão de cinzas de centrais termoelectricas e de cogeração a biomassa

3.1. Situação energética em Portugal

O sector energético em Portugal é caracterizado por uma elevada dependência externa, nomeadamente devido à importação de energia primária como petróleo, carvão e gás natural. Segundo dados da Eurostat, a dependência energética externa tem vindo a diminuir desde 2005, de 88,4% para 82% em 2007. A elevada importação de energia primária deve-se ao facto de Portugal ser um país com fracos recursos endógenos, dependendo do exterior na utilização de combustíveis fósseis. As FER assumem ainda uma fraca relevância na totalidade de produção de energia eléctrica, apesar do aumento desde 2005 ser bastante significativo.

Na Figura 9 é possível observar o aumento da contribuição das FER na produção de electricidade. A FER com maior relevância é a hídrica, seguida da eólica e da biomassa. Até 2005 a contribuição das FER é principalmente devido às hídricas, verificando-se uma descida acentuada na contribuição das renováveis nos anos menos chuvosos. Os anos de 1999 e 2005 são disso bons exemplos: foram anos com pouca pluviosidade, tendo-se verificado uma descida na contribuição das FER de 36% em 1998 para 21% em 1999 e de 28,5% em 2004 para 19,2% em 2005. A partir de 2005 verifica-se um aumento na potência instalada nas centrais de produção de energia eléctrica a partir das FER, principalmente na eólica, fotovoltaica e biomassa, traduzindo-se num aumento da contribuição das renováveis para 33,5% em 2008.

Na Tabela 13 são apresentadas as potências renováveis instaladas nas centrais de produção de energia eléctrica nos anos de 1995, 2000, 2005 e 2008. Entre 1995 e 2000 verifica-se um aumento de 191 MW na potência renovável instalada: um aumento pouco significativo, sendo os maiores investimentos na biomassa e eólica (82 MW e 75 MW respectivamente). Entre 2000 e 2005 verifica-se um acréscimo superior a 1500 MW na potência instalada, principalmente devido à eólica, que sofreu um aumento de quase 1000 MW, e à hídrica, com um aumento de 500 MW. A partir de 2005 é quando as apostas nas renováveis são mais significativas, verificando-se um incremento na potência instalada de cerca de 2040 MW. Os grandes investimentos são na eólica, com um aumento de 1914 MW, seguidos da fotovoltaica, hídrica, biomassa e geotérmica, com aumentos respectivamente de 55,5 MW, 41 MW, 16 MW e 12 MW.

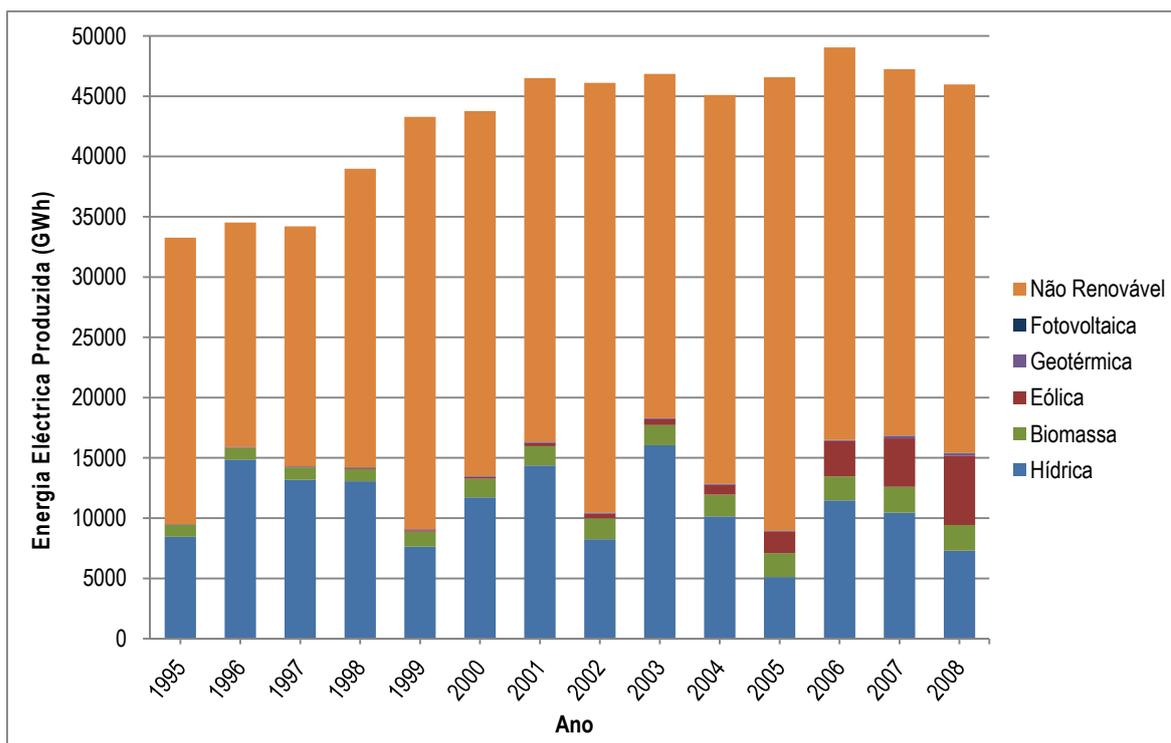


Figura 9 – Produção de energia eléctrica em Portugal (Fonte: DGEG).

Tabela 13 – Potência instalada das centrais de produção de energia eléctrica a partir de FER, expressa em MW (Fonte: DGEG).

	1995	2000	2005	2008
Hídrica	4278,00	4303,00	4816,00	4857,00
Biomassa	359,00	441,00	476,00	492,00
Eólica	8,28	83,00	1063,00	2977,00
Geotérmica	8,80	18,00	18,00	30,00
Fotovoltaica	0,34	1,17	2,99	58,50
Total renováveis	4655,22	4846,17	6375,99	8414,50
Total energia eléctrica	9689,00	11280,00	13899,00	16359,00

Apesar do aumento verificado em termos de produção de energia eléctrica a partir de FER, prevê-se que não tenham sido suficientes para alcançar a meta de 45% do consumo de electricidade produzida com base em renováveis a que Portugal se propôs para o final de 2010. Em termos de BFR, dos 250 MW de potência instalada previstos existem actualmente apenas 115 MVA (cerca de 105 MW_e), entre centrais termoeléctricas e de cogeração (Patrão, 2009). De seguida serão apresentadas as centrais termoeléctricas e de cogeração em Portugal.

3.2. Centrais termoeléctricas e de cogeração em Portugal

A biomassa florestal constitui uma das prioridades no desenvolvimento dos recursos endógenos energéticos em Portugal, dado o seu impacto na revitalização e dinamização da actividade económica da fileira florestal, bem como na minimização dos riscos de incêndio (MEI, 2007b). A meta de 45% a que o país se propôs inclui um contributo de biomassa florestal de 5%.

A primeira central termoeléctrica a biomassa entrou em funcionamento em 1997, em Vila Velha de Ródão. A central, explorada pela *CENTROLIVA, Indústria e Energia, S.A.*, tem uma capacidade instalada de 5 MVA (4,7 MW_e) e consome resíduos florestais, casca de pinheiro, serradura e bagaço de azeitona. Contudo, a primeira central de grande potência dimensionada para consumir BFR entrou em funcionamento em 1999, em Mortágua, com uma potência instalada de 10 MVA. Em 2005, para além destas centrais, existiam apenas alguns casos pontuais de uso de biomassa para aquecimento. No entanto, no período 2005-2007, a BFR para fins energéticos sofreu um grande impulso, tendo sido lançado em 2006 um concurso público para a construção de 15 centrais termoeléctricas a biomassa florestal, distribuídas pelo país. Em Março de 2007 foi inaugurada a Ródão Power, S.A., com uma potência instalada de 14,5 MVA. Em 2009 foi inaugurada a central a biomassa de Terras de Santa Maria, em Carregosa, Oliveira de Azeméis. Tem uma capacidade instalada de 11 MVA (10 MW_e), permitindo fornecer electricidade a 40 mil habitantes. A central foi projectada para queimar 60-70% de eucalipto, 20% de pinho e 10% de outros tipos de biomassa, estando prevista a utilização das cinzas originadas em cimentos e pavimentação de auto-estradas (Correio de Azeméis, 2006).

3.2.1. Central Termoeléctrica de Mortágua

A central termoeléctrica de Mortágua, em funcionamento desde Agosto de 1999, encontra-se localizada perto da barragem da Aguieira, inserida numa zona florestal que representa 27% do total da área florestal nacional, produzindo cerca de 480 mil toneladas de resíduos secos por ano. Com uma potência instalada de 10 MVA (9 MW_e), foi projectada para operar 7800 h/ano e vender cerca de 60 GWh por ano à rede, permitindo o abastecimento de electricidade a cerca de 35 mil habitantes. A central, equipada com grelha vibratória arrefecida a água e recorrendo a precipitadores electrostáticos para despoeiramento, foi projectada para queimar resíduos com PCI de 13800 kJ/kg e 30% de humidade, com um consumo em plena carga de 8,7 ton de resíduos por hora (Almeida, s.d.; Barroso, 2001).

A central emprega cerca de 20 trabalhadores, estimando-se a existência de cerca de 200 postos de trabalho indirectos (Barroso, 2001). A biomassa consumida é proveniente essencialmente das florestas de eucalipto

próximas da central, sendo o abastecimento efectuado por uma “carteira de fornecedores” que tem dias marcados para efectuarem as entregas de biomassa (Enersilva, 2007). A compra de biomassa para alimentação da central representa uma oportunidade de negócio para o sector silvícola da região e promove simultaneamente a limpeza florestal, contribuindo para a minimização do risco de incêndio. Como combustível de regulação e arranque é utilizado o gás natural (MEI, 2007b).

Os estudos de projecto da central indicavam uma produção total de cinzas de 1102,5 kg, dos quais 723,5 kg/h seriam cinzas de fundo e 379 kg/h cinzas volantes, correspondendo respectivamente a 65,5% e 34,4% do total de cinzas. As fracções são misturadas e depositadas numa zona descoberta, podendo ser aplicadas na agricultura (Almeida, s.d.). Segundo dados da EDP, em 2006 a central termoelétrica de Mortágua apresentou um consumo de 112468 t de biomassa, com uma produção de cinzas de 14507 t, valorizadas como fertilizante agrícola e florestal e na produção de adubos orgânicos (EDP, 2006).

De momento está projectada uma nova central, com uma potência instalada de 30 MW_e (107 MW_t), que será acompanhada da desactivação da central existente, permitindo assim ultrapassar determinados constrangimentos de ordem técnica presentes na actual central, atingindo melhores desempenhos energéticos e ambientais com a nova central. A nova central vai localizar-se junto à central actual e vai estar equipada com uma caldeira de leito fluidizado, que será alimentada com biomassa florestal previamente destrocada, e com electrofiltros para tratamento de gases de combustão e chaminé. Vai funcionar num regime de 24 horas por dia e 350 dias por ano, com um consumo de cerca de 68,5 t/h de biomassa (575400 t/ano) (Tecninvest, 2008).

3.2.2. Ródão Power, S.A.

A Ródão Power, S.A., situada em Vila Velha de Ródão, encontra-se inserida na Celtejo, uma indústria de pasta de papel. É uma central termoelétrica com 14,5 MVA de potência instalada, permitindo o abastecimento de energia eléctrica a cerca de 70 mil pessoas. A tecnologia de combustão instalada é o leito fluidizado borbulhante, alimentado com diversos tipos de BFR. Apresenta um consumo de cerca de 160 mil toneladas de biomassa por ano, com uma capacidade de injeção na rede de 80 GWh/ano. A biomassa consumida pela central é fornecida pelas empresas silvícolas e florestais da região, contribuindo assim para a limpeza da floresta (Enersilva, 2007; MEI, 2007b, Patrão, 2009).

3.2.3. Concurso para as centrais de biomassa florestal

Em Fevereiro de 2006 foi lançado um concurso para a construção de 15 novas centrais termoeléctricas a biomassa florestal, representando um adicional de 100 MW de potência instalada e um investimento total estimado em 225 milhões de euros. O objectivo é atingir uma meta de 250 MW em 2010 de energia eléctrica produzida através da biomassa, permitindo a redução da emissão de CO₂ em 700 mil toneladas, possibilitando a convergência para as metas definidas no Protocolo de Quioto (MEI, 2007b). As centrais enquadram-se em duas tipologias: centrais com potência de 2 a 5 MVA, orientadas para as dinâmicas locais, e centrais com potência de 10 a 11 MVA, orientadas para grupos industriais. As novas centrais surgem como um dos instrumentos de combate aos incêndios, possibilitando a retirada de 1 milhão de toneladas de resíduos das florestas. O aproveitamento da BFR para fins energéticos permite a criação de emprego local na recolha de biomassa e a criação de dinâmicas de inovação na gestão e exploração florestal.

A localização das centrais foi seleccionada privilegiando zonas com elevada fitomassa e elevado risco estrutural de incêndio, evitando a sobreposição com grandes “consumidores” actuais e potenciais de biomassa, como centrais termoeléctricas e de cogeração a biomassa existentes e pontos de ligação já atribuídos para futuras centrais (DGEG, 2006). Nesta altura tinham já sido atribuídas licenças para a construção de quatro novas centrais, localizadas em Cabeceiras de Basto (com um máximo de 12 MW_e), em Gondomar (com um máximo de 13 MW_e), em Oleiros (com 9,3 MW_e) e em Monchique (com 14,65 MW_e), para além da licença de ampliação da Central Termoeléctrica de Mortágua, permitindo um aumento da potência instalada a partir de biomassa florestal em 57 MW_e (Enersilva, 2007). Estas centrais foram tidas em conta na selecção dos locais das novas centrais dedicadas, apesar não se encontrar ainda nenhuma em funcionamento.

Na Figura 10 são apresentadas as distribuições de fitomassa em sub-coberto florestal e de risco estrutural de incêndio por concelho. A sobreposição dos dois mapas permitiu a definição de áreas prioritárias e após a análise da localização dos consumidores actuais e potenciais de biomassa foram definidas as localizações e tipologias dos 15 lotes, apresentadas na Figura 11. As centrais estão distribuídas por 12 distritos, maioritariamente no norte e interior centro do país. Destacam-se os distritos de Castelo Branco e Vila Real, com quatro e três lotes respectivamente.

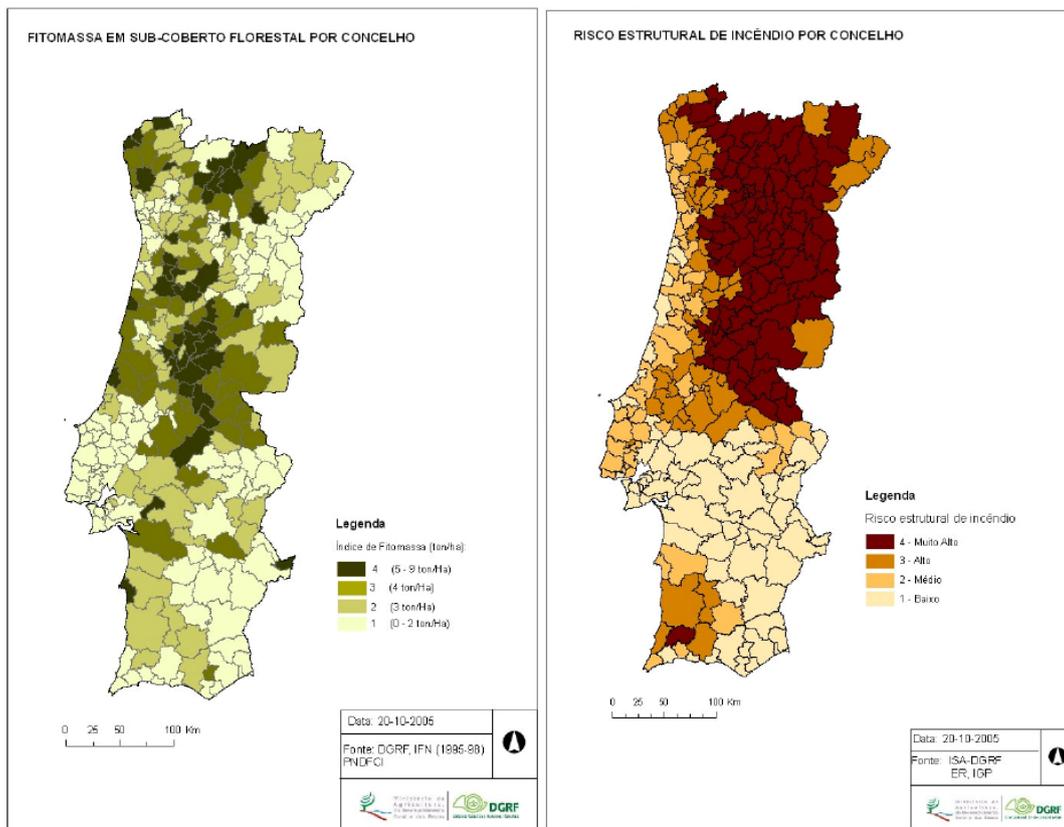


Figura 10 - Distribuição de fitomassa em sub-coberto florestal e de risco estrutural de incêndio por concelho (DGEG, 2006).

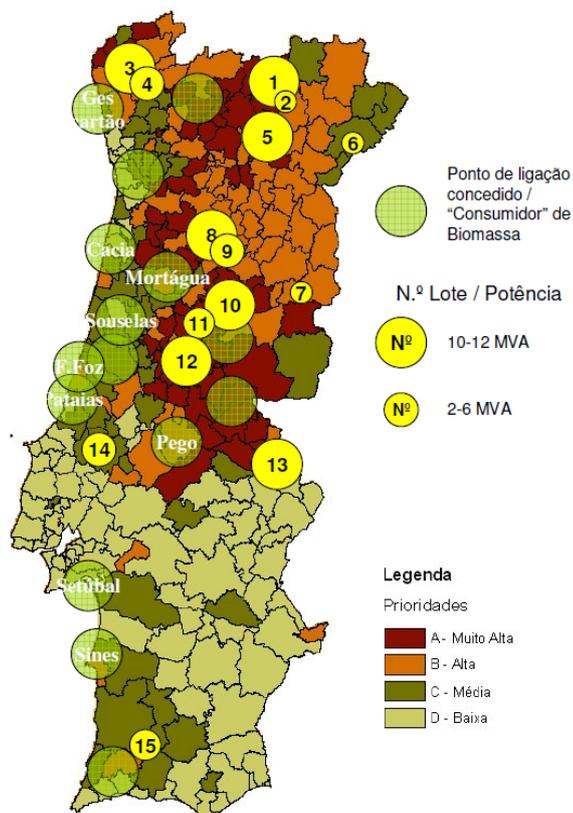


Figura 11 – Localização e tipologia dos 15 lotes (DGEG, 2006)

Os critérios de classificação dos concorrentes tiveram em conta:

- a caracterização do combustível da central, ou seja, a percentagem prevista de biomassa florestal e de outros combustíveis;
- a solidez e sustentabilidade do fornecimento de biomassa à central, avaliando os vínculos contratuais para fornecimento do recurso florestal (duração dos contratos e entidades contratadas) e as garantias de cumprimento contratual;
- a tecnologia e eficiência energética da central, tendo em conta o rendimento de produção de energia eléctrica e o aproveitamento de calor;
- a inovação e dinamização do sector, avaliando a cooperação com instituições do Sistema Científico e Tecnológico e o associativismo na área da biomassa para a energia (DGEG, 2006).

Analisando a ponderação de cada critério, é notória a importância dada ao recurso florestal: 30% dizem respeito à caracterização do combustível e 45% à solidez e sustentabilidade do fornecimento, sendo as maiores classificações atribuídas aos concorrentes que apresentem melhores garantias de disponibilidade da biomassa e em que a utilização de outros combustíveis seja inferior a 10% (DGEG, 2006).

A lista de concorrentes foi divulgada em Setembro de 2006, sem que fossem apresentadas propostas para os lotes 2 e 6, respectivamente em Vila Real e Bragança, correspondentes a um máximo de 4 MW_e. Actualmente, só se encontram em funcionamento duas das novas centrais previstas, tendo ambas entrado em funcionamento este ano: a central de Belmonte, com 2,3 MVA, correspondente ao lote 7, e a central relativa ao lote 11, na Sertã, com 3 MVA, explorada pelo grupo Palser – Bioenergia e Paletes, Lda.. A central da Palser é alimentada por serrim proveniente do processamento interno, para além da BFR comprada ao exterior.

Um dos entraves à instalação de centrais de biomassa é a enorme demora na tramitação dos processos de licenciamento. Para além disso, o abastecimento das centrais e a tarifa de venda de energia a partir de biomassa florestal são grandes ameaças. A falta de uma rede logística de recolha de biomassa em Portugal, complementar ao negócio da madeira, e os mercados de biomassa ainda bastante recentes e em estruturação são alguns dos condicionantes. Para além disso, não há uma política energética comum na Europa relativamente à biomassa, permitindo a cada país estabelecer os preços de venda de energia. Apesar dos aumentos na tarifa de remuneração da electricidade produzida em centrais de biomassa florestal verificados em 2005 e 2007, a tarifa em Portugal é ainda uma das mais baixas da UE:

- na Alemanha há diferentes tarifas para diferentes tipos de biomassa, variando entre 85-175 €/MWh, aplicando-se a tarifa máxima para potências inferiores a 5MW_e e biomassa florestal ou culturas energéticas;

- na Áustria a tarifa é paga consoante a potência instalada, variando entre 160 €/MWh para potências inferiores a 2 MW_e e 103 €/MWh para potências superiores a 10 MW_e;
- na Holanda a tarifa varia entre 70-110 €/MWh, sendo a tarifa máxima atribuída a potências inferiores a 50 MW_e;
- na Itália a retribuição de energia é acrescida do valor dos certificados verdes, variando entre 130-300 €/MWh, sendo a tarifa máxima para centrais até 1 MW e biomassa até 70 km;
- em Espanha, desde 1 de Julho de 2007, varia entre 118 €/MWh para biomassa florestal e 159 €/MWh para espécies agrícolas ou silvícolas dedicadas;
- no Reino Unido, a tarifa mínima é de 120 €/MWh;
- em Portugal o preço médio é de 107-109 €/MWh.

Como consequência da baixa tarifa aplicada em Portugal, verifica-se a exportação de biomassa para outros países. Os dados disponíveis de 2004 indicam que nesse ano foram exportadas 1200 toneladas de pellets e 1200 toneladas de briquetes para a Itália, pagas a 150 €/t e 140€/t respectivamente (Figo, 2006). Note-se que em 2004 a tarifa máxima em Itália era de 170 €/MWh, bastante inferior aos 300 €/MWh pagos actualmente, sendo por isso a tendência para a exportação aumentar. Em 2007 o preço médio verificado no mercado consumidor interno era de 29 €/t, cerca de 40% inferior à receita média obtida na exportação (Santos, 2008). A agravar o problema das tarifas está o valor do IVA aplicável para a biomassa: em vez da tarifa reduzida de 6% aplicável na electricidade e gás natural, a biomassa é taxada a um IVA de 21% (valores actualizados tendo em conta o aumento de 1% de IVA verificado a 1 de Julho de 2010).

3.2.4. Centrais de cogeração

Os sistemas de cogeração permitem um uso mais racional de energia nos processos industriais onde há uma grande necessidade de calor, como a indústria da pasta e papel, a indústria química e a alimentar (Magalhães, 2006). A indústria de pasta e papel foi pioneira no aproveitamento de BFR em Portugal. Cedo se apercebeu que os resíduos que produzia, em particular o licor negro, poderiam ser usados na produção de calor para os próprios processos industriais. O calor não usado nos próprios processos é aproveitado para a produção de energia eléctrica, quer para consumo na própria central, quer para injectar na rede eléctrica de serviço público.

Segundo dados publicados pelo MADRP (2005) e actualizados através de contactos com as centrais e consulta de documentos internos, existem actualmente oito centrais de cogeração:

- a *Caima*, indústria de pasta de papel em Constância, no distrito de Santarém, onde foi inaugurada em 2009 uma nova central com a potência instalada de 14,5 MVA; a central está equipada com uma caldeira de leito fluidizado borbulhante, sendo a sua alimentação assegurada em dois terços por resíduos internos de descasque da madeira e a restante com BFR proveniente do exterior; o consumo de biomassa é de 45 t/h, permitindo vender 80 GWh de energia eléctrica por ano à rede (Altri, 2007; Patrão, 2009);
- a *Celbi*, situada na Leirosa, na Figueira da Foz, com uma potência instalada de 30 MVA; sofreu recentemente alterações, funcionando actualmente com a tecnologia de leito fluidizado e precipitador electrostático, consumindo cerca de 70% de casca de eucalipto proveniente de produção interna e 30% de BFR proveniente de fornecedores externos; injecta na rede eléctrica nacional cerca de 200 GWh/ano, com um consumo de 380 mil toneladas de biomassa por ano;
- a instalação do grupo *Portucel Soporcel* de Cacia, no concelho de Aveiro, com uma potência instalada de 12,5 MW_e e tecnologia de leito fluidizado;
- a instalação do grupo *Portucel Soporcel* de Setúbal, com uma potência instalada de 12,5 MW_e;
- a instalação do grupo *Portucel Soporcel* de Lavos, na Figueira da Foz; desta central sabe-se apenas que opera a grelha vibratória, estando prevista a alteração para leito fluidizado; não foi disponibilizada informação sobre a potência da central, assumindo-se uma potência de 12,5 MW_e, semelhante às outras duas centrais do grupo;
- a *Portucel Viana*, em Viana do Castelo, empresa produtora de papéis industriais com uma potência de 15 MW_e e um consumo de 350 t/dia de biomassa; a alimentação da central é realizada com 40% de resíduos do descasque de pinho, provenientes do processo produtivo interno, e os restantes 60% são restos de papel reciclado e serradura;
- a SIAF, localizada em Mangualde, Coimbra, com uma potência instalada de 6,5 MW_e;
- a Amorim Revestimentos, em Lourosa, concelho de Santa Maria da Feira, com 7,5 MW_t de potência instalada, consumindo uma média de 550 toneladas de pó de cortiça por ano e com filtros de mangas como tecnologia de despoeiramento;

3.2.5. Centrais actuais e futuras

Na Tabela 14 encontram-se compilados os dados referentes às centrais termoeléctricas a biomassa actuais e futuras em Portugal. É apresentada a localização da central, a potência nominal eléctrica e térmica instalada, a eficiência térmica e as tecnologias de combustão e despoeiramento. As células coloridas a azul são

referentes aos dados obtidos a partir das diversas fontes consultadas. As restantes dizem respeito aos dados calculados ou assumidos.

Quando não são conhecidas as tecnologias aplicadas foram assumidas a combustão em grelha para potências inferiores a 20 MW_t e a combustão em leito fluidizado para potências superiores, com base na tabela resumo com a comparação entre as duas tecnologias (Tabela 3). Relativamente à tecnologia de despoeiramento, assumiu-se a aplicação de filtros de mangas conjuntamente com a combustão em grelha e a utilização de precipitadores electrostáticos nas instalações com leito fluidizado. Uma vez que as duas tecnologias são bastante semelhantes em termos de eficiência de remoção de partículas (Tabela 4), as considerações relativamente ao despoeiramento tiveram em conta o investimento inicial e os custos de operação. Na realidade quase todas as instalações estão equipadas com um ciclone antes do filtro, apesar das cinzas volantes não serem recolhidas em fracções distintas.

A potência eléctrica em MW_e foi calculada multiplicando a potência em MVA pelo factor de potência, que se assumiu ser 0,9. A relação entre a potência térmica e eléctrica correspondente foi calculada dividindo a potência eléctrica (em MW_e) pela eficiência da central. Nos casos em que a eficiência global não era conhecida assumiu-se, para as centrais termoeléctricas, um valor de 25% para a combustão em grelha e de 30% para a combustão em leito fluidizado. Para as centrais de cogeração as eficiências são superiores, uma vez que não se verifica a dissipação de energia primária para o ambiente sob a forma de calor como acontece nas centrais termoeléctricas, assumindo-se os valores de 35% para a combustão em grelha e 40% para o leito fluidizado. Nas centrais futuras, ainda em construção ou em fase de projecto, as potências foram calculadas considerando as potências máximas admissíveis.

Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

Tabela 14 – Tabela Características das centrais termoelétricas e de cogeração actuais e futuras em Portugal.

Central	Localização (Distritos de influência)	Potência nominal			Eficiência térmica (%)	Tecnologia	
		POT _e		POT _t		Combustão	Despeiramento
		(MVA)	(MW _e)	(MW _t)			
CENTRAIS TERMOELÉTRICAS ACTUAIS							
Centroliva	Castelo Branco	5,0	4,7	18,8	25,0	Grelha	Filtro de mangas
C. T. Mortágua	Viseu	10,0	9,0	34,0	26,5	Grelha vibratória	Electrofiltro
Ródão Power	Castelo Branco	14,5	13,1	43,5	30,0	LFB	Electrofiltro
C. Terras de Santa Maria	Aveiro	11,0	9,9	33,0	30,0	Leito fluidizado	Electrofiltro
C. T. Belmonte (Lote 7)	Castelo Branco e Guarda	2,3	2,1	8,3	25,0	Grelha	Filtro de mangas
Palser (Lote 11)	Castelo Branco e Coimbra	3,0	2,7	10,8	25,0	Grelha	Filtro de mangas
CENTRAIS DE COGERAÇÃO ACTUAIS							
Caima	Santarém	14,5	13,1	32,6	40,0	LFB	Electrofiltro
Celbi	Coimbra	30,0	27,0	67,5	40,0	Leito fluidizado	Electrofiltro
Portucel Soporcel Cacia	Aveiro	14,0	12,5	31,3	40,0	Leito fluidizado	Electrofiltro
Portucel Soporcel Setúbal	Setúbal	14,0	12,5	31,3	40,0	Leito fluidizado	Electrofiltro
Portucel Soporcel Lavos	Coimbra	14,0	12,5	35,7	35,0	Grelha	Filtro de mangas
Portucel Viana	Viana do Castelo	16,7	15,0	37,5	40,0	Leito fluidizado	Electrofiltro
SIAF	Coimbra	7,2	6,5	18,6	35,0	Grelha	Filtro de mangas
Amorim Revestimentos	Aveiro	2,9	2,6	7,5	35,0	Grelha	Filtro de mangas

Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

Central	Localização (Distritos de influência)	Potência nominal			Eficiência térmica (%)	Tecnologia	
		POT _e		POT _t		Combustão	Despoeiramento
		(MVA)	(MW _e)	(MW _t)			
CENTRAIS TERMOELÉCTRICAS FUTURAS							
Cabeceiras de Basto	Braga	13,3	12,0	40,0	30,0	Leito Fluidizado	Electrofiltro
Gondomar	Porto	14,4	13,0	43,3	30,0	Leito Fluidizado	Electrofiltro
Oleiros	Castelo Branco	10,3	9,3	31,0	30,0	Leito Fluidizado	Electrofiltro
Monchique	Faro	16,3	14,7	48,8	30,0	Leito Fluidizado	Electrofiltro
Ampliação C. T. Mortágua	Viseu	33,3	30,0	107,0	28,0	Leito Fluidizado	Electrofiltro
Lote 1	Vila Real	11,0	10,0	33,3	30,0	Leito Fluidizado	Electrofiltro
Lote 2	Vila Real	2,0	1,8	7,2	25,0	Grelha	Filtro de mangas
Lote 3	Viana do Castelo e Braga	10,0	9,0	30,0	30,0	Leito Fluidizado	Electrofiltro
Lote 4	Viana do Castelo e Braga	5,0	4,5	18,0	25,0	Grelha	Filtro de mangas
Lote 5	Vila Real	11,0	9,9	33,0	30,0	Leito Fluidizado	Electrofiltro
Lote 6	Bragança	2,0	1,8	7,2	25,0	Grelha	Filtro de mangas
Lote 8	Viseu e Guarda	10,0	9,0	30,0	30,0	Leito Fluidizado	Electrofiltro
Lote 9	Viseu	5,0	4,5	18,0	25,0	Grelha	Filtro de mangas
Lote 10	Castelo Branco	10,0	9,0	30,0	30,0	Leito Fluidizado	Electrofiltro
Lote 12	Castelo Branco	10,0	9,0	30,0	30,0	Leito Fluidizado	Electrofiltro
Lote 13	Portalegre	10,0	9,0	30,0	30,0	Leito Fluidizado	Electrofiltro
Lote 14	Santarém	6,0	5,4	21,6	25,0	Grelha	Filtro de mangas
Lote 15	Beja e Faro	3,0	2,7	10,8	25,0	Grelha	Filtro de mangas

3.3. Recurso biomassa – existência e disponibilidade

A fileira da biomassa deve ser encarada como uma área estratégica de interesse nacional, merecedora de um planeamento global integrado, de forma a garantir o seu devido escoamento, incluindo os usos para fins energéticos, numa posição de são equilíbrio entre a oferta e a procura deste tipo de resíduos. Num país como Portugal, onde a importação de energia primária é elevada, a biomassa florestal assume uma importância elevada, uma vez que 38% da área do território nacional é coberta por floresta, levando à disponibilidade de materiais ligno-celulósicos directamente da sua gestão e de resíduos e desperdícios obtidos do sector de transformação da madeira que não possam ser sujeitos a outro tipo de valorização (ADENE e INETI, 2001).

Segundo dados do Inventário Florestal Nacional (IFN) mais recente, realizado pela Direcção Geral dos Recursos Florestais entre 2005 e 2006 em Portugal continental (DGRF, 2007), a área florestal é de 3,4 milhões de hectares, dos quais 213,3 mil correspondem a áreas ardidas de povoamento. Relativamente ao IFN anterior, referente ao período de 1995/8, verificou-se um aumento de área em todos os usos do solo, à excepção dos matos, tal como é possível observar na Figura 12: houve um aumento de 63 mil hectares na área florestal e uma diminuição de 156 mil hectares de matos.

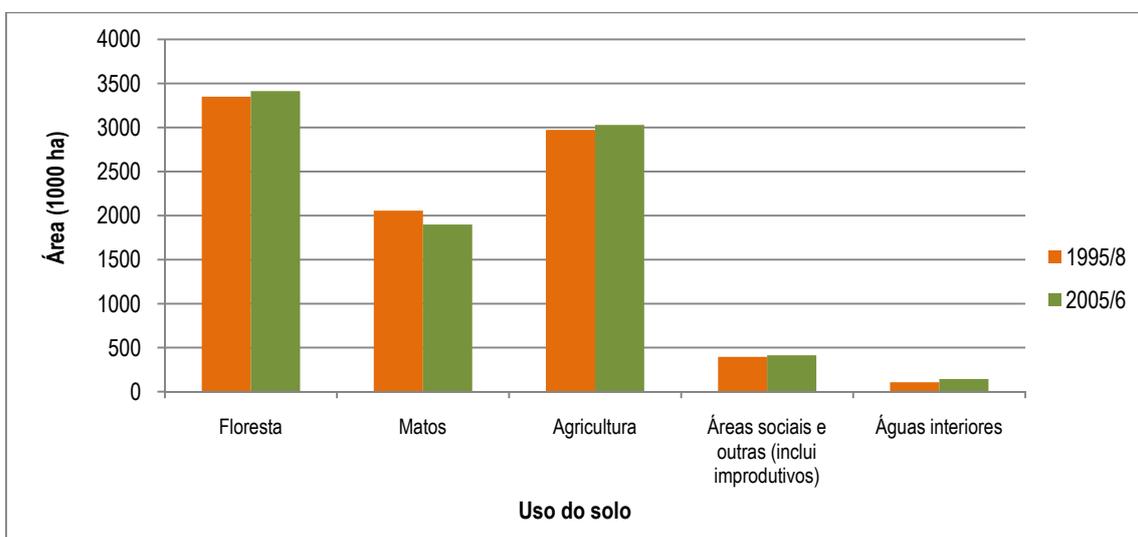


Figura 12 – Área por uso do solo em Portugal continental (Fonte: DGRF, 2007).

Em relação ao tipo de floresta, verificou-se uma diminuição de 64 mil hectares na área ocupada por povoamentos, devido ao aumento de 134 mil hectares de áreas ardidas de povoamento, 55% dos quais ocupadas com pinheiro-bravo e 30% com eucalipto.

As principais espécies florestais são o pinheiro bravo, o eucalipto, o sobreiro e a azinheira, ocupando cerca de 73% do total da área florestal. A principal variação em relação ao período 1995/8 verifica-se no pinheiro-bravo, com uma diminuição de 265,5 mil hectares, deixando de ser a espécie que ocupa maior área no país, superada pelo sobreiro. Também no eucalipto e azinheira se verificou uma diminuição da área ocupada, respectivamente de 25,4 mil ha e 73,3 mil ha.

Na Figura 13 é apresentada a distribuição geográfica das espécies dominantes em Portugal continental. O sobreiro é a espécie que ocupa maior área florestal (736,7 mil ha), localizados maioritariamente no Alentejo (cerca de 72%) e em Lisboa e Vale do Tejo (21%). Segue-se o pinheiro bravo, com 710,6 mil ha, 85% dos quais distribuídos pelo Norte e Centro do país. O eucalipto ocupa uma área de 646,7 mil ha distribuídos pelo país, sendo mais relevante no Centro (40%) e pouco relevante no Algarve (somente 2%). A azinheira ocupa uma área florestal de 388,3 mil ha, 86% dos quais no Alentejo. O pinheiro bravo e o eucalipto são espécies com grande importância económica no país: o pinheiro bravo é a base das indústrias transformadoras de madeira mas também é usado nas indústrias de pasta e papel, onde o eucalipto, caracterizado por um rápido crescimento, tem extrema importância. São por isso espécies relevantes no aproveitamento de BFR para fins energéticos.

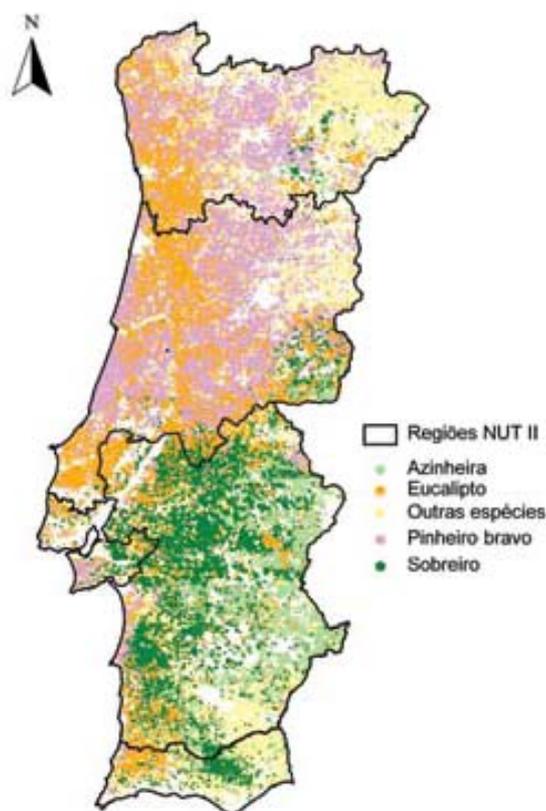


Figura 13 – Distribuição geográfica das espécies dominantes em Portugal continental (Fonte:DGRF, 2007).

Em 1980 foram apresentados os primeiros estudos sobre a disponibilidade anual de resíduos florestais em Portugal (Barreto, 1980). A disponibilidade anual estimada para resíduos de pinheiro e eucalipto foi de 2,1 milhões de toneladas, prevendo-se um aumento gradual ao longo dos anos, o que levaria a cerca de 2,9 milhões de toneladas disponíveis em 1990. Na Tabela 15 são apresentados os valores estimados por Barreto.

Tabela 15 – Disponibilidade anual de resíduos florestais estimada por Barreto (Barreto, 1980).

Pinheiro	Ano	1980	1985*	1990*
	Resíduos (10 ³ t/ano)		1560	1617
Eucalipto	Ano	1978	1979 – 83*	1984 – 89*
	Resíduos (10 ³ t/ano)		534	854

* - valor previsto.

Em 1985 foi realizado pela Arthur D. Little International, Inc. (1985) um novo estudo sobre a disponibilidade de resíduos florestais para a Direcção Geral de Energia, tendo como objectivo a instalação de uma central de resíduos de biomassa em Portugal. Para além da disponibilidade de resíduos florestais, Arthur D. Little apresentou também as quantidades de resíduos de biomassa produzidos nas indústrias de madeira e os destinos que tiveram: dos 2,46 milhões de toneladas de resíduos produzidos, mais de metade foram utilizados como fonte de calor e 900 mil toneladas foram usadas como matéria-prima, restando cerca de 10% de resíduos sem aproveitamento. A quantidade de resíduos de biomassa disponíveis para aproveitamento energético, apresentada na Tabela 16, foi estimada em 3,3 milhões de toneladas de resíduos florestais, maioritariamente provenientes de pinheiro, eucalipto e sobreiro, acrescida de 220 mil toneladas de resíduos sem qualquer tipo de aproveitamento provenientes da indústria da madeira.

Tabela 16 – Disponibilidade de biomassa disponível para aproveitamento energético por origem (Arthur D. Little, 1985).

Origem	Quantidade (10 ³ t/ano)	
	Base húmida	Base seca
Pinheiro	1217	513
Eucalipto	908	403
Sobreiro	896	650
Outros resíduos florestais	297	197
Resíduos da indústria da madeira	220	110
TOTAL	3538	1873

Em 1993, o Centro da Biomassa para a Energia (CBE) fez uma nova estimativa da disponibilidade de BFR no país. Foram estimadas 1400 t/ano de resíduos de pinheiro e 1543 t/ano de resíduos de eucalipto, ambos os valores em base húmida, correspondendo respectivamente a 594 t/ano e 645 t/ano em base seca (CBE, 1993). Em 2001 a ADENE e o INETI publicaram novos dados acerca da produção e disponibilidade de BFR. Nas Tabelas 17 e 18 são apresentadas as quantidades indicativas de biomassa florestal de acordo com a proveniência, distinguindo a produção de biomassa florestal e a efectiva disponibilidade deste recurso energético.

Tabela 17 – Produção de biomassa florestal (ADENE e INETI, 2001).

Tipo de resíduo	Quantidade (10⁶ t/ano)
Ramos e Bicadas	1,0
Matos (incultos)	4,0
Matos (sub-coberto)	1,0
Produção de lenhas	0,5
TOTAL	6,5

Tabela 18 – Disponibilidade potencial de biomassa florestal (ADENE e INETI, 2001).

Tipo de resíduo	Quantidade (10⁶ t/ano)
Ramos e Bicadas	1,0
Matos	0,6
Biomassa proveniente de áreas ardidas	0,4
TOTAL	2,0

Os valores de produção e disponibilidade potencial de BFR foram obtidos com base na informação disponível, cujos valores reais se pensa serem algo superiores. Para além disso, a disponibilidade de resíduos de biomassa em Portugal não se restringe apenas à floresta. Segundo dados do mesmo estudo, a juntar aos 2,0 milhões de toneladas de resíduos florestais, estão disponíveis por ano 200 mil toneladas de resíduos provenientes da indústria transformadora da madeira. Mas outros sectores industriais apresentam grandes produções de resíduos com potencial para produção de energia e que podem constituir um problema para o industrial, uma vez que é necessário dar-lhes um fim adequado, nomeadamente resíduos da agricultura e agro-indústria.

Dias realizou, em 2002, uma nova avaliação dos resíduos de biomassa em Portugal continental. Na Tabela 19 são apresentadas as quantidades disponíveis anuais de resíduos florestais estimadas. Foram considerados como resíduos florestais os topos e ramos dos pinheiros e eucaliptos resultantes do processamento dos toros, a casca do eucalipto e os ramos obtidos após a poda dos sobreiros e das azinheiras, com base no IFN referente ao período 1995/8.

Tabela 19 – Resíduos anuais estimados por espécie (Dias, 2002).

Origem	Quantidade (10 ³ t/ano)	
	Base húmida	Base seca
Pinheiro	670	286
Eucalipto	821	367
Azinheira	65	32
Sobreiro	193	96
TOTAL	1749	781

Para além da biomassa proveniente da exploração florestal, Dias (2002) incluiu no seu estudo a produção de resíduos de biomassa nos principais sectores, nomeadamente na indústria transformadora da madeira e cortiça, na agricultura e na agro-indústria, assim como a disponibilidade desses resíduos para a combustão. No sector da transformação de madeira e cortiça foi estimada a produção de 1584 mil toneladas secas de resíduos por ano, das quais somente 147 mil estão disponíveis para combustão, uma vez que a maior parte dos resíduos produzidos são queimados nas próprias instalações para aproveitamento energético ou vendidas para a produção de aglomerados.

Relativamente aos resíduos da agricultura, foi considerada toda a biomassa aérea obtida durante o processo de produção das culturas temporárias, excepto o produto principal, e os resíduos provenientes das podas das culturas permanentes. Foram assim incluídas as palhas dos cereais, os caules do girassol e do milho, as partes aéreas das principais plantas herbáceas e os ramos das podas das árvores, com base nas estatísticas agrícolas de 1997 a 1999. Para as culturas temporárias estimou-se uma produção anual de 1324 mil toneladas secas, grande parte das quais são vendidas para a alimentação de animais ou usadas como fertilizante através da incorporação no solo. Resta a fracção referente aos caules de milho e girassol, cerca de 829 mil toneladas secas. Os resíduos provenientes das culturas permanentes apresentam um enorme potencial para a combustão, uma vez que não têm mercados alternativos. São produzidas 603 mil toneladas secas por ano, incluindo podas de árvores de fruto, sendo o maior contributo das podas de olivais e vinhas.

Na avaliação dos resíduos da agro-indústria foram considerados apenas os resíduos de natureza lenhosa, excluindo por isso as indústrias do ramo animal. Foi estimada a produção anual de 872 mil toneladas secas de resíduos, quase todos queimados completamente nas próprias indústrias para aproveitamento energético. Restam assim 61 mil toneladas secas anuais, correspondentes ao bagaço de azeitona.

Na Tabela 20 estão compiladas as quantidades de resíduos de biomassa produzidas e disponíveis nas florestas, nas indústrias transformadoras da madeira e cortiça, na agricultura e na agro-indústria, estimadas por Dias (2002). Verifica-se que somente 55% dos resíduos de biomassa produzidos no país estão disponíveis para a combustão, sendo os restantes queimados nas próprias indústrias para aproveitamento energético ou valorizados através da venda para alimentação de gado ou produção de aglomerados de madeira.

Tabela 20 – Quantidade de resíduos de biomassa produzidos e disponíveis para combustão (Dias, 2002).

Origem	Produção (10³ t secas /ano)	Disponibilidade (10³ t secas /ano)
Resíduos Florestais	–	781
Transformação da madeira e cortiça	1584	147
Culturas temporárias	1324	829
Culturas permanentes	603	603
Agro-indústria	872	61
TOTAL	4383	2421

Mais recentemente, Mateus (s.d.) apresentou uma estimativa da disponibilidade de BFR por distrito, tendo em conta a superfície ocupada pelos povoamentos puros e mistos dominantes em cada distrito, a densidade de cada espécie e a estimativa de resíduos por área e ano. A estimativa foi realizada tendo como base os dados do IFN relativo ao período 1995/8, tendo sido considerados os topos e ramos de pinheiros e eucaliptos resultantes do processamento dos toros, a casca de eucalipto que em alguns casos é retirada ainda no eucaliptal e os ramos obtidos após a poda dos sobreiros e azinheiras, correspondendo a um total de 87% da área florestal. A estimativa, apresentada na Tabela 21, resultou num total de 760 mil toneladas secas por ano. A estimativa por distrito é relevante uma vez que permite avaliar o tipo e a quantidade de biomassa disponível na proximidade de cada central de combustão.

Tabela 21 – Estimativa de BFR disponível em cada distrito, em toneladas secas/ano (Mateus, s.d.).

Distrito	Pinheiro	Eucalipto	Azinheira	Sobreiro	TOTAL
Aveiro	14077	39829	0	0	53906
Beja	3349	24451	9469	10748	48016
Braga	8038	24481	0	0	32519
Bragança	8001	4343	860	2295	15499
Castelo Branco	39499	39817	1664	3069	84050
Coimbra	29725	28638	4	0	58367
Évora	2687	14057	8612	17008	42363
Faro	3719	16446	499	4664	25328
Guarda	15986	1866	248	198	18298
Leiria	26636	21072	24	16	47748
Lisboa	2277	16315	0	191	18783
Portalegre	4774	25787	4187	16322	51070
Porto	6403	24221	0	0	30625
Santarém	19681	57190	173	13784	90829
Setúbal	21109	16399	949	14932	53388
Viana do Castelo	9426	8249	0	0	17676
Vila Real	18609	2591	66	120	21385
Viseu	28737	20594	174	55	49560
TOTAL	262733	386346	26929	83402	759410

3.4. Consumo de biomassa

Uma vez que são conhecidas as características das centrais termoeléctricas e de cogeração a operar actualmente e num futuro próximo no país, é possível calcular a potência instalada em cada distrito. Conhecendo a disponibilidade de BFR (Tabela 21) é possível calcular a potência eléctrica máxima que pode ser produzida em cada distrito tendo em conta o recurso disponível, através da equação 2.

$$POT_{e\ máx} = \frac{PCI \times disp}{t_{func} \times 3600} \times \eta_e \quad (\text{equação 2})$$

onde:

$POT_{e\ máx}$ – potência eléctrica máxima disponível a partir da BFR (MW_e);

PCI – poder calorífico inferior, em base seca (kJ/kg);

disp – disponibilidade de BFR (t secas/ano);

t_{func} – tempo de funcionamento anual da central (h);

η_e – rendimento eléctrico (%);

Foram efectuadas as seguintes considerações:

- PCI de 20×10^3 kJ/kg, referente a biomassa com boa qualidade energética;
- t_{func} de 7884 horas, correspondente à operação durante 90% do ano, considerando 10% de pausas para manutenção (aproximadamente um mês);
- η_e de 25%, típico de uma central termoeléctrica de combustão em grelha.

Na Tabela 22 são apresentadas as potências instaladas em cada distrito, considerando não só as centrais termoeléctricas existentes mas também as centrais licenciadas e os lotes das novas centrais projectadas. São também apresentadas as quantidades de BFR disponíveis e a potência máxima que é possível obter a partir desses mesmos resíduos, permitindo assim determinar a relação entre a potência instalada e a potência máxima disponível a partir de BFR. Não foram incluídas as centrais de cogeração actuais, uma vez que grande parte da alimentação dessas centrais (cerca de 70%) é efectuada com resíduos de biomassa provenientes do próprio processo industrial.

Analisando os resultados da Tabela 22 é possível verificar que alguns distritos não compreendem BFR disponível suficiente para satisfazer a totalidade da potência eléctrica instalada, podendo dificultar a obtenção de BFR por parte das centrais. As situações mais críticas são verificadas nos distritos de Castelo Branco, Guarda, Viseu, Braga e Viana do Castelo. Contudo, algumas das centrais destes distritos encontram-se instaladas perto dos limites dos distritos, podendo vir a ser alimentadas com BFR provenientes dos distritos vizinhos. Os distritos de Évora, Leiria, Lisboa e Setúbal não compreendem nenhuma central termoeléctrica e apresentam BFR disponível suficiente para produzir um total de 28,6 MWe. Para além disso, as centrais actualmente licenciadas e ainda não construídas têm um grande contributo nas situações críticas. Não se encontra disponível informação sobre o tipo de biomassa que vão alimentar essas centrais, podendo dar-se o caso de receberem resíduos das indústrias transformadoras da madeira e cortiça ou de outras indústrias produtoras de biomassa passível de aproveitamento energético, amenizando a procura de combustível.

A agravar a situação está a necessidade de BFR por parte das centrais termoeléctricas a carvão de Sines e do Pego, que devem substituir no mínimo 5% do carvão consumido por biomassa, assim como quantidade de BFR exportada devido às remunerações mais elevadas. As culturas florestais energéticas, como o cardo, salgueiro, choupo ou a cana comum, são sistemas intensivos de produção de biomassa, caracterizados por ciclos de corte curtos, entre um a seis anos (Silva, 2006). Surgem assim como uma possível solução para a elevada procura de BFR relativamente à oferta, reduzindo a pressão na sua exploração. Devem também ser introduzidos subsídios ou tarifas verdes relacionadas com a recolha de biomassa para produção de electricidade, funcionando como incentivo à recolha de BFR e aumentando a remuneração actual da biomassa, evitando a exportação. Contudo, estes incentivos não devem introduzir

Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

distorções no mercado de madeira que motivem a utilização preferencial deste recurso para produção de energia, com manifestas perdas económicas, sociais e ambientais para o país. Os apoios à produção de “energia verde” devem, portanto, excluir o uso de madeira como combustível (CELPA e AIMMP, 2004).

Tabela 22 – Avaliação da BFR disponível e potência eléctrica máxima e comparação com a potência instalada no futuro, por distrito.

Distrito	Centrais	POT _e instalada		BFR disponível (t secas/ano)	POT _e máx (MW _e)	$\frac{POT_{e\ máx}}{POT_{e\ inst}}$ (%)
		(MVA)	(MW _e)			
Aveiro	C. Terras de Santa Maria	11,0	9,9	53906	9,5	95,9
Beja	Lote 15	1,5	1,4	48016	8,5	626,6
Braga	Cabeceiras de Basto Lotes 3 e 4	20,8	18,7	32519	5,7	30,6
Bragança	Lote 6	2,0	1,8	15499	2,7	151,7
Castelo Branco	Centroliva Ródão Power C. T. Belmonte (Lote 7) Palser (Lote 11) Oleiros Lotes 10 e 12	52,5	47,3	84050	14,8	31,3
Coimbra	Palser (Lote 11)	1,5	1,4	58367	10,3	761,6
Faro	Monchique Lote 15	17,8	16,0	25328	7,5	27,9
Guarda	C. T. Belmonte (Lote 7) Lote 8	6,2	5,6	18298	4,5	57,8
Portalegre	Lote 13	10,0	9,0	51070	3,2	100
Porto	Gondomar	14,4	13,0	30625	8,4	41,6
Santarém	Lote 14	6,0	5,4	90829	3,3	296,3
Viana do Castelo	Lotes 3 e 4	7,5	6,8	17676	9,0	46,1
Vila Real	Lotes 1, 2 e 5	24,0	21,6	21385	3,8	17,4
Viseu	C. T. Mortágua (actual) Lotes 8 e 9	20,0	18,0	49560	8,7	48,5
TOTAL		195,2	175,7	597128,0	105,2	59,9

3.5. Estimativa de produção de cinzas

As informações relativas à quantidade de cinzas produzidas actualmente em centrais termoeléctricas e de cogeração a biomassa são bastante escassas. Relativamente às centrais de cogeração sabe-se que, em 2006, a Indústria Papeleira (todas as centrais de cogeração apresentadas, à excepção da SIAF e Amorim Revestimentos) produziu 352 mil toneladas de resíduos de madeira e descasque de madeira, na sua totalidade valorizadas energeticamente. A combustão de biomassa originou um total de 53 mil toneladas de cinzas, escórias, poeiras e outros resíduos da caldeira. Nestas centrais as cinzas são normalmente misturadas com as lamas, tendo 27% dessa mistura sido aplicada na agricultura e compostagem, nos 180 mil hectares de floresta que são da sua responsabilidade. Em relação às restantes centrais termoeléctricas e de cogeração não existe informação disponível. Achou-se por isso relevante estimar a quantidade de cinzas produzidas em Portugal, nos dias de hoje e quando entrarem em funcionamento as 17 novas centrais de combustão de biomassa e a ampliação da Central Termoeléctrica de Mortágua prevista.

Para calcular a quantidade de cinzas produzida em cada central é necessário conhecer as características da biomassa usada como combustível. Na Tabela 23 são apresentadas as características dos diferentes tipos de biomassa considerados no estudo.

Tabela 23 – Características dos diferentes tipos de biomassa considerados (CBE, 2008; Costa, 2008).

Parâmetro \ Espécie	Pontas e ramos de Pinheiro	Casca de Pinheiro	Serrim	Ramos de Eucalipto	Folhas de Eucalipto
Análise imediata (% btq)					
Humidade (W)	12,5	16,7	14,0	25,0	26,2
Matéria volátil	63,7	57,6	73,2	–	–
Carbono fixo	21,2	24,5	12,6	–	–
Cinzas (Z)	2,6	1,2	0,2	2,7	3,5
Análise elementar (% bs)					
Carbono	46,65	46,24	44,72	45,20	49,30
Hidrogénio	6,25	5,92	6,49	5,60	6,40
Azoto	0,94	0,19	0,06	0,25	1,13
Enxofre	0	0	0	0,006	0,024
Oxigénio	31,06	29,75	34,53	48,94	43,15
PCS (kJ/kg)	18320	17680	17370	17537	21334
PCI (kJ/kg)	17000	16420	15990	16306	19927

Considerou-se que a BFR é constituída por uma mistura de pontas, ramos e casca de pinheiro e ramos e folhas de eucalipto. Para a alimentação das centrais foram tidas em conta as seguintes considerações:

- a fracção de pinheiro é constituída por uma mistura de 50% de pontas e ramos e 50% de casca;
- a fracção de eucalipto é composta por uma mistura de 50% de ramos e 50% de folhas;
- na central de Mortágua considerou-se a queima de 80% de eucalipto e 20% de pinheiro;
- na central da Palsar assumiu-se 70% de BFR e 30% de serrim;
- nas centrais de cogeração da Indústria Papeleira considerou-se a queima de 80% de eucalipto e 20% de pinheiro;
- nas restantes centrais onde a alimentação não é conhecida assumiu-se a queima de 100% de BFR; as proporções de pinheiro e eucalipto foram determinadas tendo em conta a disponibilidade de pinheiro e eucalipto no distrito de cada central (Tabela 21).

A quantidade de cinzas produzida em cada central é calculada com base no consumo de biomassa e no teor de cinzas do combustível, segundo a equação 3. Uma vez que a BFR que chega às centrais apresenta normalmente um teor de terras e areias na ordem dos 5-15%, optou-se por adicionar 10% de inertes ao teor de cinzas da biomassa.

$$CProd_{bs} = cons_{bs} \times 10^3 \times \frac{(Z_{Mbs} + I_{Mbs})}{100} \quad (\text{equação 3})$$

onde:

$CProd_{bs}$ – quantidade de cinzas produzidas, expresso em kg/h e base seca;

$cons_{bs}$ – consumo de biomassa (t secas/h);

Z_{Mbs} – teor de cinzas da mistura (% bs);

I_{bs} – teor de inertes no combustível, correspondente a 8% bs;

Na Tabela 23, o teor de cinzas de cada tipo de biomassa está em base tal e qual, sendo por isso necessário calcular o teor de cinzas em base seca, da forma apresentada na equação 4.

$$Z_{Mbs} = Z_{Mbtq} \times \frac{100}{100 - W_{Mbtq}} \quad (\text{equação 4})$$

onde:

Z_{Mbs} – poder calorífico inferior da mistura (kJ/kg btq);

W_{Mbtq} – teor de humidade da mistura (% btq);

O teor de cinzas da mistura é calculado tendo em conta a proporção de cada tipo de biomassa, tal como apresentado na equação 5. O PCI e o teor de humidade da mistura são determinados de forma análoga.

$$Z_{Mbs} = \sum_{i=1}^n Z_{i\ bs} \times prop_{i\ bs} \quad (\text{equação 5})$$

onde:

$Z_{i\ bs}$ – teor de cinzas da biomassa i (% bs);

$prop_{i\ bs}$ – proporção da biomassa i na mistura (%);

O consumo de biomassa em cada central é calculado com base na potência térmica produzida e no PCI do combustível, segundo a equação 6.

$$cons_{bs} = \frac{POT_t \times 3600}{PCI_{Mbs}} \quad (\text{equação 6})$$

onde:

POT_t – potência térmica da central (MW_t);

PCI_{Mbs} – poder calorífico inferior da mistura (kJ/kg bs);

Na Tabela 24 são apresentadas as quantidades de cinzas estimadas, actualmente e no futuro, quando entrarem em funcionamento as centrais projectadas e quando se der a ampliação da central de Mortágua. A estimativa das quantidades produzidas em cada central encontram-se compiladas na Tabela 49 do Anexo I. Na combustão em grelha considerou-se a produção de 75% de cinzas de fundo e 25% de cinzas volantes, enquanto na combustão em leito fluidizado se considerou a produção de somente 25% de cinzas de fundo.

Com as centrais actualmente em funcionamento estima-se uma produção anual de 90101,7 toneladas secas de cinzas, das quais cerca de 36 mil (40%) são cinzas de fundo e 54 mil são cinzas volantes. Quando se der a ampliação da central de Mortágua (e desactivação da central actual) e entrarem em funcionamento as 13 centrais correspondentes aos lotes projectados e as 4 centrais licenciadas a produção de cinzas pode aumentar para mais do dobro. Estima-se uma produção de aproximadamente 205 mil toneladas secas de cinzas no futuro, sendo por isso importante uma gestão adequada, incluindo a valorização por incorporação nos solos.

Tabela 24 – Estimativa de produção de cinzas, actualmente e no futuro.

		Cinzas de fundo	Cinzas volantes	TOTAL
Actual	(kg secas/h)	4598,025	6953,475	11551,5
	(t secas/ano)	35864,595	54237,105	90101,7
Futuro	(kg secas/h)	8953,5	17308,1	26261,6
	(t secas/ano)	69837,3	135003,18	204840,5

3.6. Enquadramento legal para a gestão de cinzas

As cinzas produzidas na combustão de biomassa representam um problema para o detentor, que é responsável pela gestão adequada dos resíduos que produz. O Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Outubro, que estabelece o Regime Geral da Gestão de Resíduos, define as prioridades de gestão de resíduos. A eliminação definitiva é a última opção, só possível quando não existem soluções técnica ou economicamente viáveis de prevenção, reutilização, reciclagem ou outras formas de valorização.

A Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março, adopta a Lista Europeia de Resíduos (LER), classificação harmonizada dos resíduos existentes nos mais variados sectores de actividade. A LER é complementada com as características de perigo atribuíveis aos resíduos e com as operações de valorização e eliminação possíveis. De acordo com o LER, as cinzas de biomassa provenientes das centrais termoeléctricas ou de cogeração podem ser classificadas com o código 10 01 01 (cinzas, escórias e poeiras de caldeiras) ou com o código 10 01 03 (cinzas volantes da combustão de turfa ou madeira não tratada), conforme a sua origem.

Seguindo a hierarquia da gestão de resíduos, as opções de valorização são prioritárias à deposição em aterro. Uma das opções de valorização das cinzas de biomassa é a utilização nos solos, uma vez que apresentam propriedades nutritivas capazes de melhorar a sua qualidade e produtividade. Uma vez que ao nível da UE não existe legislação específica que regule a valorização agrícola das cinzas de biomassa, adoptaram-se os critérios da utilização de lamas de depuração em solos agrícolas, regulada pelo Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de Outubro. Este Decreto-Lei, para além de definir valores limite de metais pesados nos solos receptores, estabelece também os valores limite nas lamas e a quantidade de metais pesados que podem ser anualmente introduzidas em solos cultivados. Na Tabela 25 são apresentados os valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola e os valores limite para as quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidas nos solos cultivados, com base numa média de 10 anos. As entidades responsáveis podem exigir a realização de análises a mais parâmetros para além dos metais pesados, nomeadamente compostos orgânicos. Na Tabela 26 são apresentados os valores limite de concentração de compostos orgânicos nas lamas.

Tabela 25 - Valores limite de concentração de metais pesados nas lamas e de quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidas nos solos cultivados, com base numa média de 10 anos (Decreto-Lei n.º 276/2009).

Parâmetro	Valores limite na lama (mg/kg de matéria seca)	Valores limite de quantidade introduzida (kg/ha/ano)
Cádmio	20	0,15
Cobre	1 000	12
Níquel	300	3
Chumbo	750	15
Zinco	2 500	30
Mercúrio	16	0,1
Crómio	1 000	4,5

Tabela 26 - Valores limite de concentração de compostos orgânicos nas lamas destinadas à agricultura (Decreto-Lei n.º 276/2009).

Compostos orgânicos	Valores limite (matéria seca)
LAS (alquilo benzenossulfonatos lineares)	5 000 mg/kg
NPE (nonilfenóis e nonilfenóis etoxilados)	450 mg/kg
HAP (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos)	6 mg/kg
PCB (compostos bifenilos policlorados)	0,8 mg/kg
PCDD (policlorodibenzodioxinas)	100 ng TEQ/kg
PCDF (furanos)	

A deposição de resíduos em aterro encontra-se legislada no Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de Agosto, onde são estabelecidos valores limites de lixiviação dos resíduos conforme a classe de aterro e a origem do resíduo. Na Tabela 27 são apresentados os valores limite de lixiviação nos resíduos admissíveis nos aterros para resíduos inertes e para resíduos não perigosos, na relação líquido/sólido de 10l/kg.

Tabela 27 - Valores limites de lixiviação.

Componente	Aterro para inertes (mg/kg de matéria seca)	Aterro para não perigosos (mg/kg de matéria seca)
As	0,5	5
Ba	20	100
Cd	0,04	2
Cr total	0,5	20
Cu	2	50
Hg	0,01	0,5
Mo	0,5	10
Ni	0,4	10
Pb	0,5	10
Sb	0,06	0,7
Se	0,1	0,5
Zn	4	50
Cloreto	800	50000
Fluoreto	10	250
Sulfato	1 000	20000
Índice de fenol	1	–
COD	500	1000
SDT	4 000	60000

3.7. Destino actual das cinzas em Portugal

Actualmente, grande parte das cinzas de biomassa produzidas em centrais termoeléctricas ou de cogeração em Portugal são depositadas em aterro ou recicladas na agricultura, a maioria das vezes sem qualquer tipo de controlo. Tendo em conta o aumento de produção de cinzas esperado num futuro próximo, é urgente criar um sistema sustentável de gestão, permitindo fechar o ciclo de materiais, devolvendo aos solos os nutrientes removidos durante a extracção da biomassa.

Não são conhecidas as quantidades de cinzas depositadas em aterro ou valorizadas em Portugal. Sabe-se que as centrais pertencentes à Indústria Papeleira têm por prática misturar as cinzas de biomassa com as lamas do processo produtivo, utilizando a mistura na agricultura e na compostagem. Sabe-se também que algumas centrais enviam as cinzas de biomassa para incorporar na construção de estradas, apesar da falta de estudos realizados nesta área em Portugal.

3.8. Práticas noutros países

A utilização de cinzas de biomassa faz parte da produção sustentável de energia, podendo a deposição das cinzas em aterro ser encarada como um desperdício de nutrientes. A busca por soluções de gestão de cinzas deve permitir tratar diferentes tipos de cinzas, com diferentes características, acarretando vantagens económicas relativamente à deposição em aterro.

A utilização de cinzas de biomassa nos solos é prática corrente nalguns países. A Suécia, a Finlândia, a Áustria e a Dinamarca são alguns exemplos de países que criaram legislação própria para a reciclagem de cinzas de biomassa nos solos. Na Suécia é utilizada uma mistura de cinzas de fundo e cinzas volantes do ciclone, sendo exigida uma estabilização antes da aplicação nas florestas. A legislação sueca estabelece limites máximos de metais pesados nas cinzas, mas exige também a presença de quantidades mínimas de nutrientes. Na Suécia a reciclagem das cinzas é encarada principalmente como uma medida ambiental, com o objectivo de compensar a remoção de nutrientes, contrariando a acidificação (Samuelsson, 2002; Emilson e Bergström, 2006). Já na Finlândia o principal objectivo da tem sido a aplicação para aumentar a produtividade dos solos. Na Finlândia é permitida a reciclagem somente das cinzas de fundo, sendo considerada a distinção entre as cinzas destinada à agricultura e as destinadas às florestas. Na Áustria só é permitida a utilização de cinzas de fundo de madeira não tratada, numa quantidade máxima de 2% cinzas (Haglund & Expert group, 2008).

Foram já publicados alguns estudos sobre a estabilização das cinzas de biomassa e posterior reciclagem nos solos, salientando: Steenari e Lindqvist (1997), Demeyer *et al.* (2001), Samuelsson (2002), Emilson e Bergström (2006), Górecka *et al.* (2006), Haglund & Expert group, (2008) e Pandey *et al.* (2009).

Devido ao elevado teor de contaminantes, as cinzas volantes do filtro não devem ser devolvidas ao ambiente, devendo por isso ser depositadas em aterro ou tratadas como um resíduo industrial. A possibilidade de gestão destas cinzas inclui a sua incorporação em materiais de construção, agregados leves, argamassas e betões (Azevedo, 2002; Wang *et al.*, 2008a), tal como realizado com as cinzas volantes de carvão, cinzas de incineração de resíduos sólidos urbanos (Quina, 2005) e cinzas de resíduos hospitalares (Genazzini *et al.*, 2005).

A utilização das cinzas de biomassa como material de construção ou como inerte no fabrico de materiais de construção pode ser entendida como uma forma sustentável de utilização, uma vez que o uso de cinzas evita o consumo de fontes não renováveis. As cinzas de fundo do leito fluidizado são as de mais fácil utilização como material de construção, uma vez que são constituídas por uma grande percentagem

de areias, podendo substituir outros tipos de areias na construção de estradas ou terraplanagem (Pels *et al.*, 2005).

As cinzas de biomassa foram também já utilizadas com sucesso no controlo da poluição, no controlo quer de odores, quer do pH, em resíduos perigosos e não perigosos. Foram também já adicionadas a composto para controlar os cheiros ou a cor, tendo vindo a revelar-se bastante eficaz na captura de diversos contaminantes na água (Siddique, 2008). Recentemente foi investigada a aplicação das cinzas volantes no fabrico de placas de gesso para as paredes interiores. A incorporação revelou resultados bastante satisfatórios, com potencial para comercialização na construção de paredes resistentes ao fogo (Leiva *et al.*, 2007).

Capítulo 4

Caso de estudo – Cinzas de combustão de biomassa

PARTE I – Caracterização das cinzas

4.1. Introdução

A caracterização das cinzas produzidas nas centrais termoelétricas e de cogeração em Portugal é fundamental para a sua adequada gestão. As cinzas devem ser valorizadas ou, se tal não for possível, eliminadas, segundo as suas propriedades e características. Caso a valorização não seja possível, a caracterização das cinzas permite a sua classificação como resíduo inerte, não inerte ou perigoso, permitindo assim uma deposição correcta no aterro correspondente.

Foram recolhidas e caracterizadas amostras de cinzas volantes e de fundo de uma instalação de cogeração de uma indústria de produção de pasta e papel existente em Portugal. Foram recolhidas amostras provenientes de duas tecnologias diferentes: amostras de um sistema de combustão em grelha e de um sistema de combustão em leito fluidizado. O sistema de combustão em grelha, usado nos últimos anos, foi desactivado em meados de 2009, ficando a funcionar somente o leito fluidizado, que esteve em fase de testes e optimização nos primeiros meses de 2009, tendo entrado em funcionamento em Maio desse ano.

4.2. Condições de operação e recolha de amostras

No sistema de combustão em grelha, a biomassa é queimada numa grelha vibratória arrefecida com água, com uma potência nominal instalada de 30 MVA, correspondente a uma potência térmica de 90 MWt. Os gases resultantes passam por precipitadores electrostáticos para remoção de poeiras antes de serem lançados na chaminé. A caldeira é alimentada principalmente com casca de eucalipto proveniente de produção interna mas também com biomassa florestal residual proveniente de fornecedores externos. Em situações de arranque, paragens, falta de material lenhoso ou perturbações processuais são usados como combustíveis adicionais o gás natural e o fuelóleo com baixo teor de enxofre.

Na altura da recolha das amostras do sistema de combustão em grelha, as temperaturas típicas da fornalha rondavam os 850 °C, sendo queimada uma mistura triturada de casca de eucalipto e de biomassa florestal residual, com um consumo de cerca de 30 t/h de biomassa húmida. Os gases de exaustão encontravam-se a uma temperatura de 158 °C, com um teor em O₂ de 6,5% (%v, gás seco) e em CO de 100 ppm (v/v, gás seco). O teor em CO₂ não estava a medido em contínuo, tendo sido analisado seis dias após a recolha da amostra, apresentando uma concentração de 15% (%v, gás seco).

Foram recolhidas três amostras distintas neste sistema de combustão:

- amostra de cinzas volantes, codificadas de CV_G, recolhidas no precipitador electrostático;
- amostra de cinzas volantes da fase em que estava a ser usado gás natural como combustível adicional, codificadas de CVa_G, recolhidas no precipitador electrostático;
- amostra de cinzas de fundo, codificadas de CF_G, recolhidas na caldeira de combustão;

As amostras de cinzas volantes foram recolhidas e armazenadas no laboratório em sacos fechados. As cinzas de fundo apresentavam um elevado teor de humidade, uma vez que são arrefecidas com água quando saem da grelha. De forma a estabilizar a humidade, foram espalhadas em tabuleiros e deixadas a secar ao ar, tendo sido posteriormente guardadas num saco fechado, do mesmo modo que as cinzas volantes.

Relativamente ao sistema de combustão em leito fluidizado borbulhante, com uma potência instalada de 30 MVA, à qual corresponde uma potência térmica de 95 MW_t, apresenta um consumo máximo de biomassa de 380 mil t/ano, com uma capacidade anual de produção de energia de 200 GWh. Após a combustão e a recuperação do calor resultante para a produção de vapor de alta pressão, os gases de exaustão passam por electrofiltros de elevada eficiência antes da respectiva descarga para a atmosfera por uma chaminé com 80 m de altura. O combustível principal da caldeira é a casca de eucalipto proveniente de produção interna (cerca de 70%), sendo o restante biomassa florestal residual proveniente de fornecedores externos. Em situações transitórias de paragem e arranque é utilizado o gás natural como combustível adicional.

Aquando a recolha das amostras, a fornalha encontrava-se a uma temperatura de 850 °C, com um consumo médio de 30 t/h de biomassa húmida, principalmente casca de eucalipto mas também outros tipos de biomassa. Não foi possível saber especificamente que tipo de biomassa estava a ser fornecido à caldeira, uma vez que a alimentação estava a ser realizada a partir do silo de alimentação. A temperatura dos gases de exaustão era de 166 °C, com um teor em O₂ de 6% (%v, gás seco) e um teor em CO de 50 ppm_v (gás seco). Os teores em CO₂ e em HC_{totais} não são medidos em contínuo: o valor médio do teor em

CO₂ de duas análises laboratoriais realizadas nos dois meses anteriores à recolha foi de 15,4% (%v, gás seco), e o teor em HC_{totais} no mês anterior à recolha das amostras foi de 11,8 mg/Nm³ (gás seco).

Foram recolhidas duas amostras do sistema de combustão em leito fluidizado:

- amostra de cinzas volantes, codificadas de CV_L, recolhidas no electrofiltro;
- amostra de cinzas de fundo, codificadas de CF_L, recolhidas no leito;

Apesar de as cinzas passarem por uma etapa de arrefecimento com água antes da descarga, apresentavam-se ainda bastante quentes na altura da recolha. Foram recolhidas e armazenadas no laboratório em sacos que foram fechados após o arrefecimento das cinzas.

4.3. Parâmetros avaliados e técnicas utilizadas

Uma vez que foram recolhidas amostras compostas, com cerca de 25/30 kg cada, foi necessário proceder à recolha de sub-amostras para posterior caracterização em laboratório. Para assegurar que as sub-amostras são representativas da amostra composta inicial utilizou-se o método da quartilha, apresentado na Norma CEN/TS 14780:2005. Através deste método, o material previamente homogeneizado é deitado numa superfície limpa, de modo a que as partículas se disponham sob a forma de um cone. Com a ajuda de uma espátula, o cone é achatado até formar uma camada uniforme em espessura e diâmetro, sendo depois dividido em quatro partes iguais através de dois cortes diagonais e perpendiculares entre si. Retiram-se para a sub-amostra dois quartos opostos, rejeitando os outros dois, tal como ilustrado na Figura 14. Este processo é repetido até se reduzir a amostra ao peso desejado.

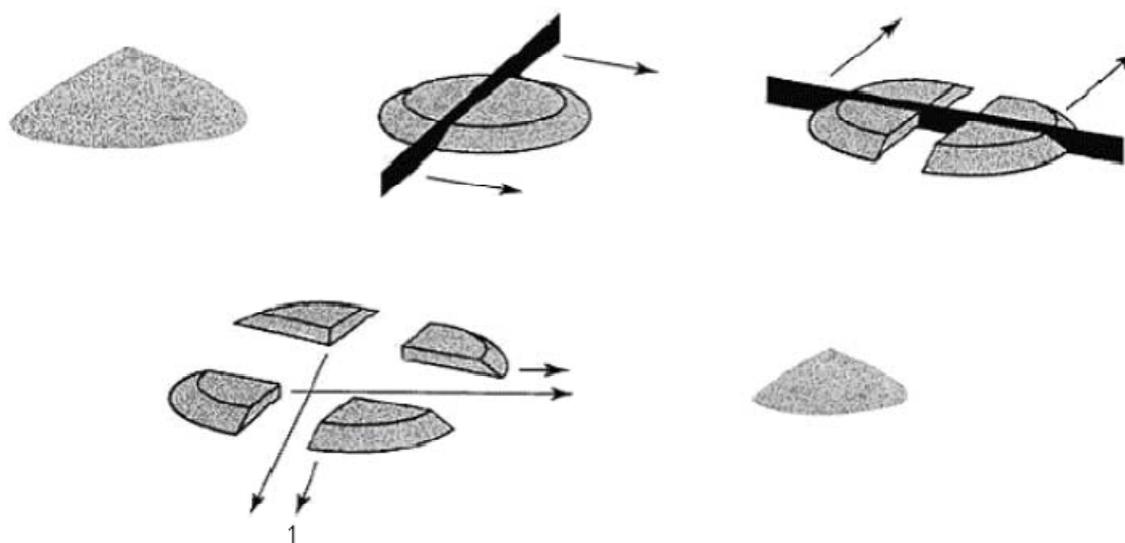


Figura 14 – Esquema ilustrativo do método da quartilha (CEN/TS 14780:2005).

As cinzas recolhidas foram caracterizadas do ponto de vista físico, químico, térmico e cristalográfico. O esquema apresentado na Figura 15 ilustra os parâmetros avaliados e as técnicas utilizadas na caracterização.

De seguida serão descritos os métodos utilizados na caracterização das cinzas.

4.3.1. Caracterização física

O conhecimento das características físicas das cinzas pode influenciar a selecção das opções de gestão de resíduos, nomeadamente no que diz respeito ao transporte (directamente relacionado com a densidade e a granulometria do material), ao tratamento e/ou à valorização dos resíduos. Permite uma primeira análise e em complementaridade com as propriedades químicas permite uma correcta caracterização dos materiais. As características físicas determinadas foram o teor de humidade, a granulometria, a área superficial específica, a densidade e a microestrutura das cinzas.

4.3.1.1. Determinação do teor de humidade

A determinação do teor de humidade foi realizada segundo a Norma CEN/TS 14774-3:2004. Esta norma indica a metodologia a seguir na determinação do peso seco a 105 °C: a amostra deve ser pesada antes e depois da secagem na estufa a 105 ± 2 °C (até massa constante). Uma vez que as cinzas são bastante higroscópicas, foi usado um exsiccador sem material exsicante (normalmente sílica) no arrefecimento das amostras. O teor de humidade da amostra é calculado a partir da diferença de massa, através da aplicação da equação 2:

$$W_{btq} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (\text{equação 7})$$

onde:

W – teor de humidade em base tal e qual, expresso em percentagem mássica;

m₁ – massa do cadinho vazio (g);

m₂ – massa do cadinho vazio + amostra antes da secagem (g);

m₃ – massa do cadinho vazio + amostra após secagem (g);

A determinação da humidade das cinzas está relacionada com a necessidade de apresentar os resultados da caracterização em base seca, permitindo assim a comparação entre as diferentes cinzas.

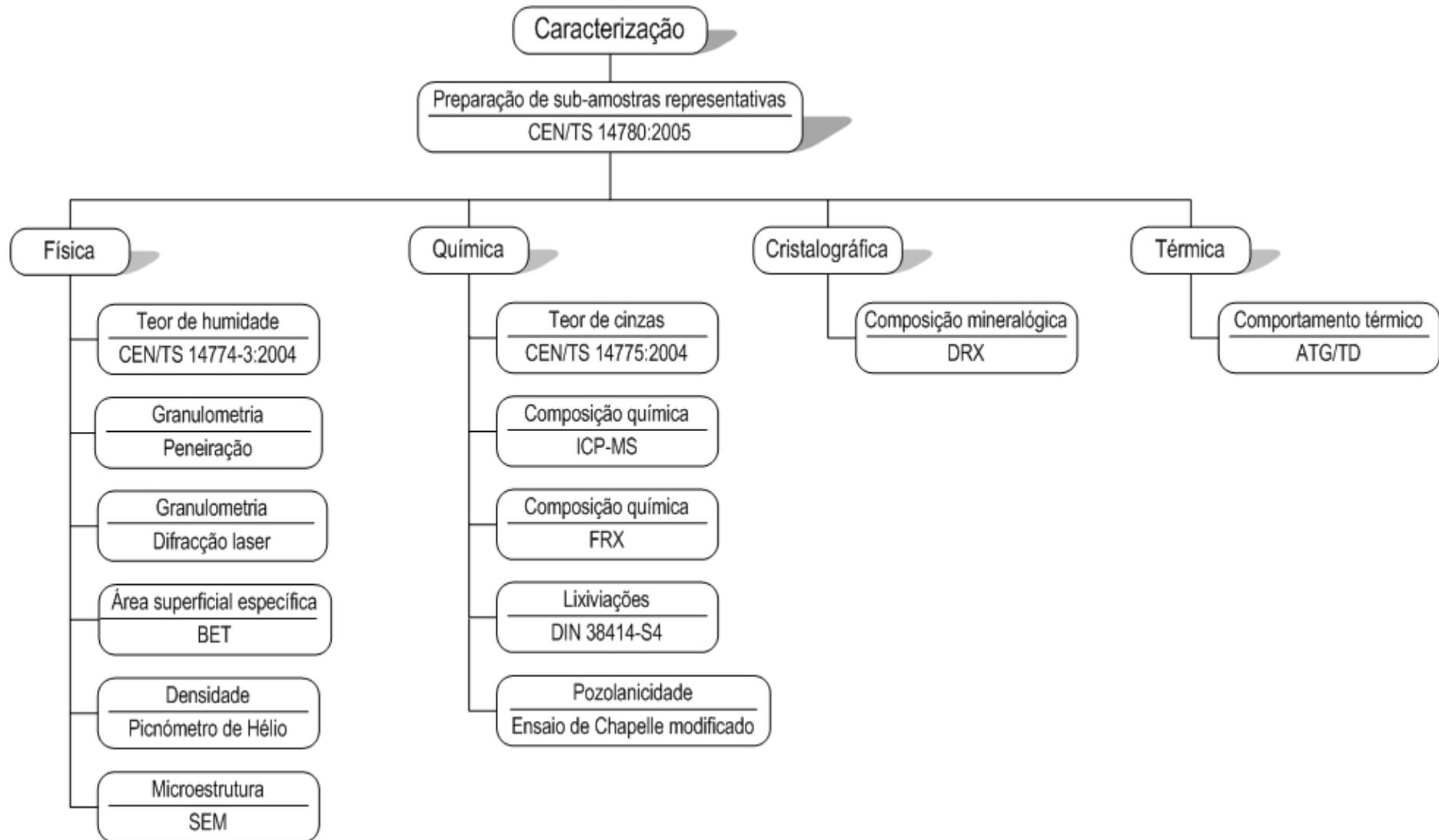


Figura 15 - Caracterização das cinzas: parâmetros avaliados e técnicas utilizadas.

4.3.1.2. Análise da granulometria

A análise granulométrica diz respeito à determinação das proporções relativas das diversas fracções da cinza, permitindo calcular as proporções passíveis das várias opções de tratamento ou valorização. A granulometria das partículas está relacionada com a área superficial específica: a um maior diâmetro das partículas corresponde uma menor área superficial. A análise do diâmetro das partículas é importante também no que diz respeito à nocividade das cinzas para o ser humano, uma vez que a inalação de partículas finas é uma das formas do resíduo causar danos ao ser humano.

Foram usados dois métodos distintos na análise da granulometria das partículas: a peneiração, que permitiu a divisão em cinco fracções distintas, e recorrendo à difracção laser. Ambos os métodos são normalmente usados na caracterização da granulometria de cinzas. A peneiração foi aplicada por Van Herck *et al.* (2000), Thipse *et al.* (2002), Borlini *et al.* (2005) e Quina (2005), e a difracção laser por Cordeiro *et al.* (2008), Umamaheswaran e Batra (2008), Cobo *et al.* (2009), Cordeiro *et al.* (2009a), Fedje *et al.* (2009), Rajamma *et al.* (2009) e Ribeiro *et al.* (2010).

Antes da análise granulométrica as amostras foram secas a 105 ± 2 °C durante 24 horas, de forma a remover o excesso de humidade, evitando a agregação das partículas finas e a fácil obturação dos peneiros com malha mais apertada.

Foi realizada a distribuição das partículas por peneiros com malhas de cinco dimensões diferentes, conforme o esquema apresentado na Figura 16. Para as cinzas volantes foram usadas amostras de 150 g, enquanto para as cinzas de fundo foram usadas amostras de 500 g. A peneiração foi manual e as quantidades retidas nos vários peneiros foram pesadas, tendo sido calculada a fracção correspondente a cada dimensão.

A fracção correspondente a partículas com diâmetro inferior a 1 mm foi analisada mediante o princípio da difracção laser, através do equipamento *Coulter LS230 Particle Size Analyzer*, que permite avaliar partículas no intervalo entre 0,04 e 2000 μm . A análise foi realizada no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

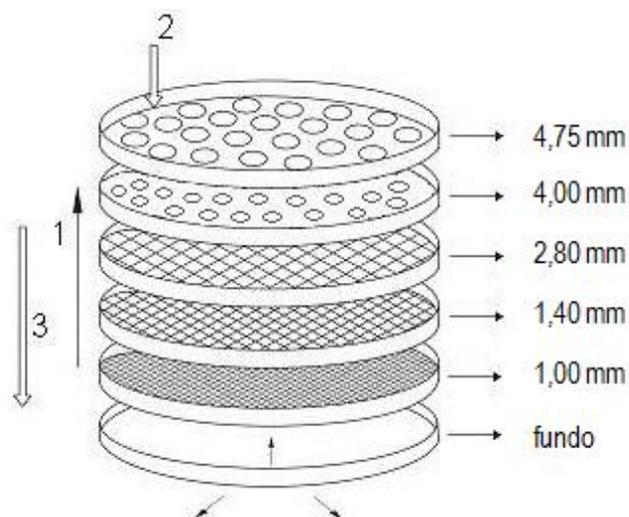


Figura 16 - Esquema e ordem dos peneiros usados: 1 – diâmetro das aberturas dos peneiros; 2- adição de material; 3 – Sentido do material (Adaptado de CEN/TS 15149-2:2006).

4.3.1.3. Determinação da área superficial específica

A área superficial específica é definida como a área de uma partícula sólida por unidade de massa, expressa em m^2/g . É um parâmetro importante na caracterização do material, uma vez que é na área da superfície das partículas que ocorrem as reacções químicas responsáveis pelos fenómenos de difusão e resistência à transferência de massa. Assim, quanto maior a área superficial disponível nas partículas, maiores serão os fenómenos de adsorção.

Para a determinação da área superficial específica recorreu-se ao método BET (Brunauer, Emmett e Teller). Este modelo, proposto em 1938, determina o volume de azoto adsorvido à superfície da partícula a partir de isotermas de adsorção. Alguns exemplos da aplicação do método BET são: Ferro (2003), Ribeiro *et al.* (2007), Batra *et al.* (2008), Cobo *et al.* (2009), Cordeiro *et al.* (2009), Fedje *et al.* (2009), Rajamma *et al.* (2009) e Kwong e Chao (2010). A análise foi realizada no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, em partículas com dimensões inferiores a 1 mm, no equipamento *Gemini II – 2370 surface area analyser*, da marca *Micromeritics*. A amostra foi sujeita a 12 horas de desgaseificação a 200 °C, tendo sido analisados 7 pontos, com um tempo de equilíbrio de 5 segundos.

4.3.1.4. Determinação da densidade

A densidade, ou massa volúmica, de um material corresponde à massa por unidade de volume. Podem distinguir-se diferentes densidades: a densidade real, que representa a massa pelo volume da parte sólida das partículas, e a densidade aparente que representa a massa por volume das partículas, sendo neste caso incluído o volume dos vazios.

A densidade das cinzas foi determinada com recurso ao picnómetro de hélio *QuantaChrome*, sendo neste caso determinada a densidade real, método também usado por Ferro (2003), Quina (2005), Ribeiro *et al.* (2007), Cordeiro *et al.* (2009) e Rajamma *et al.* (2009). A análise foi realizada no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro. Através da variação de pressão de um gás numa câmara de volume conhecido, o picnómetro de gás determina o volume real de um sólido, mesmo que poroso. Normalmente o gás utilizado é o hélio, não só por ser inerte mas também devido às pequenas dimensões dos seus átomos, que penetram facilmente nos poros da amostra, permitindo assim um maior rigor na determinação do volume do sólido.

O picnómetro de hélio é constituído por duas câmaras de volume conhecido: a câmara onde se coloca a amostra a analisar e a câmara de expansão, unidas por uma válvula (válvula de expansão). Depois de levado todo o sistema à pressão atmosférica, fecha-se a válvula de expansão e pressuriza-se a câmara com a amostra até uma pressão P_1 . Abre-se então a válvula de expansão, verificando-se uma diminuição de pressão para P_2 (Moura e Figueiredo, 2002). O volume ocupado pela amostra é calculado aplicando a equação 8:

$$V_A = V_C - V_R \times \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right) - 1 \right] \quad (\text{equação 8})$$

onde:

V_A – volume ocupado pela amostra, em cm^3 ;

V_C – volume da câmara de amostra (cm^3);

V_R – volume da câmara de expansão (cm^3);

P_1 – pressão inicial (kPa);

P_2 – pressão final (kPa);

Uma vez que a amostra a analisar foi pesada antes de colocada na câmara, é então possível calcular a densidade da amostra através da equação 9:

$$\rho_A = \frac{m_A}{V_A} \quad (\text{equação 9})$$

onde:

ρ_A – densidade real da amostra (g/cm³);

m_A – massa da amostra a analisar (g);

4.3.1.5. Análise da microestrutura

A microestrutura das cinzas foi analisada com recurso à microscopia electrónica de varrimento, normalmente denominada pela sua abreviatura em inglês SEM – *Scanning Electron Microscopy*. O microscópio electrónico de varrimento usa como fonte de energia um fluxo de electrões, permitindo observar nitidamente materiais heterogéneos, orgânicos e inorgânicos, numa escala de micrómetros (μm) ou até mesmo nanómetros (nm). O feixe de electrões, ao colidir com a superfície das partículas previamente metalizadas, liberta electrões secundários a partir dos quais se obtém a imagem.

A grande vantagem da SEM é a capacidade de obtenção de imagens tridimensionais, o que leva esta técnica a ser bastante aplicada na análise da microestrutura dos materiais. Alguns exemplos são a análise de cinzas de biomassa por Olanders e Steenari (1995), Batra *et al.* (2008), Umamaheswaran e Batra (2008), Bakisgan *et al.* (2009) e Cordeiro *et al.* (2009), a caracterização de aglomerados formados durante a combustão por Scala e Chirone (2008) e a caracterização de cinzas volantes para posterior incorporação em cimentos por Wang *et al.* (2008b) e Rajamma *et al.* (2009). A análise da microestrutura foi realizada no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, com recurso ao microscópio *Hitachi, modelo S2300*.

4.3.2. Caracterização química

A avaliação dos parâmetros químicos do material é uma das fases mais importantes na sua caracterização. Ao conhecer a composição das cinzas e dos eluatos obtidos por lixiviação, complementadas com as características físicas, térmicas e cristalográficas, é possível uma correcta classificação do material, permitindo assim a escolha de opções de gestão adequadas. Uma correcta classificação do material possibilita a previsão do comportamento das cinzas nas diversas opções de valorização ou eliminação: no caso da reciclagem das cinzas nas florestas, a sua composição pode levar a mudanças significativas nas propriedades do solo, nomeadamente nos níveis de pH, na disponibilidade dos nutrientes às plantas ou na

capacidade de agregação das partículas do solo; na incorporação em materiais permite a comparação com as características desse material; e no caso da deposição em aterro permite avaliar se os resíduos satisfazem os critérios de admissão do aterro respectivo.

As características químicas analisadas foram o teor de cinzas, a composição química, a pozolanicidade das cinzas e as propriedades dos eluatos.

4.3.2.1. Determinação do teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas foi realizada segundo a Norma CEN/TS 14775:2005. Esta análise permite o cálculo do teor de cinzas, através do qual é possível determinar o teor em matéria orgânica, ou os não queimados. Permite também inferir sobre a eficiência da combustão através da avaliação da quantidade de material não queimado existente nas cinzas volantes. Estas cinzas são normalmente compostas por partículas inorgânicas (não combustíveis) e orgânicas (combustíveis). Caso a combustão fosse 100% eficiente, todo o material orgânico seria convertido em CO₂ e H₂O, não existindo matéria combustível nas cinzas volantes (Bushnell *et al.*, 1989).

Para esta determinação devem usar-se amostras com dimensões inferiores a 1 mm, de forma a garantir a sua queima completa. Assim, as amostras foram previamente moídas, primeiro num moinho de martelos e depois num moinho de lâminas, e depois secas na estufa e pesadas. Foram então colocadas na mufla e queimadas segundo um ciclo específico de aquecimento até aos 550 °C: um aumento uniforme durante 50 min até aos 250 °C (taxa de aquecimento de 5 °C/min), temperatura mantida durante 60 min, permitindo a volatilização das amostras antes da ignição; seguiu-se então um novo período de aquecimento até aos 550 ± 10 °C durante 60 min, tendo permanecido a esta temperatura durante cerca de 4 horas. As amostras foram então retiradas da mufla e pesadas após arrefecimento até massa constante. Tal como na determinação do teor de humidade, também no cálculo do teor de cinzas foi usado um exsicador sem material exsicante no arrefecimento das amostras. Sempre que se desconfiou que as amostras não foram totalmente queimadas foram reintroduzidas na mufla, em períodos de 30 minutos, até confirmação da total combustão.

O teor de cinzas da amostra é determinado através da equação 10:

$$Z_{bs} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (\text{equação 10})$$

onde:

Z_{bs} – teor de cinzas em base seca, expresso em percentagem mássica;

m_1 – massa do cadinho vazio (g);

m_2 – massa do cadinho vazio + amostra (g);

m_3 – massa do cadinho vazio + cinzas (g);

Durante a combustão a 550 °C, a matéria orgânica é eliminada, restando a matéria mineral – as cinzas. Sabendo o teor de cinzas, é possível saber o teor de não queimados, ou o teor de carbono orgânico, uma vez que a matéria orgânica eliminada durante a combustão é principalmente carbono. O teor de carbono em base seca (C_{bs}) é calculado através da equação 11.

$$C_{bs} = 100 - Z_{bs} \quad (\text{equação 11})$$

4.3.2.2. Análise da composição química elementar

A determinação da composição elementar total das cinzas pode ser realizada com recurso a duas metodologias distintas: através de métodos destrutivos, em que a matriz do material a analisar é desintegrada através de digestão húmida, ou recorrendo a métodos não destrutivos, em que a matriz permanece intacta (Quina, 2005). Ambas as metodologias são aplicadas em biomassa e nas cinzas de combustão: métodos destrutivos por Obernberger *et al.* (1997), Steenari e Lindqvist (1997), Lachas *et al.* (2000), Forteza *et al.* (2004), Richaud *et al.* (2004), Górecka *et al.* (2006), Bakisgan *et al.* (2009), Fedje *et al.* (2009), Gogebakan e Selçuk (2009), Gómez-Barea *et al.* (2009) e Naik *et al.* (2010); métodos não destrutivos por Ferro (2003), Borlini *et al.* (2005), Vamvuka *et al.* (2005), Thy *et al.* (2006), Ribeiro *et al.* (2007), Umamaheswaran e Batra (2008), Cordeiro *et al.* (2009) e Rajamma *et al.* (2009). Na Tabela 28 são apresentados os métodos e as técnicas de análise possíveis para a determinação da composição elementar.

A análise da composição elementar das amostras foi realizada através dos dois métodos: pelo método destrutivo, aplicando a espectrometria de massa por ionização acoplada de plasma (ICP-MS) e pelo método não destrutivo com recurso à espectrometria de fluorescência de raio-X (FRX). Uma vez que para a análise elementar são necessárias partículas de pequenas dimensões, as cinzas foram previamente moídas com recurso a almofariz e pilão e passadas através de peneiros com aberturas de 1 mm. Optou-se por não recorrer ao uso de moinhos, uma vez que os moinhos disponíveis eram de metal e poderiam alterar as características das cinzas.

Tabela 28 – Métodos e técnicas de análise para determinação da composição elementar (Adaptado de Quina, 2005).

Métodos	Técnica de Análise	Elementos analisados
Destrutivos	– FAAS - Espectroscopia de Absorção atômica de chama (<i>Flame Atomic Absorption Spectroscopy</i>)	– Metais alcalinos e de transição
	– GFAAS - Espectroscopia de Absorção atômica de forno de grafite (<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy</i>)	– Sb, As, Be, Cr, Cd, Cu, Pb, Se
	– ICP – Ionização Acoplada de Plasma (<i>Inductively Coupled Plasma</i>)	– A maioria dos elementos
	– Gerador de Hidretos	– Hg, As, Se, Sb, Sn
Não destrutivos	– Espectrometria de Fluorescência de raio-X (FRX)	– Com número atômico superior a 11 (correspondente ao Na)
	– Decomposição térmica e amalgamação	– Hg
	– <i>Instrumental Neutron Activation</i>	– Mais de 35 em simultâneo

O ICP-MS é uma técnica bastante utilizada na análise multielementar, uma vez que permite, numa só varredura, avaliar qualitativamente quase todos os elementos da tabela periódica. Quantitativamente, a precisão e exactidão obtidas através desta técnica são comparáveis a outras técnicas analíticas monoelementares. A análise por ICP-MS foi realizada no Laboratório Central de Análises (LCA) da Universidade de Aveiro. Os elementos maioritários quantificados foram o alumínio (Al), cálcio (Ca), ferro (Fe), fósforo (P), magnésio (Mg), potássio (K), silício (Si) e sódio (Na), e os minoritários foram o arsénio (As), cádmio (Cd), crómio (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn). Para cada determinação foram realizadas 4 réplicas e uma análise ao material de referência (sedimento marine MESS-3). A digestão foi realizada tendo como base a Norma CEN/TS 15290:2006, com algumas adaptações ao método normalmente usado nesse laboratório: foram usadas amostras de 100 mg de material, digeridas em bombas de teflon com a adição de 4 ml de ácido nítrico HNO₃ a 65% (m/m) e 1 ml de ácido fluorídrico HF a 40% (m/m). Normalmente a neutralização do ácido fluorídrico com ácido bórico é realizada visto o ácido fluorídrico ser bastante abrasivo para os materiais. Contudo, a neutralização não foi necessária uma vez que o aparelho de ICP-MS permite a utilização do ácido fluorídrico. Após a digestão em microondas as amostras foram deitadas em frascos, tendo sido adicionada água ultrapura até perfazer o volume de 250 ml. Foram então analisadas com recurso ao aparelho *Thermo X Series*. A quantidade de silício foi calculada por diferença, uma vez que o silício reage rapidamente com o ácido fluorídrico, originando SiOF₆.

Na espectrometria de fluorescência raios-X, a amostra é irradiada por um feixe intrínseco de electrões, causando a emissão de fluorescência em certos elementos. A identificação dos raios de fluorescência permite identificar as espécies químicas que lhe deram origem e determinar a concentração desses compostos ou espécies (Quina, 2005). A análise por FRX foi realizada no CTCV – Centro Tecnológico da

Cerâmica e do Vidro, em Coimbra. Para além dos elementos maioritários quantificados por ICP-MS, foram também quantificados o manganês (Mn) e o titânio (Ti).

As concentrações elementares das cinzas são normalmente expressas em termos de óxidos, no seu estado mais elevado de oxidação (Livingston, 2007). Enquanto por FRX são obtidas as composições em termos de óxidos, por ICP-MS são obtidas as quantidades dos elementos na sua forma iónica. Na Norma CEN/TS 15290:2006 são indicados os factores de conversão para óxidos de cada elemento maioritário nas cinzas, apresentados na Tabela 29, sendo assim possível uma comparação entre os dois métodos.

Tabela 29 – Factores de conversão para óxidos dos elementos maioritários nas cinzas.

Conversão	Factor
Al → Al ₂ O ₃	1,89
Ca → CaO	1,40
Fe → Fe ₂ O ₃	1,43
P → P ₂ O ₅	2,29
Mg → MgO	1,66
K → K ₂ O	1,20
Si → SiO ₂	2,14
Na → Na ₂ O	1,35

4.3.2.3. Ensaio de lixiviação

A lixiviação das cinzas foi realizada aplicando a Norma Alemã DIN 38414-S4, com o objectivo de determinar quais os elementos solúveis em água sob as condições deste método. A identificação e quantificação destes elementos permitem inferir sobre os efeitos adversos e os riscos para os rios ou lagos que podem ocorrer caso os materiais sejam depositados de forma a permitir o contacto com água. Estudos sobre a lixiviação das cinzas por realizados por Forteza *et al.* (2004), Barbosa (2005), Quina (2005), Górecka *et al.* (2006), Gómez-Barea *et al.* (2009) e Ribeiro *et al.* (2010).

Segundo o Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 de Maio, para aceitação em aterro os resíduos devem cumprir os valores máximos de admissibilidade para vários parâmetros, tanto em termos de características do resíduo como do eluato obtido a partir de um ensaio de lixiviação segundo a aplicação da Norma DIN 38414-S4. Apesar de este Decreto-Lei ter sido revogado pelo Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de Agosto, encontrava-se ainda em vigor quando foram realizados os ensaios de lixiviação. Para além disso, o Decreto-Lei n.º

183/2009 não exige a aplicação de nenhum método específico, somente uma razão líquido/sólido L/S de 10 l/kg, a mesma que no método aplicado.

Para os ensaios de lixiviação foram usadas amostras com massa equivalente a 100 g secas, tendo por isso sido determinado o teor de humidade de cada amostra conforme o método apresentado no subcapítulo 4.3.2.1.. As amostras foram colocadas em gobelés de 2000 ml juntamente com 1 l de água destilada, tendo sido sujeitas a agitação durante 24h com recurso a agitadores mecânicos rotativos (evitando a redução do tamanho das partículas, por exemplo, devido a abrasão), como apresentado na Figura 17. Após este período as amostras foram filtradas em filtro de membrana de nitrato de celulose com porosidade 0,45 μm . Foi medido o volume de eluato obtido, o pH e a condutividade, com recurso respectivamente aos equipamentos *pH 211 Microprocessor pH Meter* e *EC 215 Conductivity Meter*, ambos da *Hanna Instruments*. As amostras foram sujeitas a uma segunda lixiviação, adicionando o mesmo volume de água destilada que se obteve por filtração, repetindo depois todo o processo. De forma a preservar os eluatos para posterior análise por ICP-MS, foram acidificados com a adição de aproximadamente 10 ml de ácido nítrico a 65% (*J.T.Baker*) por litro de amostra.

Durante as lixiviações das cinzas CF_L verificou-se a formação de vários cristais, que ficaram agarrados ao gobelé. Foi realizada uma solução contendo estes cristais, tendo-se adicionado água destilada até perfazer um volume de 150 ml. A quantificação dos elementos nos eluatos por ICP-MS foi realizada no LCA. Para além da análise do eluatos das duas lixiviações de cada cinza foi também analisado um ensaio branco (somente água destilada) e uma solução de cristais das CF_L , ambas submetidas ao mesmo método de preservação que as anteriores.



Figura 17 – Agitação das amostras com agitador mecânico. As amostras correspondem às cinzas CV_G , CF_G , CV_L e CF_G (da esquerda para a direita).

A partir das quantidades de cada elemento em cada eluato, do volume filtrado e da massa inicial da amostra lixiviada determina-se a proporção do elemento lixiviado na amostra inicial, segundo a equação 12.

$$\omega_{ES} = \frac{\beta \times V_E}{m_S} \quad (\text{equação 12})$$

onde:

ω_{ES} – proporção em massa do elemento lixiviado na amostra inicial – btq (mg/kg);

β – concentração mássica do elemento lixiviado no eluato (mg/l);

V_E – volume filtrado de eluato (l);

m_S – massa da amostra inicial (kg);

Uma vez que foram realizadas duas lixiviações para cada cinza, o ω_{ES} total é a soma dos ω_{ES} da cada lixiviação. A proporção em massa do elemento lixiviado foi em seguida calculada em base seca, aplicando a equação 13.

$$\omega_{ET} = \frac{\omega_{ES} \times f}{\omega_T} \quad (\text{equação 13})$$

onde:

ω_{ET} – proporção em massa do elemento lixiviado na amostra – bs (mg/kg);

ω_T – resíduo seco da amostra (%);

f – factor de conversão ($f = 100\%$);

A razão entre a quantidade lixiviada de cada elemento e a quantidade no resíduo seco da amostra é calculado segundo a equação 14.

$$\omega_R = \frac{\omega_{ET} \times f}{\omega_{GT}} \quad (\text{equação 14})$$

onde:

ω_R – proporção em massa do elemento lixiviado em relação à amostra – bs (%);

ω_{GT} – massa do elemento na amostra – bs (mg/kg);

f – factor de conversão ($f = 100\%$);

4.3.2.4. Ensaios de pozolanicidade

As pozolanas são materiais constituídos essencialmente por sílica e alumina que, apesar de não apresentarem isoladamente propriedades aglomerantes ou hidráulicas, na presença de água à temperatura ambiente reagem com o hidróxido de cálcio originando compostos de elevada estabilidade e com

propriedades aglomerantes. Durante a hidratação do cimento Portland forma-se hidróxido de cálcio em grandes quantidades, sendo indesejável a presença deste composto livre uma vez que pode levar a reacções expansivas com o inerte (Coutinho, 1997). Assim, o seu consumo pelas pozolanas é benéfico para a resistência mecânica e durabilidade de argamassas e betões (Cordeiro e Désir, 2010).

A pozolanicidade das cinzas foi realizada segundo o método simplificado de Chapelle, descrito por Raverdy *et al.* (1980), que avalia a actividade pozolânica através da capacidade do material fixar hidróxido de cálcio quando mantido em solução aquosa com óxido de cálcio. Este método foi aplicado na avaliação da actividade pozolânica em cinzas por Blanco *et al.* (2005), Antiohos *et al.* (2007), Adamiec *et al.* (2008), Cordeiro *et al.* (2008), Cordeiro *et al.* (2009a) e Cordeiro *et al.* (2009b). Uma vez que as CV_{aG} não foram usadas nos estudos de incorporação, a pozolanicidade destas cinzas não foi determinada.

O método de Chapelle consiste em manter sob agitação uma solução com 2,0 g de óxido de cálcio (CaO), 1,0 g de amostra e 250,00 ml de água desionizada a uma temperatura de 85 ± 5 °C durante 16 horas, segundo o esquema de montagem apresentado na Figura 18. A solução é arrefecida sob água corrente até à temperatura ambiente, sendo depois adicionados 250 ml de solução de sacarose previamente preparada (deitar 60 g de sacarose num balão volumétrico e perfazer o volume de 250 ml com água destilada). A solução é novamente agitada durante 15 minutos, sendo posteriormente filtrada. São então titulados 25,0 ml da solução com ácido clorídrico (HCl 0,1M), usando fenolftaleína como indicador. Foi realizado um ensaio branco (sem a adição de cinzas), procedendo-se da mesma forma que nos restantes ensaios. O ensaio branco é válido quando se verificar a condição

$$\frac{56}{2} \times V_1 < 1000$$

A quantidade de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) fixada pela pozolana é determinada de acordo com a seguinte equação:

$$Ca(OH)_2 = 2 \times \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times \frac{74}{56} \times 1000 \quad (\text{equação 15})$$

onde:

$Ca(OH)_2$ – quantidade de hidróxido de cálcio fixado pela pozolana (mg);

V_1 – volume de HCl gasto na titulação do ensaio branco (ml);

V_2 – volume de HCl gasto na titulação do ensaio com cinza (ml);

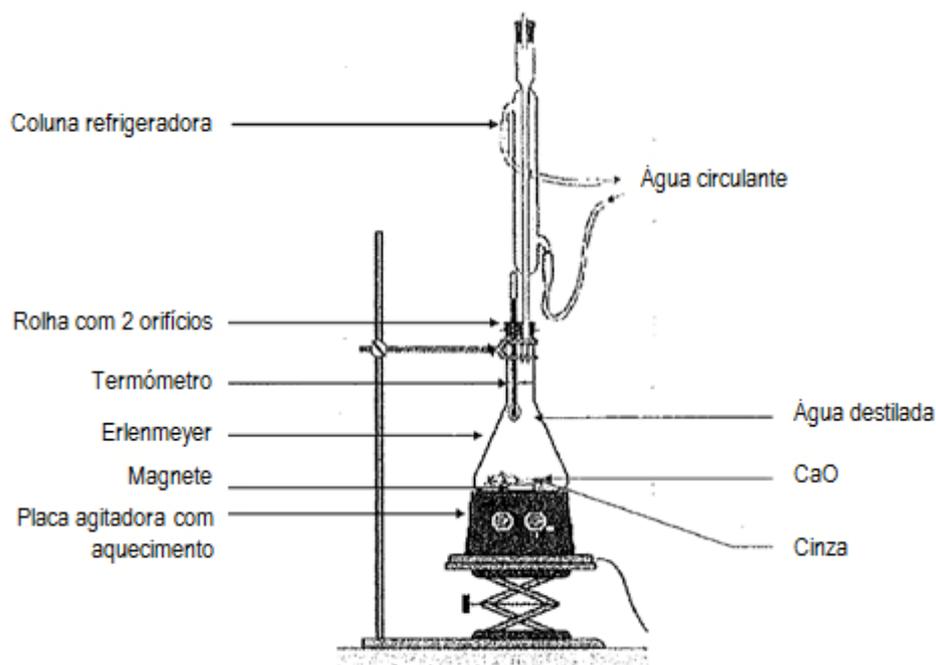


Figura 18 – Esquema de montagem do método simplificado de Chapelle (Adaptado de: Raverdy *et al.* (1980)).

4.3.3. Caracterização cristalográfica

A caracterização cristalográfica foi realizada com recurso à Difracção de Raios-X (DRX), permitindo a identificação das principais fases cristalinas das cinzas. A DRX tem como base o facto do comprimento de onda dos raios-X serem da mesma ordem de grandeza das distâncias interatómicas, sendo assim possível que as redes cristalinas dos minerais funcionem como redes de difracção. Fazendo incidir raios-X sobre uma amostra, resultam difracções específicas dos compostos cristalinos presentes (Quina, 2005).

Este método, recomendado por Livingston (2007), é bastante utilizado na caracterização de cinzas: Olanders e Steenari (1995), Steenari e Lindqvist (1997), Bethanis *et al.* (2002), Ferro (2003), Borlini *et al.* (2005), Liodakis *et al.* (2005), Vamvuka *et al.* (2005), Ribeiro *et al.* (2007), Umamaherwaran e Batra (2008), Cobo *et al.* (2009), Cordeiro *et al.* (2009), Fedje *et al.* (2009), Rajamma *et al.* (2009), Kwong e Chao (2010) e Naik *et al.* (2010). A análise foi realizada no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, com recurso ao difractómetro *Geigerflex* da *Rigaku*, com monocromador de grafite e filtro de níquel. Os ensaios foram realizados em modo contínuo a uma velocidade de 3°/min, entre 4° e 80° (2 θ), com radiação K α de cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

4.3.4. Caracterização térmica

O comportamento térmico das cinzas foi avaliado através de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (ATG/ATD). A termogravimetria é a técnica que mede as variações de massa da amostra em função da temperatura, quando esta é sujeita a um programa de aquecimento controlado. A análise térmica diferencial mede a variação de energia do sistema quando ocorrem mudanças de fase, durante o processo de aquecimento. A ATG/ATD foi aplicada em diversos estudos sobre cinzas, entre os quais Bethanis *et al.* (2002), Tsukuda *et al.* (2003), Borlini *et al.* (2005), Liodakis *et al.* (2005), Umamaheswaran e Batra (2008), Cordeiro *et al.* (2009), Gómez-Barea *et al.* (2009), Rajamma *et al.* (2009), Muthuraman *et al.* (2010) e Ribeiro *et al.* (2010).

A caracterização térmica das amostras foi realizada no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, no equipamento *TG/DSC, da SATARAM Labsys*, preparado para a análise simultânea ATG/ATD. Foi estudado o comportamento numa gama de temperaturas desde os 50 °C aos 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Obtém-se assim uma curva de decomposição térmica que fornece, no eixo das ordenadas à direita as perdas de massa percentuais e à esquerda o diferencial de energia, em função da temperatura, no eixo das abcissas.

PARTE II – Incorporação das cinzas em matérias cimentíceas

4.4. Introdução

A incorporação de cinzas de biomassa em matérias cimentíceas pode ser entendida como uma forma de utilização sustentável, uma vez que um material que é normalmente tratado como resíduo passa a ser usado como matéria-prima na indústria da construção. Para além da redução de custos associados à deposição das cinzas em aterro, a incorporação em betões tem também a vantagem de reduzir a quantidade de cimento, um dos componentes mais dispendiosos do betão.

A incorporação das cinzas foi realizada com o objectivo de avaliar a possibilidade de valorização material. As cinzas volantes foram incorporadas em substituição e em adição ao cimento, nas proporções de 10%, 20% e 30%, enquanto as cinzas de fundo foram incorporadas em substituição da areia, nas proporções de 20%, 30% e 50%. Estudou-se o comportamento da argamassa fresca (consistência, densidade e tempo de presa) e as propriedades dos provetes após 28 dias (densidade, resistências mecânicas, adsorção de água por capilaridade e por imersão). De seguida serão apresentadas as propriedades dos materiais utilizados na incorporação, assim como as metodologias empregues no estudo das várias composições, esquematizadas na Figura 19.

As cinzas volantes do sistema de combustão em grelha CVa_G não foram incluídas nos estudos de incorporação em matérias cimentíceas, uma vez que são cinzas produzidas esporadicamente: o gás natural só é usado como combustível adicional quando não a biomassa não é suficiente para atingir as condições de queima desejadas. Para além disso, e tal como em qualquer processo de combustão, as características das cinzas variam consoante o combustível utilizado, e neste caso a quantidade de gás natural queimado depende das necessidades, o que faz com que estas cinzas possam apresentar características bastante variáveis entre amostragens.

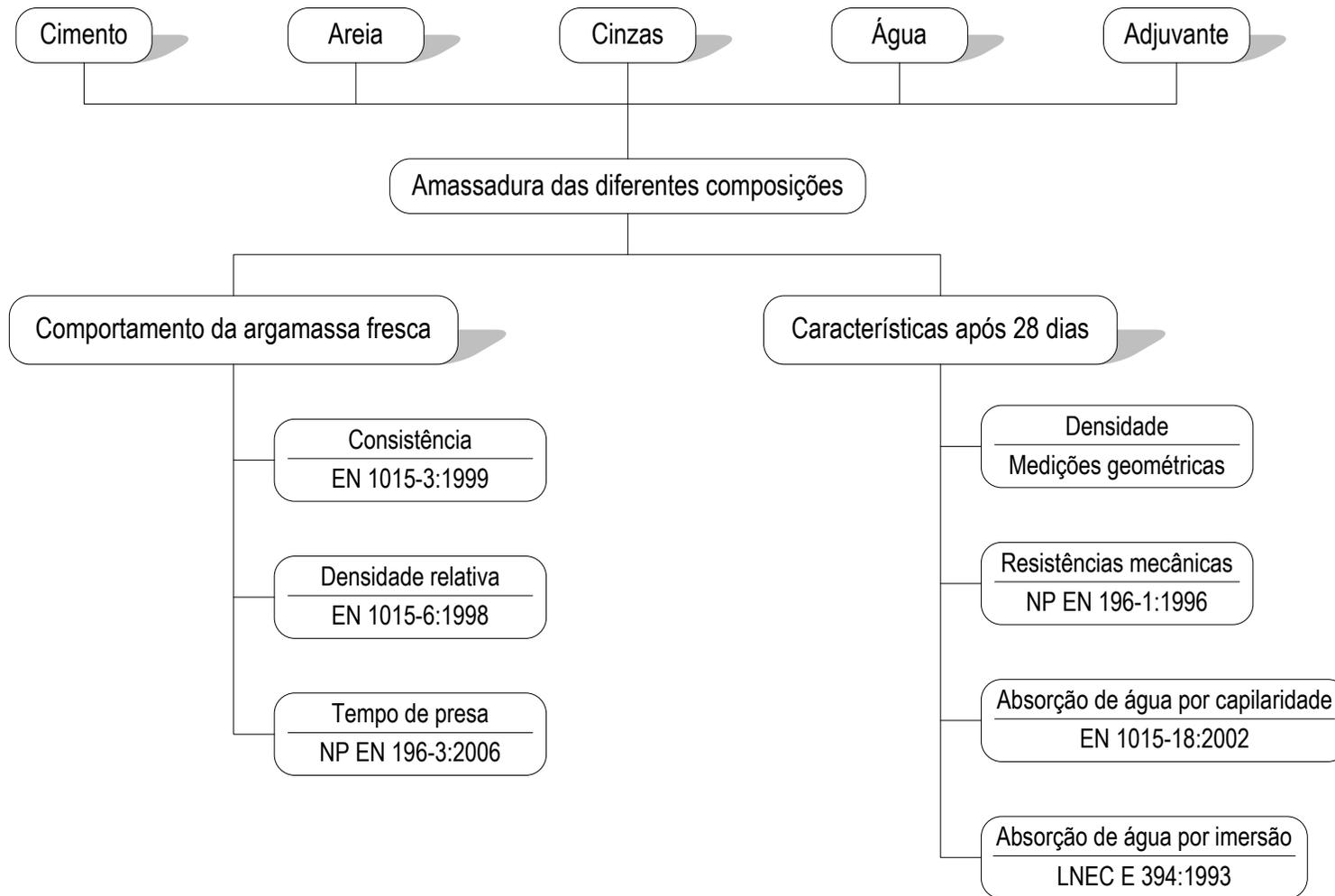


Figura 19 – Estudo das diferentes composições cimentícias: parâmetros avaliados e técnicas utilizadas.

4.5. Propriedades dos materiais

4.5.1. Cimento

No fabrico das matérias cimentíceas foi utilizado o cimento Portland CEM I 42,5R, certificado de acordo com a Norma NP EN 197-1:2001, produzido em Maio de 2007 no Centro de Produção de Alhandra da *Cimpor Indústrias de Cimentos, S.A.*. A escolha deste tipo de cimento deveu-se à necessidade de utilizar um cimento Portland não composto, constituído por 95 a 100 % de clínquer, permitindo assim avaliar devidamente o efeito da incorporação das cinzas. O cimento foi fornecido em sacos de 35 kg, tendo sido utilizado cimento de um só saco, de forma a evitar possíveis variações nas suas características.

Nas Tabelas 30 a 32 são apresentadas as características químicas, as propriedades físicas e as resistências mecânicas à compressão do cimento utilizado. Os dados apresentados foram fornecidos pelo fabricante e correspondem à média dos 10 ensaios realizados no mês de Maio de 2007, à excepção do teor de cloretos e do resíduo insolúvel, para os quais foi realizado somente um ensaio mensal. Na Tabela 33 são apresentados os componentes potenciais do cimento, calculados a partir das equações de Bogue (Coutinho, 1997).

Tabela 30 – Características químicas do cimento CEM I 42,5R.

Característica	Símbolo	Valor (%)
Perda ao Fogo	–	2,74 ± 0,14
Óxido de silício	(SiO ₂)	18,86 ± 0,22
Óxido de Alumínio	(Al ₂ O ₃)	5,57 ± 0,07
Óxido de Ferro	(Fe ₂ O ₃)	3,28 ± 0,05
Óxido de Cálcio Total	(CaO)	63,74 ± 0,32
Óxido de magnésio	(MgO)	1,48 ± 0,06
Teor de sulfatos	(SO ₃)	2,81 ± 0,13
Teor de Cloretos	Cl ⁻	0,02
Cal Livre	–	1,16 ± 0,33
Resíduo insolúvel	–	0,71

Tabela 31 – Propriedades físicas do cimento CEM I 42,5R.

Propriedade	Valor
Massa Volúmica (g/cm ³)	3,11 ± 0,01
Superfície Específica de Blaine (cm ² /g)	3270 ± 130
Granulometria 45 µm (%)	13,5 ± 1,8
Água de Pasta (%)	29,3 ± 0,3
Início de Presa (min)	158 ± 7
Fim de Presa (min)	210 ± 7
Expansibilidade (mm)	0,8 ± 0,4

Tabela 32 – Resistências mecânicas à compressão do CEM I 42,5R.

Tempo	Valor (Mpa)
2 dias	28,2 ± 1,3
7 dias	43,1 ± 2,2
28 dias	53,4 ± 1,6

Tabela 33 – Componentes potenciais do cimento.

Composição	Símbolo	Valor (%)
Silicato tricálcico (3CaO.SiO ₂)	C ₃ S	66,63
Silicato bicálcico (2CaO.SiO ₂)	C ₂ S	2,12
Aluminato tricálcico (3 CaO.Al ₂ O ₃)	C ₃ A	9,22
Aluminoferrato tetracálcico (4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃)	C ₄ AF	9,97

4.5.2. Agregados

O agregado utilizado no fabrico dos betões foi areia siliciosa, proveniente do Vale de Ílhavo, no distrito de Aveiro. A areia foi previamente seca a uma temperatura de 60 °C durante 24 horas e peneirada através de um peneiro de malha 2,36 mm. Foi analisada a distribuição granulométrica da areia, apresentada na Tabela 34. A área superficial específica da areia foi estudada através do método BET, apresentando um valor de 2,725 m²/g, e a densidade real foi analisada com recurso ao picnómetro de hélio, apresentando um valor de 2,520 g/cm³. O valor de densidade apresentado é referente ao valor médio de três determinações, apresentando-se os resultados de cada determinação na Tabela 56 do Anexo II.

Tabela 34 – Distribuição granulométrica da areia.

Abertura da malha (mm)	Resíduo no peneiro		Retidos acumulados (%)	Passados acumulados (%)
	(g)	(%)		
2,38	4,90	1,64	1,64	98,36
1,19	21,60	7,22	8,85	91,15
0,595	69,50	23,22	32,07	67,93
0,297	154,00	51,45	83,53	16,47
0,149	46,10	15,40	98,93	1,07
0,075	2,10	0,70	99,63	0,37
< 0,075	1,10	0,37	100,00	0,00
TOTAL	299,30	100,00	–	–

4.5.3. Água de amassadura

A água utilizada nas diversas amassaduras foi proveniente da rede pública de abastecimento de Aveiro. De acordo com a especificação do LNEC E 372:1993, qualquer água pode ser utilizada na amassadura desde que não apresente odor ou sabor, bastando assim ser uma água potável. Assim, não se realizou qualquer tipo de análise à água.

4.5.4. Adjuvante

Um adjuvante é a substância adicionada durante a amassadura aos componentes normais das argamassas e betões, em quantidades inferiores a 5 % da massa do cimento, com o fim de modificar determinadas propriedades desses materiais, quer no estado fluido, quer no estado sólido, quer ainda no momento da passagem de um estado ao outro (Coutinho, 1997).

O adjuvante utilizado na composição do betão foi o *Sikament 300 Plus*, fabricado pela *Sika Portugal – Produtos de Construção e Indústria, S.A.*. Este produto, uma mistura de polímeros orgânicos e aditivos, é um adjuvante superplastificante/ forte redutor de água/ retardador de presa para betão, de acordo com a Norma NP 934-2:2003. Contudo, em dosagens mais baixas, comporta-se como um plastificante/ redutor de água para betão.

As principais vantagens na aplicação do *Sikament 300 Plus* são o aumento das resistências mecânicas relativamente aos plastificantes tradicionais, a optimização do teor de ligante da mistura, a redução da água de amassadura e uma relação desempenho/custo favorável. Na Tabela 35 são apresentadas as principais propriedades do produto e as dosagens recomendadas, cedidas pelo fabricante. No estudo das diferentes composições o adjuvante foi usado em dosagem inferiores a 0,5% do peso do ligante, tendo funcionado como plastificante/ redutor de água. Optou-se por dosagens baixas, uma vez que o objectivo do adjuvante era manter a razão água/ligante nas diversas incorporações.

Tabela 35 – Propriedades do *Sikament 300 Plus* e dosagens recomendadas.

Propriedade	Valor
Aspecto / cor	Líquido castanho escuro
Massa volúmica (23 ± 2 °C)	1,22 ± 0,02 kg/dm ³
pH (23 ± 2 °C)	9,7 ± 1,0
Teor de sólidos	43,5 ± 2,0 %
Teor em iões cloreto	< 0,1%
Teor de álcalis	≤ 11,0 Na ₂ O eq.
Dosagem	<p>Dosagem corrente (como plastificante/ redutor de água): Usar 0,5% a 0,9% sobre o peso do cimento</p> <p>Dosagem máxima (como superplastificante/ forte redutor de água/retardador da presa): Usar 0,9% a 1,4% sobre o peso do cimento</p>

4.6. Estudo das composições utilizadas

Foram preparadas diferentes composições de argamassas através da substituição ou da adição de cinzas de biomassa nas pastas cimentíceas. A codificação das amostras foi realizada de forma a tornar mais fácil a identificação das diferentes composições na análise posterior. A nomenclatura foi realizada tendo em conta os seguintes parâmetros:

- tipo de incorporação: “S” para substituição e “A” para adição;
- material relativamente ao qual é realizada a incorporação: “C” para cimento e “A” para areia;
- origem das cinza: “V_G” para volantes da grelha, “V_L” para volantes do leito, “F_G” para cinzas de fundo da grelha e “F_L” para cinzas de fundo do leito;
- percentagem de incorporação;

A proporção agregante:ligante utilizada em todas as composições foi de 3:1. Foi realizada uma composição sem qualquer tipo de incorporação, denominada de “branco”, com uma razão água/cimento (A/C) de 0,55 e adicionando uma quantidade de plastificante de 0,3% da massa de cimento.

As cinzas volantes foram aplicadas em substituição do cimento nas proporções de 10%, 20% e 30%. Antes da incorporação foram secas na estufa à temperatura de 60 °C durante 24 horas e peneiradas através de uma malha de 75 µm. A razão água/ligante (A/L) utilizada foi de 0,55, equivalente a 220 g de água, adicionando 0,3% da massa de ligante de plastificante, correspondente a 1,2 ml. Na Tabela 36 são apresentadas as quantidades de areia, cimento e cinzas utilizadas em cada composição.

Tabela 36 – Quantidades utilizadas em cada mistura na incorporação de cinzas por substituição do cimento.

Amostra	Areia (g)	Cimento (g)	Cinzas (g)
Branco – 0%	1200	400	0
S.C.V _G – 10%	1200	360	40
S.C.V _G – 20%	1200	320	80
S.C.V _G – 30%	1200	280	120
S.C.V _L – 10%	1200	360	40
S.C.V _L – 20%	1200	320	80
S.C.V _L – 30%	1200	280	120

Foi também estudada a incorporação de cinzas volantes em adição ao cimento nas proporções de 10%, 20% e 30%. As cinzas foram previamente sujeitas a um processo de secagem durante 24 horas a 60 °C e peneiradas através de peneiros com abertura de 1 mm. Optou-se por manter a quantidade de água para avaliar o efeito da adição de cinzas na trabalhabilidade. Assim, em vez da adição de água tendo em conta a razão A/L foi usada a razão A/C de 0,55, correspondente a 220 ml de água, e 1,2 ml de plastificante. Na Tabela 37 são apresentadas as quantidades aplicadas em cada composição.

Tabela 37 - Quantidades utilizadas em cada mistura na incorporação de cinzas por adição ao cimento.

Amostra	Areia (g)	Cimento (g)	Cinzas (g)
A.C.V _G – 10%	1200	400	40
A.C.V _G – 20%	1200	400	80
A.C.V _G – 30%	1200	400	120
A.C.V _L – 10%	1200	400	40
A.C.V _L – 20%	1200	400	80
A.C.V _L – 30%	1200	400	120

As cinzas de fundo apresentam uma maior granulometria que as volantes e uma quantidade de inertes elevada, em grande parte devido à contaminação da biomassa por areias durante os processos de corte e rechega. Assim, foram aplicadas em substituição dos agregados e não do cimento, nas proporções de 20%, 30% e 50%. As cinzas foram submetidas ao mesmo procedimento de secagem que as anteriores (24 horas a 60 °C) e peneiradas através de uma malha de 1 mm. Tentou manter-se a quantidade de água e de plastificante que nas composições anteriores: 1,2 ml de plastificante e 220 g de água. Tal foi possível na incorporação de cinzas do leito mas nas cinzas da grelha foi necessária a aplicação de maiores quantidades: na substituição de 20% verificou-se alguma segregação e uma baixa trabalhabilidade, tendo-se aumentado a razão A/C para 0,75 (300 g de água); na substituição de 30% o aumento da razão A/C para 0,75 não foi suficiente para uma trabalhabilidade satisfatória, tendo-se aumentado a quantidade de plastificante para 1,7 ml, equivalente a 0,425% da massa de ligante; o aumento de plastificante, apesar de tornar o material trabalhável, provocou uma elevada segregação das partículas, como é possível observar na Figura 20. Assim, a substituição de 50% da areia por cinzas de fundo da grelha não foi realizada. Na Tabela 38 são apresentadas as quantidades utilizadas em cada incorporação.



Figura 20 – Aspecto visual da substituição de 30% de areia por cinzas de fundo da grelha.

Tabela 38 – Quantidades utilizadas em cada mistura na incorporação de cinzas por substituição das areias.

Amostra	Areia (g)	Cimento (g)	Cinzas (g)	A/C		Adjuvante	
				(%)	(g)	(% cimento)	(ml)
S.A.F _G – 20%	960	400	240	75	300	0,3	1,2
S.A.F _G – 30%	840	400	360	75	300	0,425	1,7
S.A.F _L – 20%	960	400	240	55	220	0,3	1,2
S.A.F _L – 30%	840	400	360	55	220	0,3	1,2
S.A.F _L – 50%	600	400	600	55	220	0,3	1,2

4.7. Amassadura

A amassadura de um betão tem como principal objectivo assegurar a perfeita homogeneidade da mistura, garantindo o envolvimento da superfície dos agregados por quantidades suficientes de pasta ligante. A eficácia da amassadura é condicionada pelo tipo de equipamento utilizado, assim como pelo tipo de materiais empregues (Azevedo, 2002).

As amassaduras foram realizadas com recurso a um misturador de laboratório, modelo *65-LS* da *Controls*, apresentado na Figura 21. De modo a garantir a reprodutibilidade das diferentes composições, procedeu-se da mesma forma para todas as amassaduras: pesou-se a areia, o cimento e a cinza e misturaram-se num saco fechado; juntou-se a água e o plastificante no misturador e adicionou-se a composição previamente pesada; fez-se uma primeira homogeneização com a ajuda de uma espátula e colocou-se o misturador em funcionamento a uma velocidade lenta (60 rpm); após 2 minutos parou-se o equipamento por 1 minuto, durante o qual a massa aderente ao recipiente fora da zona de mistura foi retirada com um raspador e reposta na mistura; voltou a ligar-se o equipamento durante 2 minutos a elevada rotação (120 rpm).



Figura 21 – Misturador de laboratório usado nas várias amassaduras.

4.8. Moldagem, dimensão e conservação dos provetes

A realização de provetes consistiu na moldagem em moldes de aço como aquele apresentado na Figura 22, que permitem a preparação simultânea de três provetes prismáticos com dimensões 40 mm x 40 mm x 160 mm. Colocou-se uma primeira camada de argamassa em cada compartimento do molde, ocupando cerca de

metade do volume, e estendeu-se uniformemente com uma espátula. Compactou-se a argamassa de cada compartimento com 10 pancadas com um prisma de madeira, de forma a garantir um enchimento uniforme, e adicionou-se a segunda camada. Nivelou-se com uma espátula, compactou-se de novo com 10 pancadas e retirou-se o excesso de argamassa com uma régua metálica, em movimentos transversais de serra uma vez em cada direcção, alisando por fim a superfície dos provetes.

Os moldes foram fechados em sacos, de forma a evitar a perda de água e a manter uma humidade relativa elevada, e guardados na câmara de cura a uma temperatura de 20 °C e humidade relativa de 65%. Após 24 horas os provetes foram retirados do molde e deixados na câmara de cura durante 28 dias, sujeitos às mesmas condições de temperatura e humidade relativa.



Figura 22 – Exemplo de molde utilizado no fabrico de provetes.

4.9. Ensaio realizados

4.9.1. Determinação da consistência da argamassa fresca

Após a amassadura procedeu-se à determinação da consistência da argamassa fresca, permitindo conhecer a influência da incorporação das cinzas na trabalhabilidade da argamassa. Fixou-se um valor mínimo de consistência de 120 ± 10 mm. Os ensaios foram realizados pelo método da mesa de espalhamento, conforme a Norma EN 1015-3:1999, que consiste na medição da deformação da argamassa quando sujeita a forças exteriores.

A mesa de espalhamento consiste num disco com marcações do diâmetro e num molde tronco-cónico, apresentados na Figura 23. Antes de cada ensaio limpou-se bem o disco e o molde, humedecendo-os. O molde foi centrado no disco e preencheu-se metade do seu volume com argamassa, compactando com 10 pancadas com um calcador de metal. Colocou-se uma segunda camada de argamassa, compactou-se da mesma forma e retirou-se o excesso de argamassa com a espátula. Limpou-se muito bem a área do disco e retirou-se cuidadosamente o molde na vertical, aplicando posteriormente 15 pancadas com uma frequência de 1 pancada por segundo, de forma a espalhar a argamassa. O diâmetro foi medido nas duas direcções assinaladas na mesa de espalhamento.

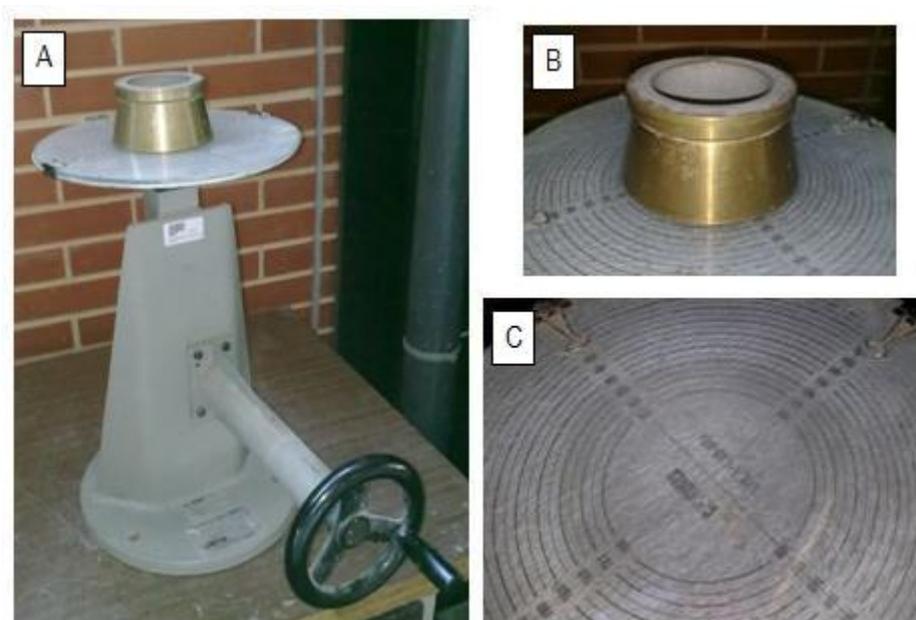


Figura 23 – Mesa de espalhamento utilizada: A) visão geral do equipamento; B) disco com o molde tronco-cónico centrado; C) marcações do diâmetro no disco;

4.9.2. Cálculo da densidade

A densidade da argamassa fresca foi determinada através de um procedimento semelhante ao da Norma EN 1015-6:1998. Consistiu na pesagem de um volume específico de argamassa, relacionando com a massa de igual volume de água. Neste caso, denomina-se densidade relativa. Igualando o volume de argamassa e de água, vem:

$$\frac{m_{\text{água}}}{\rho_{\text{água}}} = \frac{m_{\text{argamassa}}}{\rho_{\text{argamassa}}} \cdot \text{Então, } \rho_{\text{argamassa}} = \frac{m_{\text{argamassa}} \times \rho_{\text{água}}}{m_{\text{água}}}$$

Assumindo pressão normal e uma temperatura de 25 °C, a densidade da água é de 1,00 g/cm³, sendo assim possível calcular a densidade da argamassa fresca.

Encheu-se um recipiente com água e registou-se a sua massa, sendo essa a massa de referência para os vários ensaios. Encheu-se o mesmo recipiente com argamassa e procedeu-se a uma ligeira compactação, deixando cair o recipiente inclinado 10 vezes sobre a mesa. Voltou a encher-se o recipiente, alisando a argamassa com uma espátula, e a sua massa foi registada. Foram realizadas três pesagens para cada composição.

A densidade da argamassa após 24 horas e 28 dias foi determinada através de medições geométricas. Após a desmoldagem e a cura de 28 dias os provetes foram pesados e as massas registadas. Uma vez que a densidade exprime a massa por unidade de volume e as dimensões do provete são conhecidas, é possível calcular a densidade aplicando a equação 16.

$$\rho_{proverte} = \frac{m_{proverte}}{V_{proverte}} \quad (\text{equação 16})$$

4.9.3. Determinação do tempo de presa

A presa diz respeito à rigidificação da pasta de cimento, ou seja, à passagem da pasta do estado líquido ao estado sólido. Podem distinguir-se dois períodos para o tempo de presa: o início da presa, referente ao tempo decorrido entre a amassadura e a perda parcial da plasticidade, e o fim da presa, que é o tempo necessário para a pasta adquirir firmeza suficiente para resistir a uma certa pressão (Coutinho, 1997).

Uma vez que a pasta sofre diversas gradações até atingir o estado sólido, o instante em que se dá a alteração no estado da pasta é difícil de determinar. Apesar das tentativas para definir o princípio da presa por diferentes métodos, como através da variação da condutividade eléctrica, da viscosidade ou do desenvolvimento de calor, nenhum destes métodos apresenta uma descontinuidade ou uma variação brusca no valor da propriedade estudada, o que torna a determinação do tempo de presa arbitrária. Assim, o método normalmente aplicado nos nossos dias continua a ser o método imaginado por Louis Vicat há mais de um século, que consiste na medição da resistência da pasta de cimento à penetração de uma agulha com 1 mm² de secção, sob a acção de um peso de 300 g (Coutinho, 1997).

Foi determinado somente o tempo de presa inicial, realizado segundo a Norma NP EN 196-3:2005. Foram preparadas 500 g das diferentes composições com as mesmas proporções utilizadas nas preparações dos

provetes. A amassadura foi realizada com recurso a um misturador de laboratório: 1 minuto a baixa rotação, pausa de 1 minuto e 1 minuto a elevada rotação. A altura em que a água e os constituintes se juntam foi anotada como tempo zero, a partir do qual foram efectuadas as medições de tempo posteriores. Os ensaios foram realizados no equipamento *Automatic Recording Vicat Apparatus*, apresentado na Figura 24. Encheu-se o molde com a composição a ensaiar e programou-se o aparelho para a penetração da agulha em intervalos de 10 minutos. O tempo de presa é o tempo decorrido entre o instante zero e o instante em que a agulha dista 4 ± 1 mm da base do molde.

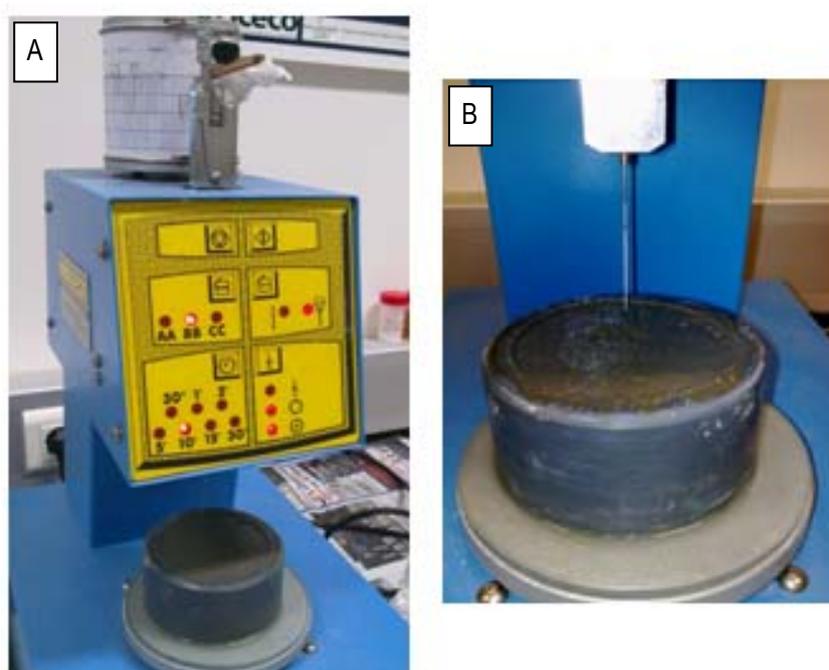


Figura 24 – Aparelho de Vicat utilizado nos ensaios: A) visão geral do equipamento; B) pormenor do molde e agulha.

4.9.4. Determinação das resistências mecânicas dos provetes

Foram determinadas as resistências à flexão e à compressão dos provetes após 28 dias, de acordo com a Norma NP EN 196-1:1996, com recurso a um equipamento da *Shimadzu*, modelo *AG-25TA*. Os três provetes de cada composição foram submetidos aos ensaios de resistência à flexão, e quatro dos seis meios-prismas resultantes foram submetidos aos ensaios de compressão. Os restantes dois meios-prismas foram deixados intactos para posterior determinação da absorção de água.

Na determinação da resistência à flexão o provete é centrado na máquina e é aplicada uma carga concentrada a meio vão do provete, que é aumentada uniformemente, de modo contínuo e sem choques, até

à rotura do provete. A Figura 25 ilustra o esquema do ensaio de resistência à flexão, e na Figura 26 é apresentado o equipamento durante o ensaio. A carga à qual se deu a rotura do provete é registada, e a resistência à flexão é calculada através da equação 17.

$$R_f = \frac{1,5 \times F_f \times l}{b^3} \quad (\text{equação 17})$$

onde:

R_f – resistência à flexão (MPa);

F_f – carga aplicada ao centro do prisma na rotura (N);

l – distância entre apoios (mm);

b – lado da secção quadrada do prisma (mm);

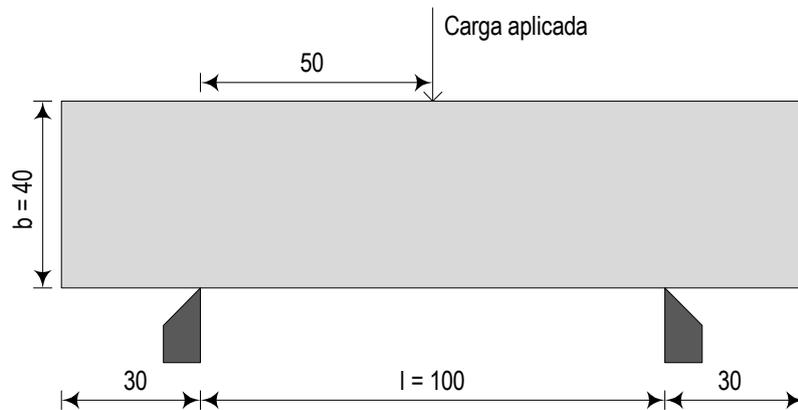


Figura 25 – Esquema do ensaio de resistência à flexão realizado.

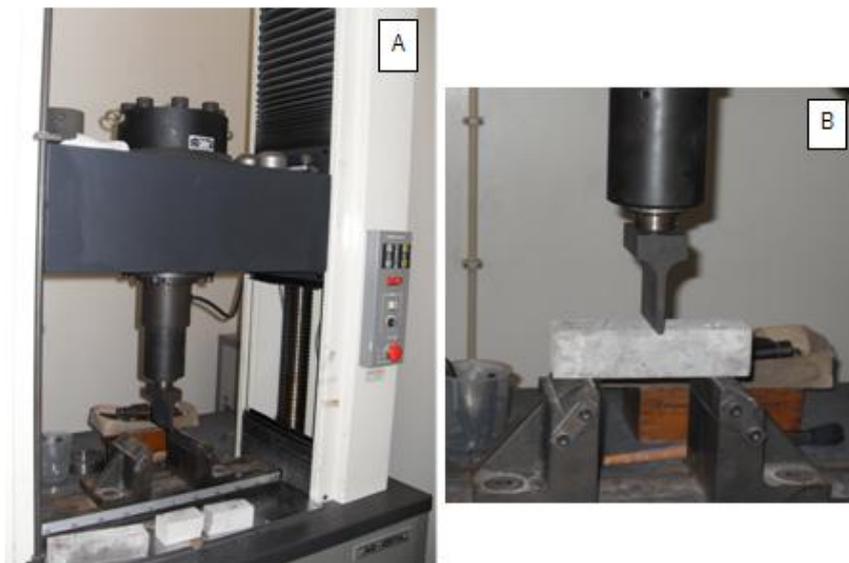


Figura 26 – Equipamento usado nos ensaios de flexão: A) visão geral do equipamento; B) pormenor da prensa durante o ensaio.

Na determinação da resistência à compressão os meios-prismas são centrados lateralmente em relação aos pratos da máquina e aplica-se uniformemente uma carga, que é aumentada até à rotura. A Figura 27 ilustra o esquema do ensaio de resistência à compressão, e na Figura 28 é apresentado o equipamento durante o ensaio. A carga máxima na rotura do provete é registada, calculando-se a resistência à compressão através da equação 18.

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad (\text{equação 18})$$

onde:

R_c – resistência à compressão (MPa);

F_c – carga máxima na rotura (N);

1600 = 40 x 40 mm, correspondente à área dos pratos em mm²;

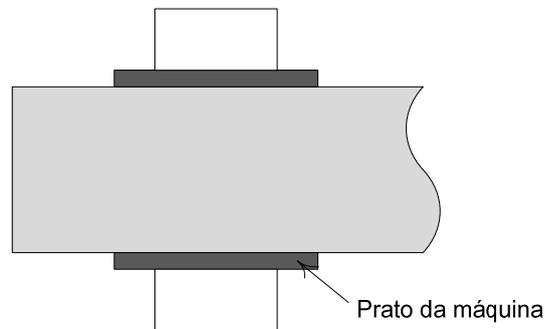


Figura 27 – Esquema do ensaio de resistência à compressão realizado.

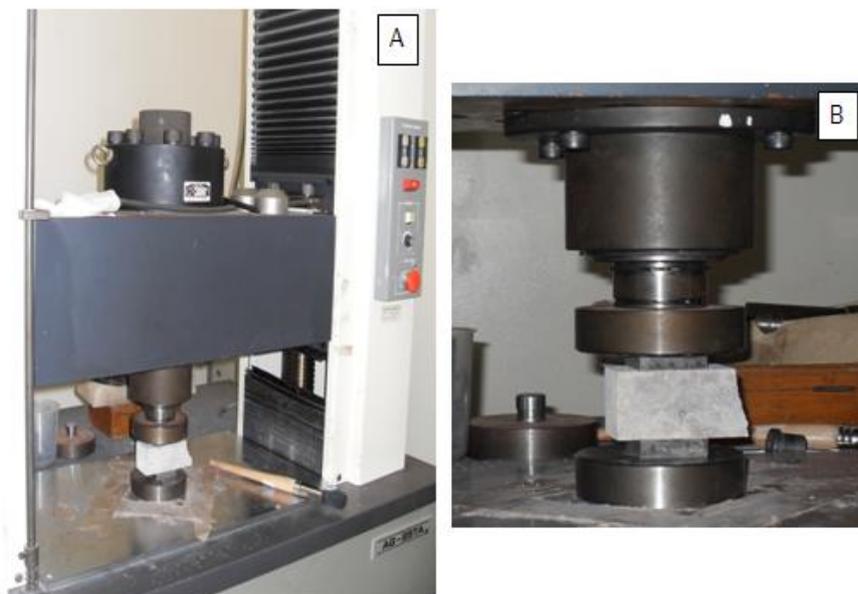


Figura 28 - Equipamento usado nos ensaios de compressão: A) visão geral do equipamento; B) pormenor da prensa durante o ensaio.

4.9.5. Determinação da absorção de água por capilaridade

A absorção capilar é entendida como a penetração de água na rede porosa da argamassa devido a forças capilares presentes em cada poro. Mede-se fundamentalmente pela altura que o líquido atinge ou pela variação de massa de um provete colocado com uma superfície em contacto com água. A velocidade de absorção está relacionada com o diâmetro dos poros: se a água é absorvida rapidamente os capilares são largos e se a absorção é lenta os capilares são inferiores (Ferreira, 2000).

A absorção de água por capilaridade foi realizada de acordo com a Norma EN 1015-18:2002 e para cada composição foram realizados ensaios em dois meios-prismas resultantes dos ensaios de resistência à flexão. Os provetes foram secos em estufa ventilada a uma temperatura de 60 ± 5 °C durante 24 horas até massa constante. Após arrefecem até à temperatura ambiente, foram pesados e colocados num tabuleiro com uma base destinada a manter a face inferior dos provetes em contacto com água. Introduziu-se água até um nível de 5 ± 1 mm acima da base do provete, nível este que foi mantido durante todo o ensaio através da adição de água sempre que necessário. As massas dos provetes foram registadas em intervalos de 10 minutos, durante 90 minutos. Antes de cada pesagem retirou-se o excesso de água superficial dos provetes com a passagem de um pano não absorvente. Na Figura 29 são apresentados alguns provetes durante o ensaio realizado.



Figura 29 – Alguns provetes durante o ensaio de absorção de água por capilaridade.

Para determinar a absorção por capilaridade calcula-se, para cada intervalo de tempo, a variação de massa e divide-se pela área da face inferior do provete. Traça-se um gráfico da massa de água acumulada por unidade de área, em kg/m^2 , em função da raiz quadrada do tempo, expresso em $\text{h}^{0,5}$. Por regressão linear obtém-se uma recta da forma:

$$A_c = a_0 + S \times t^{0,5}$$

onde:

A_c – absorção de água por unidade de superfície (kg/m^2);

a_0 – água inicialmente absorvida pelos poros em contacto com a água (kg/m^2);

S – coeficiente de absorção do material ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^{0.5})$);

t – tempo decorrido (h).

4.9.6. Determinação da absorção de água por imersão

A determinação de água por imersão foi realizada à pressão atmosférica, segundo o procedimento descrito na Especificação LNEC E 394:1993 e para cada composição, tal como na determinação da absorção de água por capilaridade, foram realizados ensaios em dois meios-prismas resultantes dos ensaios de resistência à flexão. Os provetes foram saturados através da imersão em água. Após 48 horas foram retirados da água e a sua massa foi registada, com a superfície seca (secando a superfície com um pano não absorvente antes de cada pesagem) e imerso em água. Os provetes foram posteriormente secos em estufa à temperatura de 105 ± 5 °C. A absorção de água por imersão é calculada através da equação 19.

$$A_i = \frac{(m_1 - m_3)}{(m_1 - m_2)} \times 100 \quad (\text{equação 19})$$

onde:

A_i – Absorção de água por imersão (%);

m_1 – massa do provete saturado com a superfície seca (g);

m_2 – massa do provete saturado imerso em água (g);

m_3 – massa do provete seco (g);

Capítulo 5

Apresentação e discussão de resultados

5.1. Caracterização das cinzas

5.1.1. Identificação das amostras

Foram recolhidas amostras de cinzas de um sistema de combustão em grelha e de um sistema de combustão em leito fluidizado borbulhante, ambos equipados com precipitadores electrostáticos para remoção de poeiras antes da emissão na chaminé e a operar com um combustível semelhante. Optou-se pela recolha em dois sistemas de combustão diferentes de forma a estudar as diferenças das características das cinzas obtidas através das duas tecnologias. Ambas as amostras foram recolhidas durante os meses de Verão, tentando desta forma minimizar as variações na humidade da biomassa queimada.

A codificação das amostras foi realizada de forma a tornar mais fácil a identificação das diferentes cinzas ao longo da análise. A nomenclatura utilizada teve em conta os seguintes parâmetros:

- tipo de amostra: “C” para cinzas e “L” para o lixiviado;
- origem das cinzas: “V” para volantes e “F” para de fundo;
- as cinzas provenientes da fase de queima com combustível adicional foram codificadas com a letra minúscula “a”;
- sistema de combustão: índices “G” para cinzas da grelha e “L” para cinzas do leito.

No momento da recolha foi realizada uma primeira avaliação das características das cinzas, baseada na análise visual, permitindo inferir acerca da eficiência da combustão e das operações de processamento necessárias.

No sistema de combustão em grelha foram recolhidas três amostras, apresentadas na Figura 30. As cinzas volantes apresentam uma granulometria semelhante: são cinzas bastante finas com tendência para aglomeração, sendo possível observar “bolas” de cinzas formadas por aglomerados, com dimensões desde alguns milímetros até aos centímetros. Apesar da semelhança na granulometria, apresentam uma diferença na cor: as CV_G apresentam uma coloração cinzenta acastanhada, indicando um teor em carbono relativamente baixo, enquanto as CV_{aG} apresentam uma tonalidade cinzenta, indicando teores de carbono

mais elevados. As CF_G são cinzas grosseiras, com partículas de diversas dimensões, sendo possível encontrar vários pedaços de biomassa parcialmente queimada ou completamente por queimar, que devido às reduzidas dimensões caem da grelha antes da combustão. São cinzas com uma coloração cinzenta escura, indicando teores elevados de carbono, e apresentam uma humidade elevada, devido à água de arrefecimento.



Figura 30 – Amostras de cinzas recolhidas no sistema de combustão em grelha: CV_G , CVA_G e CF_G (da esquerda para a direita).

No sistema de combustão em leito fluidizado foram recolhidas duas amostras, apresentadas na Figura 31. As CV_L são bastante semelhantes às CV_G : são cinzas bastante finas, verificando-se igual tendência para aglomeração com a presença de “bolas” de cinzas, e apresentam uma coloração cinzenta acastanhada, o que indica um teor de carbono baixo. Já as CF_L são bastante diferentes das da grelha: a amostra é formada por grãos de areia do leito envolvidos numa camada de cinzas, apresentando uma granulometria variada, sendo as maiores na ordem dos milímetros. A amostra apresenta, no geral, uma tonalidade cinzenta escura, sendo possível distinguir partículas com diferentes colorações: branco, castanho e diferentes tons de cinzento.



Figura 31 - Amostras de cinzas recolhidas no sistema de combustão em leito fluidizado: CV_L e CF_L (da esquerda para a direita).

5.1.2. Caracterização física

5.1.2.1. Teor de humidade

A determinação do teor de humidade de cada amostra teve como principal objectivo possibilitar a apresentação de resultados em base seca, permitindo deste modo estabelecer uma comparação entre as características das diferentes amostras de cinzas, sem que a humidade interfira nos resultados.

Na Tabela 39 são apresentados os teores de humidade calculados para as cinzas da grelha e na Tabela 40 os teores de humidade das cinzas do leito. Para todas as determinações foram realizadas 3 réplicas e os valores apresentados correspondem aos valores médios e desvios padrões das 3 réplicas. A percentagem de humidade é calculada através da equação 7, na Tabela 50 do Anexo II encontram-se os resultados dos vários ensaios.

Tabela 39 – Teores de humidade calculados para as várias amostras de cinzas da grelha.

Tempo (dias)	CV _G		CVa _G		CF _G	
	W _{btq} (%)	DP	W _{btq} (%)	DP	W _{btq} (%)	DP
0	10,04	0,20	9,55	0,31	36,35	1,17
9	–	–	–	–	19,23	0,33
15	9,17	0,31	9,33	0,11	19,52	0,23
22	–	–	–	–	16,88	0,19
52	–	–	–	–	11,52	0,22
55	–	–	–	–	11,53	0,09

Tabela 40 - Teores de humidade calculados para as várias amostras de cinzas do leito.

Tempo (dias)	CV _L		CF _L	
	W _{btq} (%)	DP	W _{btq} (%)	DP
4	11,80	0,02	-0,07	0,01
15	11,81	0,06	0,03	0,01
50	–	–	-0,08	0,02
55	–	–	0,24	0,01

Para as cinzas da grelha calculou-se o teor de humidade à saída da instalação: as cinzas volantes CV_G e CVa_G apresentam teores de humidade semelhantes à saída, na ordem dos 9-10%, enquanto as cinzas de fundo CF_G apresentam teores de humidade elevados, na ordem dos 36%. As cinzas volantes foram logo

armazenadas em sacos, tendo sido determinada a humidade ao fim de 15 dias para avaliar as alterações durante o armazenamento, não se verificando diferenças significativas. As cinzas de fundo foram deixadas a secar ao ar em tabuleiros e foi determinada a humidade até se verificar uma estabilização, sendo nessa altura guardadas em sacos, com um teor de humidade na ordem dos 11-12%.

Relativamente às cinzas do leito, o teor de humidade não foi determinado à saída da instalação, uma vez que se encontravam bastante quentes na altura da recolha e foram deixadas em saco aberto até que a temperatura estabilizasse. O teor de humidade foi então determinado ao fim de 4 dias e de 15, tal como no caso anterior. As cinzas CV_L apresentam teores de humidade semelhantes às cinzas volantes da grelha, na ordem dos 11%, mantendo-se esse valor durante o armazenamento. Em relação às cinzas de fundo CF_L os valores determinados não foram os esperados: ao dia 4 verificou-se um aumento de massa, contrariamente ao que era esperado; ao 15.º dia a variação na massa foi bastante pequena, resultando num teor de humidade de 0,03%; a determinação do teor de humidade foi repetida ao fim de 50 dias, voltando a verificar-se um aumento de massa, resultando num teor de humidade de -0,08%, e ao fim de 55 dias, obtendo-se um valor ainda bastante baixo, de 0,24%. A caracterização térmica contribui para uma melhor interpretação dos resultados das variações de massa a diferentes temperaturas, sendo assim este assunto abordado no ponto 5.1.5..

5.1.2.2. Análise da granulometria

Como já referido, foram usados dois métodos distintos na análise granulométrica: a peneiração, que permitiu a distribuição por 6 fracções distintas, e através de um analisador do tamanho das partículas, para a fracção inferior a 1 mm. Na Figura 22 é apresentada a distribuição do tamanho das partículas por peneiração. Nas Tabelas 51 a 55 do Anexo II são apresentadas as quantidades de cada amostra em cada fracção, em massa e percentagem.

Como se pode observar no gráfico da Figura 32, as cinzas volantes apresentam uma granulometria semelhante: cerca de 75% da massa das partículas passam no peneiro de abertura 2,80 mm, verificando-se que 60-65% das partículas têm dimensões menores que 1 mm; as “bolas” maiores formadas por aglomerados de partículas finas de cinzas corresponderam a 13-15% da massa das partículas, que ficaram retidas no peneiro de malha 4,75 mm.

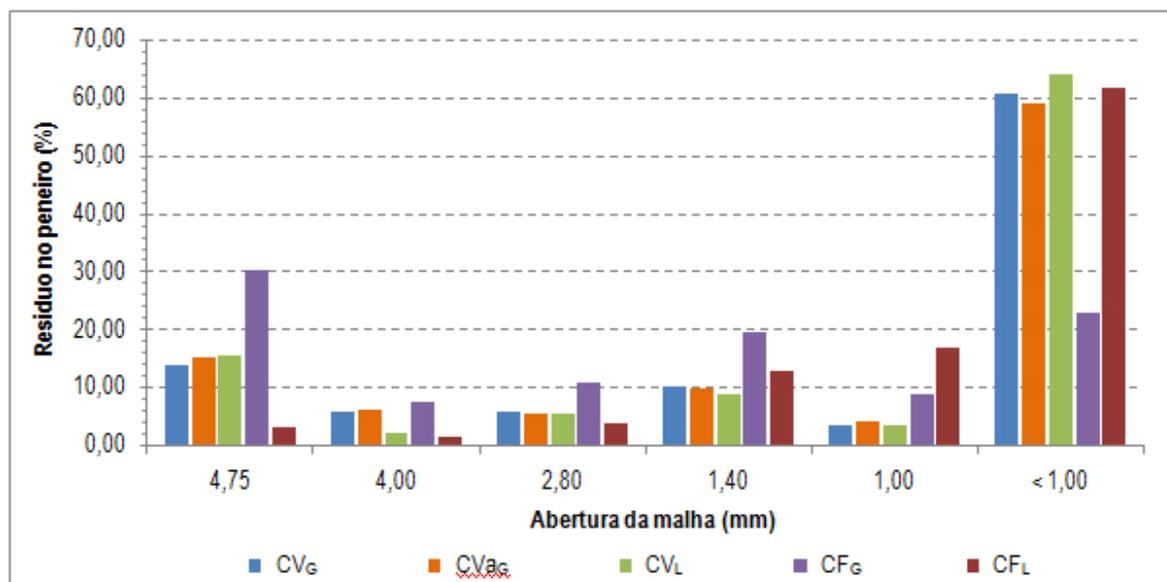


Figura 32 – Distribuição do tamanho das partículas das diferentes cinzas por 6 frações.

Relativamente às cinzas de fundo, as CF_G são compostas por partículas de maiores dimensões: 30,37% da massa das partículas ficou retida no peneiro de malha 4,75 mm e cerca de 50% das partículas apresentam dimensões maiores que 2,80 mm, sendo que somente 22,86% da massa das partículas apresentam dimensões inferiores a 1 mm.

As CF_L não são grosseiras como as da grelha, verificando-se que aproximadamente 80% das partículas apresentam dimensões inferiores a 1,4 mm e cerca de 62% da massa das partículas apresenta dimensão inferior a 1 mm. Comparando as CF_L com as cinzas volantes, enquanto nas volantes o resíduo nos peneiros maiores era composto por aglomerados de cinzas e nos peneiros menores por pós/partículas finas de diferentes dimensões, nas CF_L o resíduo nos vários peneiros era composto por de grãos de diferentes dimensões.

O diâmetro máximo das cinzas usadas nos estudos de incorporação foi de 1 mm. Assim, optou-se por estudar a granulometria da fração com partículas inferiores a 1 mm, analisada através de difracção laser. Uma vez que as CV_{aG} não foram usadas nos estudos de incorporação, a análise não foi realizada para estas cinzas. Nas Figuras 33 a 36 são apresentados os volumes diferenciais das cinzas CV_G, CV_L, CF_G e CF_L.

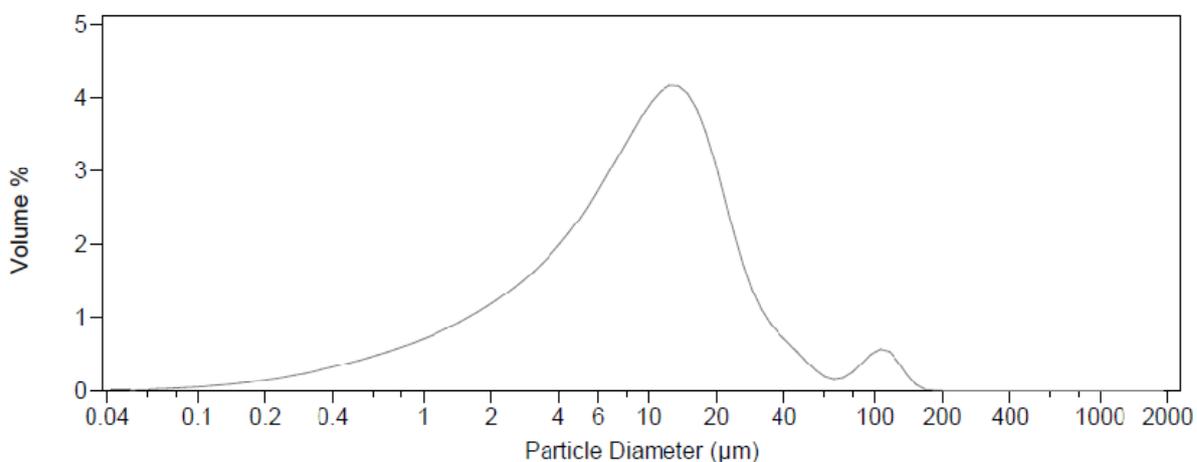


Figura 33 – Distribuição do tamanho de partículas das CV_G.

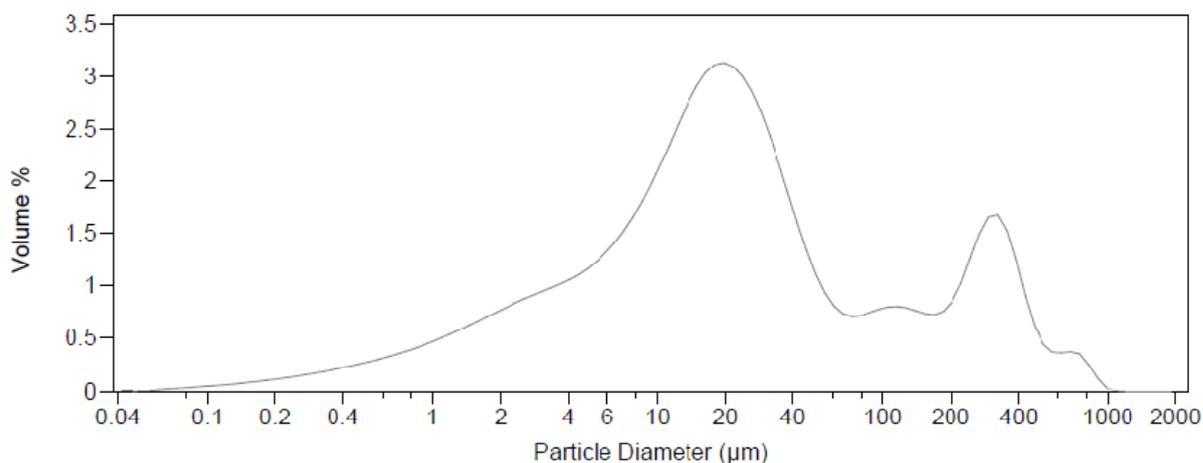


Figura 34 - Distribuição do tamanho de partículas das CV_L.

Relativamente às cinzas volantes, ambas apresentam uma distribuição bimodal, tal como aconteceu com as cinzas analisadas por Cordeiro *et al.* (2008), Rajamma *et al.* (2009) e Ribeiro *et al.* (2010). As CV_G apresentam uma distribuição menos ampla que as CV_L: as primeiras têm partículas com diâmetros até 200 µm, enquanto as segundas vão até aos 1000 µm. O diâmetro médio das partículas nas CV_G é de 14,07 µm, inferior ao das partículas nas CV_L é 77,02 µm.

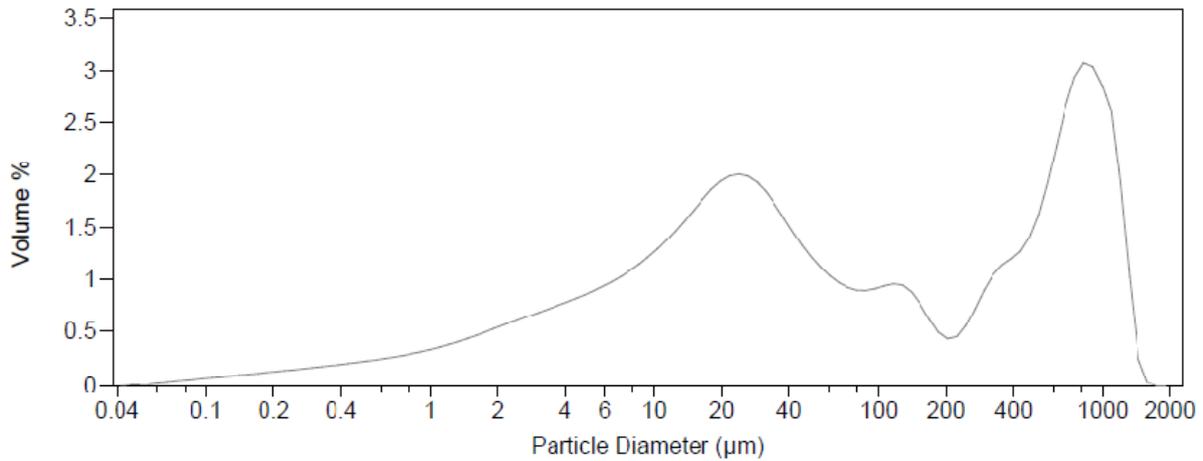


Figura 35 - Distribuição do tamanho de partículas das CF_G.

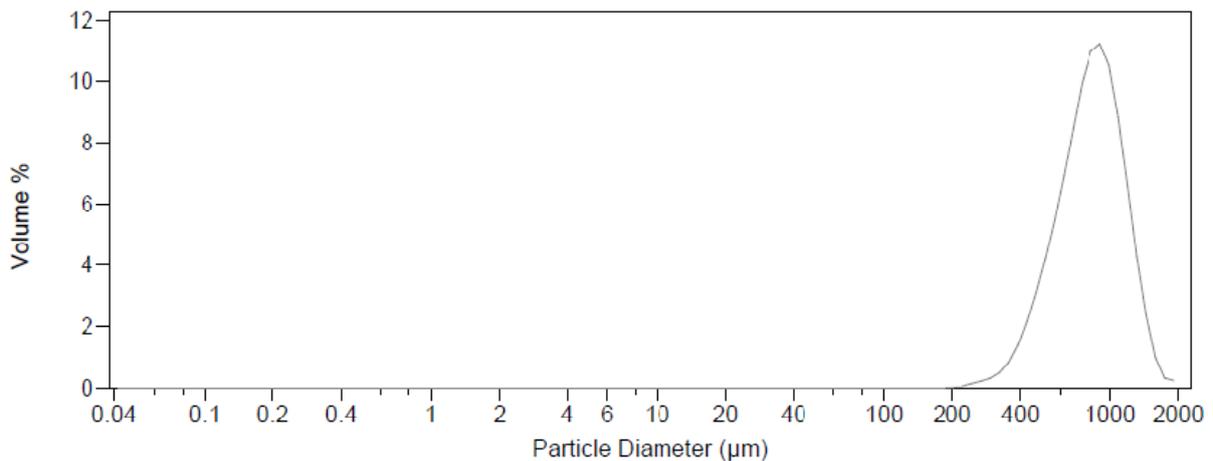


Figura 36 - Distribuição do tamanho de partículas das CF_L.

Relativamente às cinzas de fundo, as CF_G apresentam uma distribuição bimodal, tal como as volantes. Apresentam uma larga amplitude de valores, com diâmetros entre os 0,06 μm e os 1800 μm , com um diâmetro médio de partículas de 277,3 μm . As CF_L não apresentam uma distribuição bimodal, verificando-se a existência de apenas um pico. As partículas mais finas apresentam um diâmetro de 200 μm , com um diâmetro médio de 852,6 μm . Em ambas as cinzas de fundo se verificou aglomeração de partículas, uma vez que a fracção analisada correspondia a partículas com diâmetro menor que 1 mm e os resultados revelaram partículas com dimensões superiores, até cerca dos 2000 μm .

5.1.2.3. Área superficial específica e densidade

Na Tabela 41 são apresentados os valores da área superficial, densidade e diâmetro médio das partículas para as várias cinzas. A densidade apresentada diz respeito ao valor médio de três determinações, calculada segundo as equações 8 e 9. Os resultados obtidos para cada determinação encontram-se na Tabela 56 do Anexo II. O diâmetro médio das partículas, obtido através da análise granulométrica com difracção laser, é também apresentado de forma a permitir uma mais fácil interpretação e relação dos três parâmetros. Os três parâmetros são referentes à fracção de diâmetro inferior a 1 mm.

Tabela 41 – Área superficial, densidade e diâmetro médio das partículas para as diferentes cinzas.

Amostra	Parâmetro	A_{sup} (m ² /g)	ρ (g/cm ³)	$d_{médio}$ (μm)
	CV _G	13,9670	2,235	14,07
	CVa _G	15,0379	2,223	–
	CV _L	13,3641	2,234	77,02
	CF _G	7,3452	2,401	277,3
	CF _L	0,3775	2,567	852,6

Relativamente à área superficial e densidade real, as cinzas volantes usadas nos estudos de incorporação são bastante semelhantes entre si: as CV_G e as CV_L apresentam, respectivamente, uma A_{sup} de 13,9670 m²/g e 13,3641 m²/g e uma densidade de 2,235 g/cm³ e 2,234 g/cm³. O menor diâmetro médio das partículas das CV_G leva a uma maior A_{sup} , que pode explicar-se também com a maior irregularidade na forma das partículas, como é possível verificar nas imagens SEM apresentadas no ponto 5.1.2.4.. É de esperar uma maior reactividade das CV_G quando misturadas com outros materiais, uma vez que apresentam uma maior A_{sup} e um diâmetro médio reduzido (14,07 μm). Tal como nas cinzas estudadas por Ribeiro *et al.* (2007), os valores de densidade superiores a 2 g/cm³ obtidos sugerem uma boa capacidade de homogeneização e mistura com os constituintes na incorporação, o que confere com a distribuição bimodal. Comparando com as características do cimento, a A_{sup} das partículas das cinzas é bastante maior que do cimento (3,270 m²/g), o que pode indicar uma maior reactividade, mas as cinzas são relativamente mais leves que o cimento (3,11 g/cm³).

As CVa_G apresentam uma A_{sup} de 15,0379 m²/g e densidade de 2,223 g/cm³. Apesar da maior área superficial específica, para avaliar correctamente a reactividade das cinzas era necessário conhecer o diâmetro médio das partículas.

Relativamente às cinzas de fundo, são bastante diferentes entre si. As CF_G apresentam uma A_{sup} de 7,3452 m^2/g e densidade de 2,401 g/cm^3 . Já as CF_L apresentam uma A_{sup} bastante pequena, de 0,3775 m^2/g , e densidade de 2,567 g/cm^3 . A reduzida A_{sup} das partículas das CF_L pode ser explicada pelo elevado diâmetro médio (852 μm), sendo por isso de esperar uma reactividade reduzida destas cinzas. Comparando as características das cinzas de fundo com as da areia, a A_{sup} das CF_G é bastante superior à da areia (2,725 m^2/g), e das CF_L é bastante inferior, e as duas cinzas apresentam uma densidade semelhante à da areia (2,520 g/cm^3).

5.1.2.4. Análise da microestrutura

Nas Figuras 37 e 38 são apresentadas as imagens de SEM das amostras CV_G e CV_L respectivamente, para várias ampliações. Numa primeira análise pode dizer-se que as partículas das duas cinzas compreendem uma gama alargada de tamanhos, identificando-se nas imagens de menor ampliação partículas com formas bastante irregulares, com dimensões máximas na ordem dos 200 μm nas CV_G e partículas maiores nas CV_L , o que está de acordo com a análise granulométrica. Analisando as imagens correspondentes a ampliações maiores, verifica-se uma aglomeração de partículas nas duas cinzas: nas CV_G distinguem-se partículas de forma esférica e poligonal, ambas com superfície lisa e tamanhos entre os 20 e 40 μm , e partículas de forma irregular, com superfície porosa e tamanho variável, entre os 40 e 150; nas CV_L encontram-se partículas de forma poligonal com superfície lisa e de forma esférica com superfície porosa, com tamanhos entre os 150 e 200 μm , e partículas mais pequenas, algumas poligonais e outras com forma irregular, com tamanhos bastante variáveis.

Nas Figuras 39 e 40 são apresentadas, para várias ampliações, as imagens de SEM das amostras CF_G e CF_L respectivamente. As cinzas de fundo são relativamente diferentes entre si. As CF_G compreendem partículas de forma irregular e tamanho bastante variável, desde alguns nanómetros até cerca 1,5 mm, o que está de acordo com a análise granulométrica. Observando as imagens de maior ampliação verifica-se que as partículas estão cobertas por uma camada esponjosa e é possível identificar partículas filamentosas, provavelmente devido à elevada quantidade de matéria orgânica inqueimada. As CF_L compreendem partículas granulares, a sua maioria na ordem do mm. É possível identificar uma camada de partículas finas adsorvida à superfície das partículas granulares, provavelmente a camada de cinzas que cobre as partículas de areia observável a olho nu.

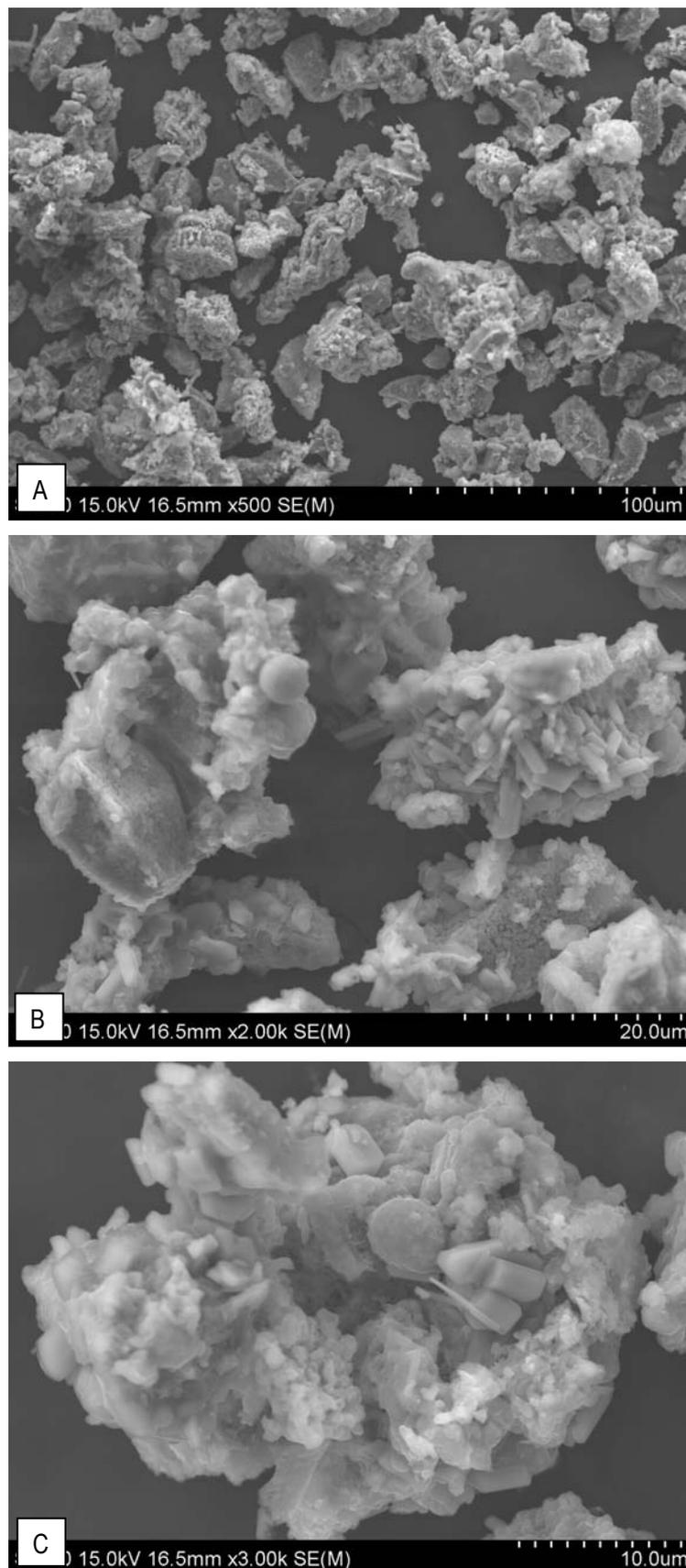


Figura 37 – Imagem de SEM das CV₆, para várias ampliações: A) 500×, B) 2000×, C) 3000×.

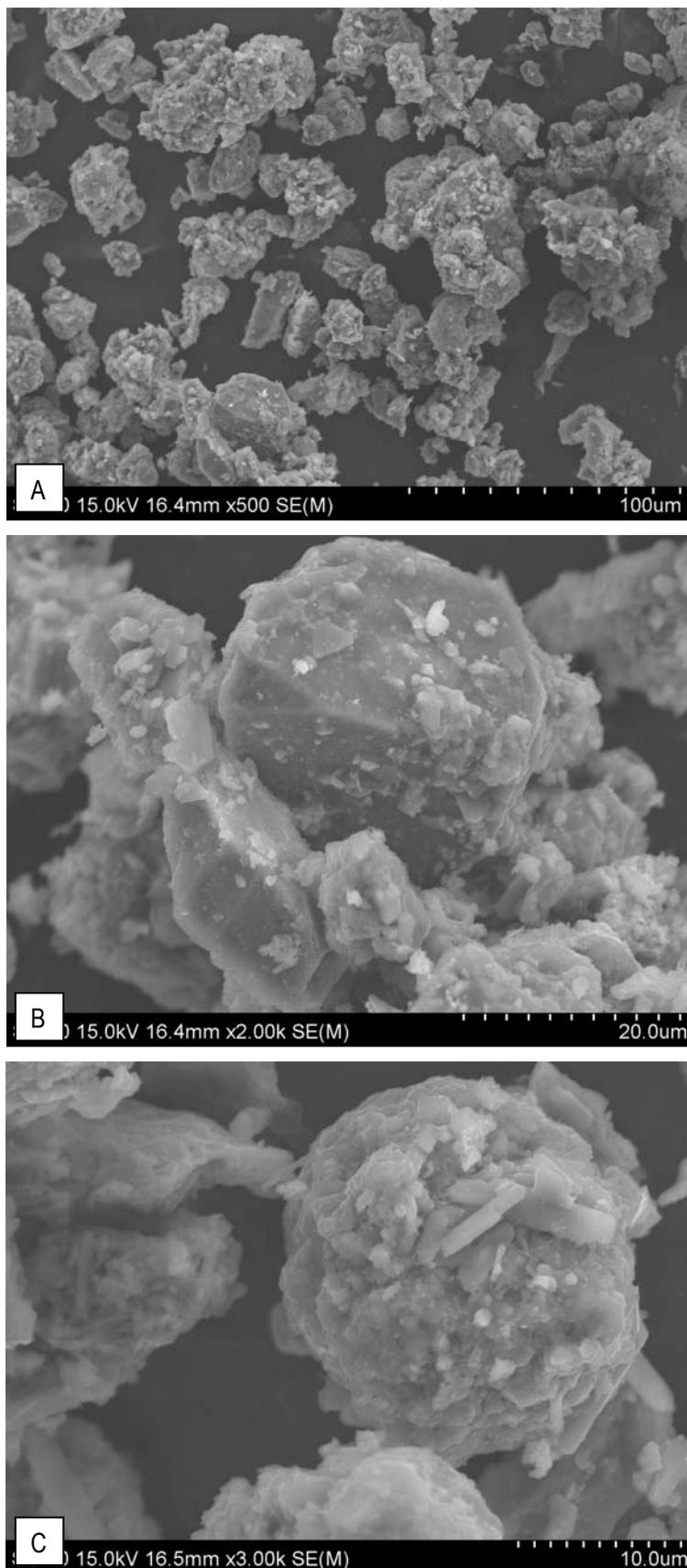


Figura 38 - Imagem de SEM das CVL, para várias ampliações: A) 500×, B) 2000×, C) 3000×.

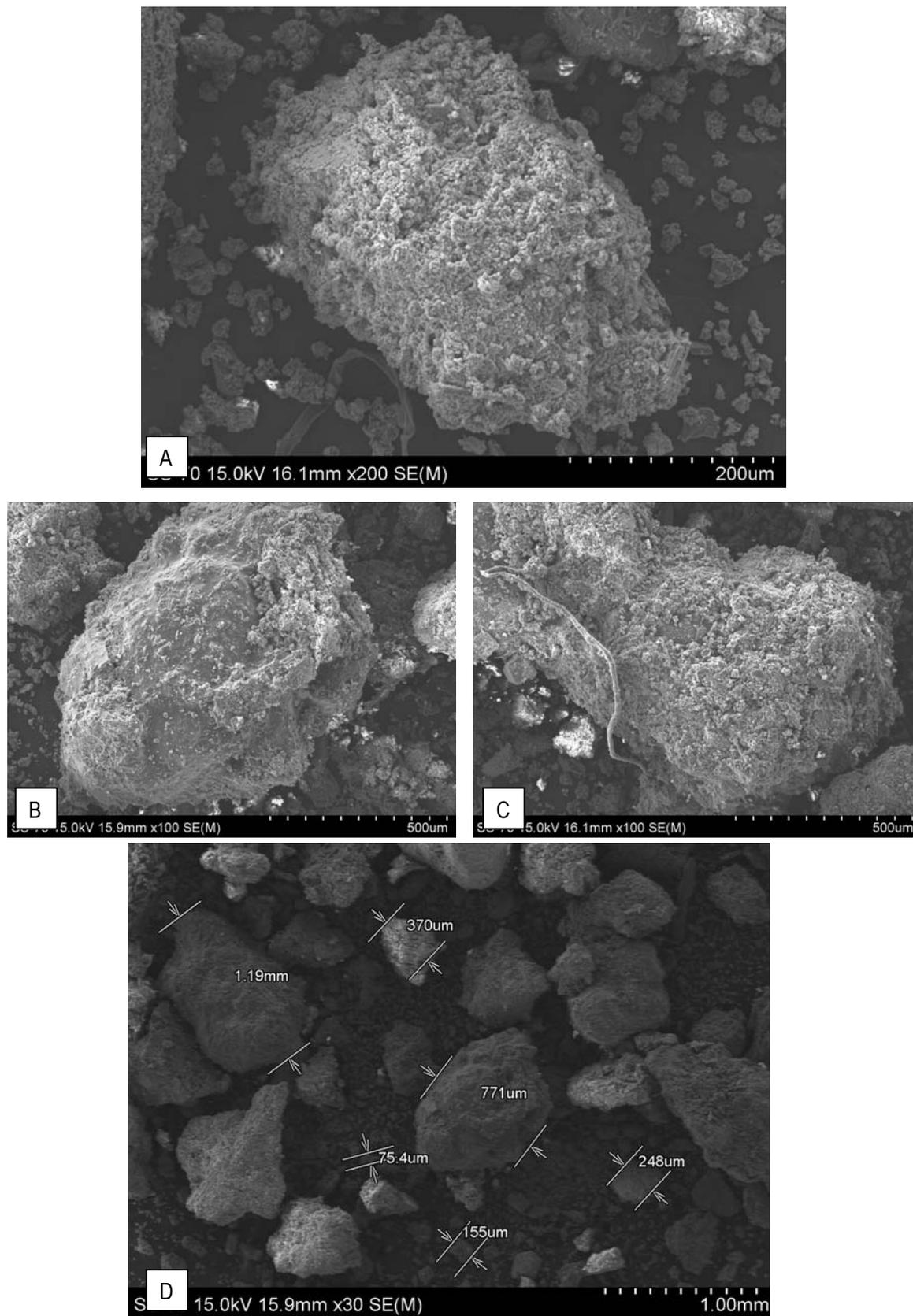


Figura 39 - Imagem de SEM das CF_G, para várias ampliações: A) 30x, B) 100x, C) 100x, D) 200x.

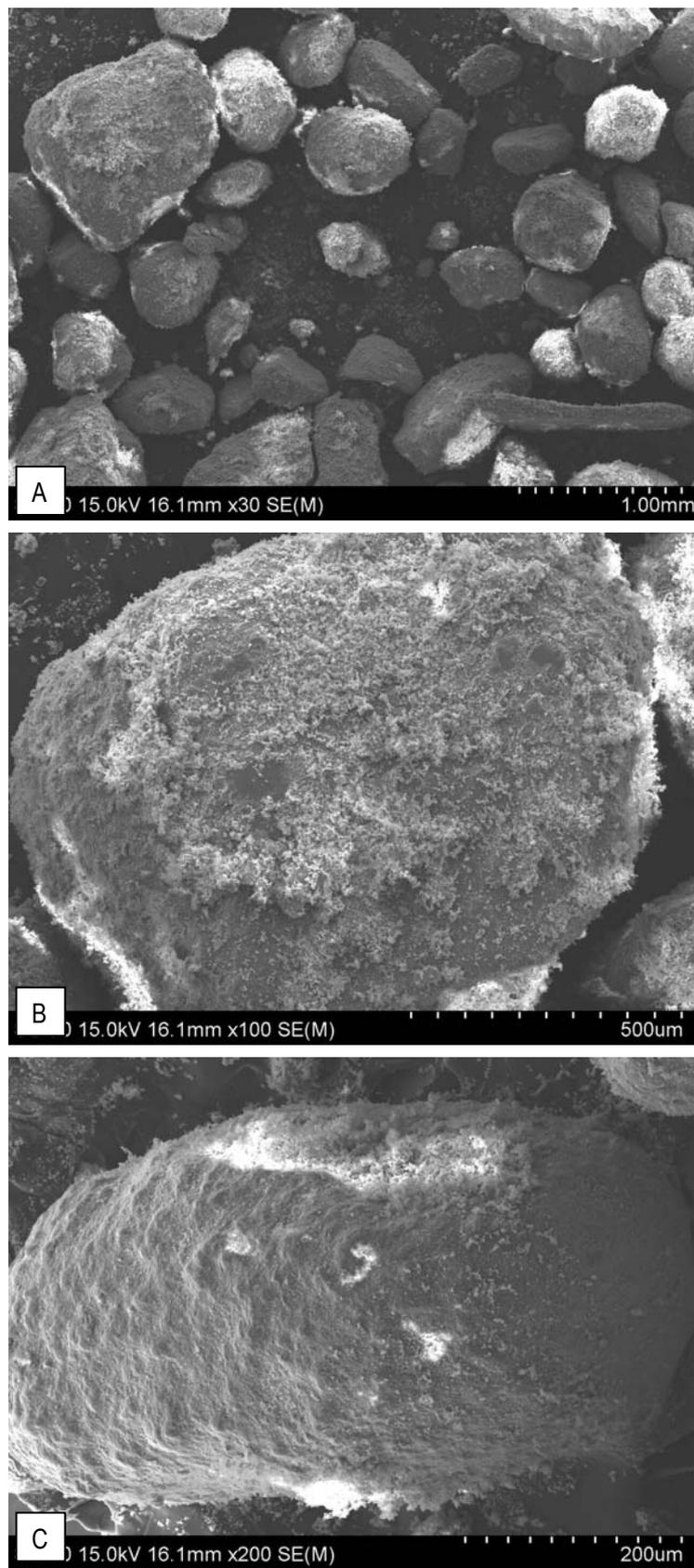


Figura 40 - Imagem de SEM das CF₁, para várias ampliações: A) 30×, B) 100×, C) 200×.

Seria vantajoso, paralelamente à SEM, a análise das várias amostras através da espectroscopia por energia dispersiva ou da espectroscopia por energia dispersiva raio-X, normalmente denominadas pelas abreviaturas em inglês, respectivamente EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) e EDX (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*). Como complemento às imagens por SEM, a EDS ou a EDX permitiriam a análise qualitativa dos constituintes das cinzas, permitindo identificar a composição das diferentes partículas observadas. A caracterização de cinzas recorrendo à análise SEM/EDS foi realizada por Tsukada *et al.* (2003), Batra *et al.* (2008) e Bakisgan *et al.* (2009). A análise recorrendo a SEM/EDX, aconselhada por Livingston (2007), foi realizada por Scala e Chirone (2008), Cobo *et al.* (2009), Fedje *et al.* (2009) e Rajamma *et al.* (2009).

5.1.3. Caracterização química

5.1.3.1. Teor de cinzas

A determinação do teor em cinzas de cada amostra permite quantificar a matéria orgânica não queimada, ou carbono orgânico, uma vez que este é eliminado durante a combustão. A avaliação do teor em não queimados nas cinzas volantes permite inferir acerca da eficiência de combustão do sistema.

Na Figura 41 são apresentados os teores em carbono orgânico calculados para as várias amostras. Para todas as determinações foram realizadas 3 réplicas e os valores apresentados correspondem aos valores médios das 3 réplicas. As percentagens de cinzas e carbono orgânico são calculadas através das equações 5 e 6, na Tabela 57 do Anexo II encontram-se os resultados dos vários ensaios.

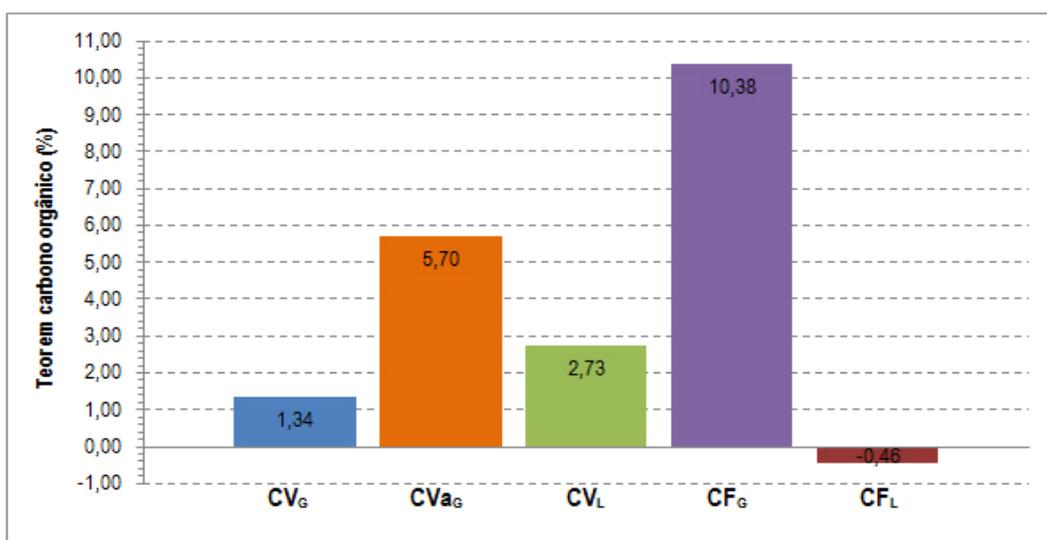


Figura 41 – Teores de carbono orgânico das diferentes cinzas.

Uma das diferenças entre as tecnologias de combustão em grelha e em leito fluidizado é em relação às características das cinzas volantes: normalmente a grelha origina volantes com elevados teores de carbono não totalmente queimado, enquanto o leito fluidizado é caracterizado por volantes com baixo teor de não queimados (Yin *et al.*, 2008). Assim, era de esperar que as CV_G compreendessem teores de carbono superiores às CV_L do leito fluidizado, o que não se verificou: as CV_G apresentam um teor de 1,34% e as CV_L um teor de 2,73%. Pode então inferir-se que o sistema em grelha apresentava uma eficiência de combustão relativamente superior ao leito fluidizado.

As CVa_G apresentam um teor de carbono orgânico de 5,70%, superior às CV_G e CV_L . As CVa_G são provenientes duma fase em que a combustão somente de biomassa não era suficiente para atingir as temperaturas desejadas, sendo por isso usado gás natural como combustível adicional. O teor de carbono superior era esperado, não só devido aos teores superiores no gás natural mas também porque a eficiência de combustão não tinha ainda atingido os valores desejados.

Relativamente às cinzas de fundo, as CF_G apresentam um elevado teor de não queimados (10,38%), tal como era esperado, uma vez que é possível identificar pedaços de biomassa não queimada a olho nu. As CF_L apresentam um comportamento bastante diferente quando sujeitas a 550 °C: em vez de uma perda de massa verifica-se um aumento, implicando um teor de carbono orgânico negativo. Este aumento está de acordo com a caracterização térmica realizada, sendo por isso abordado em 5.1.5.

Foi também determinada a perda ao rubro a 1000 °C para cada cinza. Os valores encontrados para as CV_G e CV_L foram respectivamente 27,5% e 26,1%, enquanto para as CVa_G a perda ao rubro foi de 20,7%. Relativamente às cinzas de fundo, as CF_G apresentam uma perda ao rubro de 31,1% e as CF_L de 2,4%. O valor elevado das CF_G está relacionado com a elevada quantidade de carbono orgânico. Este assunto será abordado novamente no ponto 5.1.5 referente à caracterização térmica das cinzas.

5.1.3.2. Composição elementar

Como já foi referido, a composição elementar foi realizada com recurso a dois métodos distintos: pelo método destrutivo, recorrendo ao ICP-MS, e através do método não destrutivo, com a técnica de FRX.

Na Tabela 42 são apresentadas as percentagens mássicas em base seca dos elementos maioritários, expressas em termos de óxidos, determinados por FRX. Todas as cinzas compreendem os componentes pozolânicos sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). As CV_G são as que apresentam estes

compostos em menor quantidade, com um total de 12,24%, enquanto as CF_L são as que compreendem uma maior quantidade, com 84,27%. Relativamente à quantidade de componentes pozolânicos verifica-se que CV_G < CVa_G < CV_L < CF_G < CF_L. A elevada quantidade nas CF_L deve-se ao elevado teor de SiO₂, cerca de 80%. Apesar da presença de componentes pozolânicos em pequenas quantidades nas CV_G e CVa_G, estas apresentam uma quantidade de CaO de 35,26% e 33,51%, esperando-se por isso que tenham um maior efeito hidráulico do que pozolânico. Para além dos óxidos referidos, que conferem propriedades pozolânicas e hidráulicas às cinzas, existem outros óxidos em quantidades significativas nas diferentes cinzas: MgO e K₂O nas volantes e Na₂O nas CF_G.

Tabela 42 – Análise por FRX das diferentes cinzas (% bs).

Amostra Elemento	CV _G	CVa _G	CV _L	CF _G	CF _L
SiO ₂	9,54	15,76	22,31	29,35	80,32
Al ₂ O ₃	1,98	3,27	5,91	1,66	3,13
Fe ₂ O ₃	0,72	1,21	1,92	0,60	0,82
CaO	35,26	33,51	31,40	21,72	8,82
MgO	4,16	3,48	3,51	2,80	0,75
Na ₂ O	0,89	1,69	1,01	9,66	0,21
K ₂ O	4,09	3,40	1,63	0,97	1,75
TiO ₂	0,11	0,15	0,29	0,14	0,11
MnO	0,78	0,65	0,71	0,44	0,14
P ₂ O ₅	0,93	1,43	0,95	0,24	0,21

As cinzas volantes de carvão, usadas há vários anos como aditivos pozolânicos no fabrico de cimentos compostos, podem ser classificadas segundo as suas características químicas e físicas conforme a Norma Americana ASTM C-618:2002. Esta norma estabelece 2 classes de cinzas com base no somatório SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃: a classe F, para cinzas normalmente resultantes de antracites ou carvões betuminosos, cujo somatório referido deve ser no mínimo de 70%; e a classe C, para cinzas obtidas normalmente a partir de lenhites e carvões sub-betuminosos, com um somatório mínimo de 50%. Segundo Coutinho (1997), na tecnologia do betão as cinzas de carvão são normalmente diferenciadas pela quantidade em óxido de cálcio, podendo ser distinguidas como cinzas com baixo teor em CaO (<10%) e cinzas com elevado teor em CaO (>10%).

Comparando as cinzas analisadas com as classificações existentes para as cinzas de carvão, pode dizer-se que todas as cinzas volantes são cinzas com elevado teor em CaO, todas elas com um teor superior a 30%, esperando-se por isso um bom comportamento hidráulico em todas elas. As quantidades de componentes

pozolânicos são inferiores a 50% em todas as volantes, sendo a que mais se assemelha à classe C a CV_L, com um somatório de 30,14%. Relativamente às cinzas de fundo: as CF_G apresentam um elevado teor em CaO e uma quantidade de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ de 31,61%, inferior às cinzas classe C; e as CF_G são cinzas com um baixo teor em CaO e uma elevada quantidade de componentes pozolânicos, semelhantes às cinzas de classe F.

A composição elementar das cinzas CV_G, CV_L, CF_G e CF_L obtida por ICP-MS é apresentada na Tabela 43. A análise por ICP-MS teve como objectivo a quantificação dos elementos maioritários e minoritários nas cinzas (uma vez que a FRX só permitiu a identificação dos óxidos maioritários), permitindo a comparação entre as quantidades presentes na cinza e no eluato obtido após lixiviação, analisados com a mesma técnica. A quantificação teve também como objectivo a comparação das características das cinzas com os valores legislados para a gestão de resíduos, que será apresentada no ponto 5.1.6.. Convertendo os elementos maioritários determinados por ICP-MS nos óxidos correspondentes é possível estabelecer uma comparação entre os valores obtidos através dos dois métodos: FRX e ICP-MS.

Analisando os elementos maioritários obtidos por ICP-MS, verifica-se que nas cinzas volantes os elementos presentes em maior quantidade são o Ca, o Si, o Al e o Fe, seguidos do Mg e do K (presentes em maior quantidade nas CV_G). Em relação às cinzas de fundo, nas CF_G os maioritários em maior quantidade são o Ca e o Na, seguidos do Mg, Si, Fe e Al, enquanto nas CF_L são o Ca e o Si, seguidos do Al, K e Fe. Relativamente aos minoritários, em todas as cinzas o elemento presente em maior quantidade é o Zn, seguidos do Ni e do Cu. O As e o Cd encontram-se em quantidades reduzidas, inferiores ao limite de quantificação em todas as cinzas (respectivamente 10,00 µg/g e 4,00 µg/g).

Na Tabela 58 do Anexo II são apresentados os valores dos óxidos para as diferentes cinzas, obtidos pelos dois métodos. As quantidades elementares obtidas por ICP-MS foram convertidas em percentagem e seguidamente nos óxidos correspondentes, recorrendo aos factores de conversão apresentados no ponto 4.3.2.2.. Os resultados obtidos pelos dois métodos apresentam algumas diferenças:

- nas CV_G os resultados são semelhantes, havendo variações na ordem de 1% nos vários elementos; o óxido que apresenta uma maior diferença é o CaO, sendo este valor cerca de 8% superior através de ICP-MS;
- nas CV_L os resultados são também semelhantes, verificando-se pequenas variações até ao 1%, à excepção do K₂O (cerca de 4% superior por ICP-MS) e do SiO₂ (8% superior por ICP-MS);
- nas CF_G os encontram-se diferenças significativas em vários elementos: o SiO₂ é 25% superior por FRX e o CaO e Na₂O são respectivamente 13% e 5% superiores por ICP-MS;

- nas CF_L as diferenças mais significativas são em relação ao SiO₂ (40% superior por FRX) e CaO (27% superior por ICP-MS).

Tabela 43 – Caracterização elementar das várias cinzas obtidas por ICP-MS.

Elemento (bs) \ Amostra	CV _G	CV _L	CF _G	CF _L
Ca (mg/g)	308,04	209,44	248,04	254,16
K (mg/g)	47,97	45,44	1,86	22,85
Mg (mg/g)	29,84	26,06	26,79	12,85
Na (mg/g)	10,28	12,11	108,64	10,90
Al (mg/g)	10,22	35,89	4,34	35,78
Fe (mg/g)	5,28	13,54	4,35	14,69
P (mg/g)	5,40	5,09	1,03	2,36
Si (mg/g)	38,39	142,65	19,27	185,61
As (µg/g)	< 10,00	< 10,00	< 10,00	< 10,00
Cd (µg/g)	< 4,00	< 4,00	< 4,00	< 4,00
Cr (µg/g)	26,95	43,58	44,94	59,52
Cu (µg/g)	32,74	61,23	81,77	42,17
Ni (µg/g)	152,10	61,31	133,52	33,13
Pb (µg/g)	31,23	62,93	19,63	30,56
Zn (µg/g)	163,51	157,72	245,33	145,31

5.1.3.3. Análise dos eluatos

Na Tabela 44 são apresentadas as proporções de cada elemento lixiviado em relação à amostra inicial para as CV_G, CF_G, CV_L e CF_L. Os resultados obtidos na caracterização dos eluatos dos ensaios de lixiviação realizados são apresentados nas Tabelas 59 a 63 do Anexo II. Todos os valores do ensaio branco se revelaram inferiores ao limite de detecção, não sendo por isso considerado. Tal como esperado, as cinzas são fortemente alcalinas, compreendendo valores de pH elevados. Todas as cinzas apresentam valores de pH superiores a 12, à excepção das CF_G, cujo pH é na ordem dos 11. O pH não sofre alterações significativas da 1.^a para a 2.^a lixiviação. Relativamente aos valores de condutividade, as volantes apresentam uma condutividade entre os 14,5 – 16 mS/cm na 1.^a lixiviação, verificando-se uma diminuição na 2.^a lixiviação para valores entre os 7,5 – 10 mS/cm. Em relação às cinzas de fundo, as CF_G são as cinzas que sofrem uma maior diminuição de condutividade, de 16,10 mS/cm para 4,94 mS/cm. Nas CF_L, ao contrário do verificado nas restantes cinzas, verifica-se um aumento de condutividade da 1.^a para a 2.^a

lixiviação, de 5,20 mS/cm para 7mS/cm. Os valores de condutividade elevados nas segundas lixiviações sugerem que os elementos continuariam a lixiviar caso fossem realizadas mais lixiviações sucessivas.

Tabela 44 - Proporções dos elementos lixiviados em relação à amostra inicial para as diferentes cinzas.

Elemento	ω_R (%)			
	CV _G	CV _L	CF _G	CF _L
Ca	1,98E-01	1,65E-01	3,10E-04	1,31E-01
K	2,18E+00	1,27E+00	1,47E+00	2,99E-02
Mg	2,76E-03	2,94E-03	2,87E-03	5,70E-03
Na	1,47E+00	1,19E+00	1,49E+00	9,93E-02
Al	9,76E-03	3,13E-03	1,27E-02	1,03E-02
Fe	3,12E-03	1,13E-03	3,54E-03	9,98E-04
P	5,77E-03	6,30E-03	3,68E+00	1,37E-02
Si	8,77E-03	3,24E-03	7,79E-01	2,09E-03
As	2,47E+00	2,30E+00	2,31E+00	2,20E+00
Cd	1,65E+00	1,53E+00	1,54E+00	1,47E+00
Cr	6,90E+00	2,75E+00	7,17E-01	2,29E-01
Cu	2,01E-01	1,08E-01	1,25E-01	1,39E-01
Ni	4,33E-02	1,00E-01	4,61E-02	1,77E-01
Pb	3,12E-01	2,45E-01	3,92E-01	2,81E-01
Zn	6,72E-01	9,90E-01	2,58E-01	8,49E-01

Em relação aos elementos maioritários verifica-se que o K, o Ca e o Na são facilmente lixiviáveis. As exceções são o Ca nas CF_G e o K nas CF_L, que estão presentes em quantidades elevadas na cinza mas não nos lixiviados. A fácil solubilidade destes compostos nas cinzas pode ser vantajosa caso as cinzas sejam incorporadas nos solos, uma vez que são nutrientes essenciais às plantas. Relativamente aos elementos minoritários, em todas as cinzas se verifica uma fácil lixiviação do Zn, Cr e Pb. O Zn é também um elemento essencial às plantas, mas em grandes quantidades pode tornar-se tóxico. Já o Cr e Pb não são benéficos para as plantas. A comparação das características dos eluatos com a legislação em vigor será abordada no ponto 5.1.6..

5.1.3.4. Pozolanicidade

A determinação da pozolanicidade das cinzas foi realizada com recurso ao método de Chapelle modificado. O volume de HCl gasto na titulação do ensaio branco foi de 32,5 ml, verificando a condição exigida para a validação

$$\frac{56}{2} \times 32,5 = 910 < 1000$$

Na Tabela 45 são apresentados os volumes de HCl gastos nas titulações das diferentes cinzas e a respectiva quantidade de Ca(OH)_2 fixada, calculada segundo a equação 15. Analisando a actividade pozolânica das diferentes cinzas verifica-se que $\text{CV}_G < \text{CF}_G < \text{CF}_L < \text{CV}_L$. Comparando com as quantidades de componentes pozolanicos determinadas por FRX, as CV_L apresentaram uma maior actividade pozolânica através do ensaio de Chapelle modificado do que era esperado.

Tabela 45 – Volumes de HCl e concentração de $(\text{CaOH})_2$

Amostra	$V_{\text{HCl}} \text{ gasta}$ (ml)	$\text{Ca(OH)}_2 \text{ fixada}$ (mg/g)
CV_G	27,8	382,20
CV_L	23,2	756,26
CF_G	24,8	626,15
CF_L	24,0	691,21

5.1.4. Caracterização cristalográfica

A caracterização através de DRX permitiu identificar quatro fases: quartzo (SiO_2), calcite (CaCO_3), portlandite (Ca(OH)_2) e anorthoclase ($(\text{Na,K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$). Os difractogramas de raio-X das diferentes cinzas, apresentados na Figura 42, são bastante semelhantes entre si. No difractograma das CF_L é possível identificar uma maior quantidades de picos de quartzo, o que está de acordo com a caracterização por FRX.

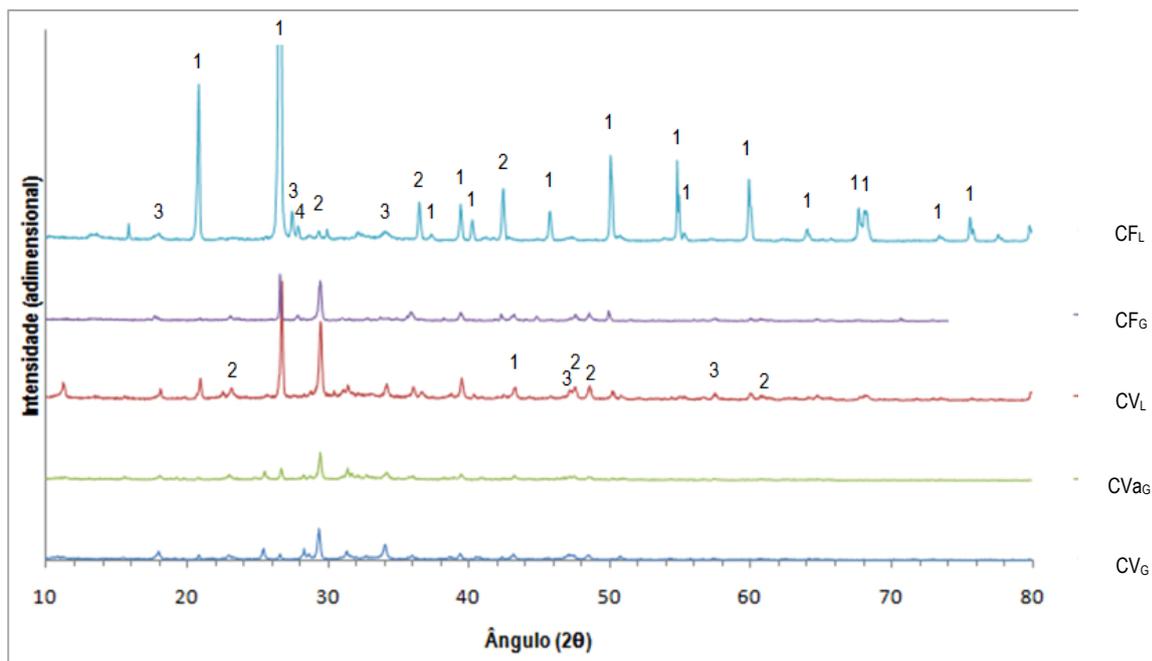


Figura 42 – Difractograma de raios-X das diferentes cinzas. As fases identificadas são:
 (1) SiO_2 ; (2) CaCO_3 ; (3) Ca(OH)_2 ; (4) $(\text{Na,K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$.

5.1.5. Caracterização térmica

A caracterização ATG/ATD permite avaliar o comportamento das diferentes cinzas em função da temperatura. Nas curvas de ATD das cinzas CV_G e CV_L , apresentadas nas Figuras 43 e 44, é possível identificar três picos endotérmicos, situados entre os 100-150 °C, 300-600 °C e 800-850 °C. Estes picos endotérmicos são acompanhados por uma perda de massa: entre os 100-150 °C devido à evaporação de água, entre os 300-600 °C devido à combustão do carbono orgânico e decomposição térmica do Ca(OH)_2 e entre os 800-850 °C devido à decomposição térmica do CaCO_3 . As perdas de massa entre os 300-600 °C e os 800-850 °C são mais acentuadas nas CV_G , indicando a presença de Ca(OH)_2 e CaCO_3 em maiores quantidades nestas cinzas, o que está de acordo com a caracterização química.

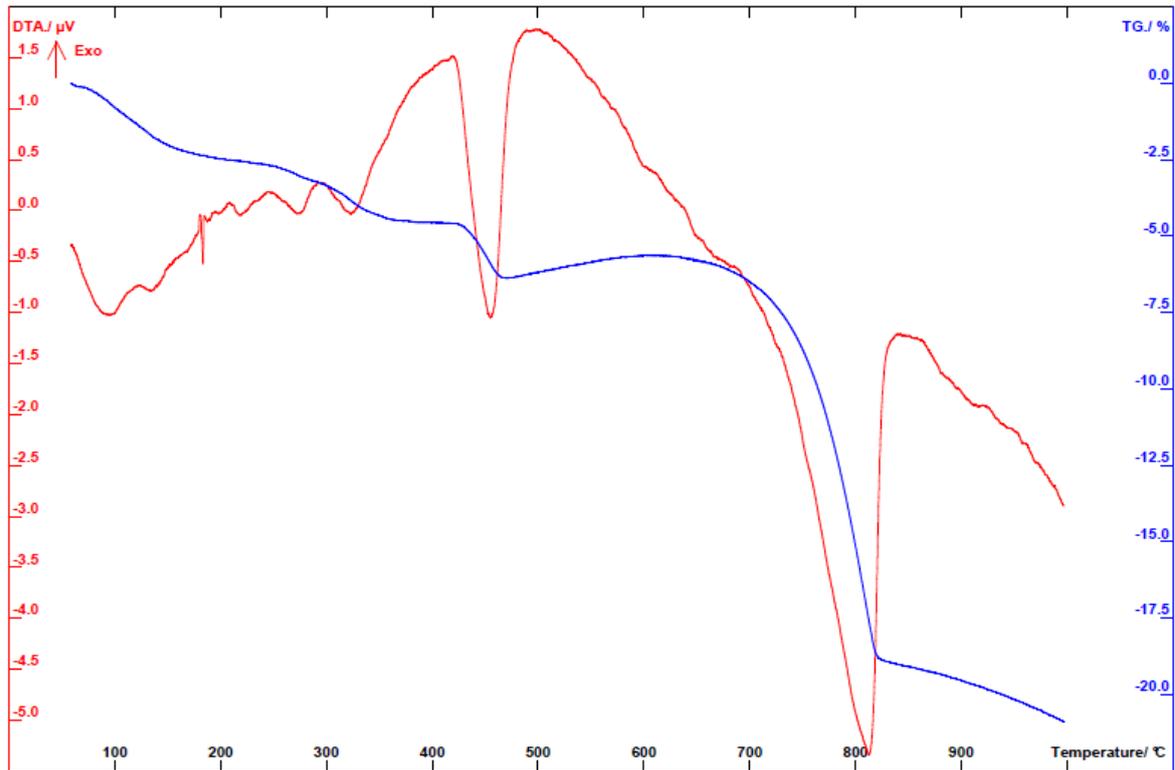


Figura 43 – Curva de análise TG/ATD das cinzas CV₆.

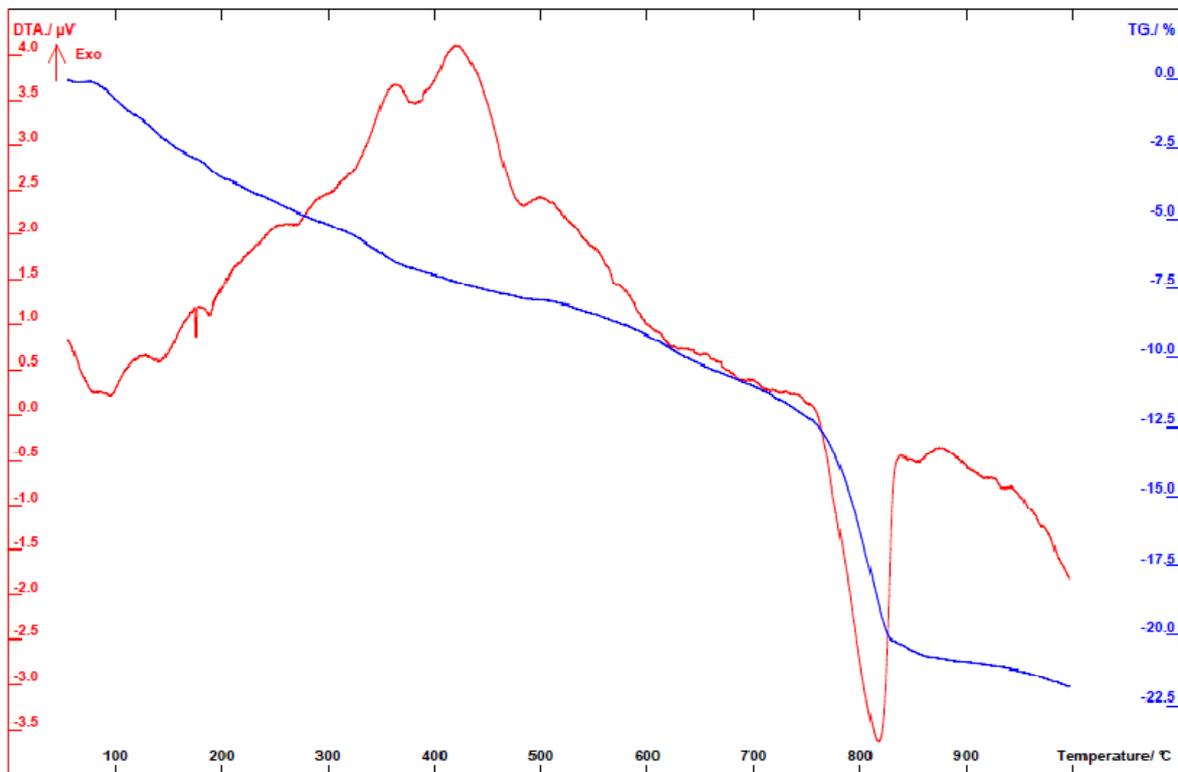


Figura 44 - Curva de análise TG/ATD das cinzas CV_L.

Na caracterização térmica das cinzas CF_G, apresentada na Figura 45, é possível distinguir quatro patamares de perda de massa: entre os 100-110 °C devido à evaporação de água, entre os 150-180 °C devido à volatilização da amostra, entre os 350-600 °C devido à combustão da matéria orgânica e decomposição térmica do Ca(OH)₂ e entre os 800-850 °C devido à decomposição térmica do CaCO₃.

As cinzas CF_L apresentam um comportamento térmico diferente das restantes cinzas. Como se pode observar na Figura 46, entre os 50-110 °C verifica-se um aumento de massa, facto que também se verificou na determinação do teor em humidade, resultando numa humidade negativa. Entre os 120-400 °C verifica-se uma pequena perda de massa, mas a partir desta temperatura e até aos 700 °C volta a distinguir-se um aumento de massa, acompanhada de reacções endotérmicas. Também este aumento de massa se verificou na determinação do teor em carbono orgânico destas cinzas, resultando num teor negativo. Entre os 700-800 °C identifica-se um pico endotérmico acompanhado por uma perda de massa devido à decomposição térmica do CaCO₃, não se verificando diferenças significativas acima dessa temperatura.

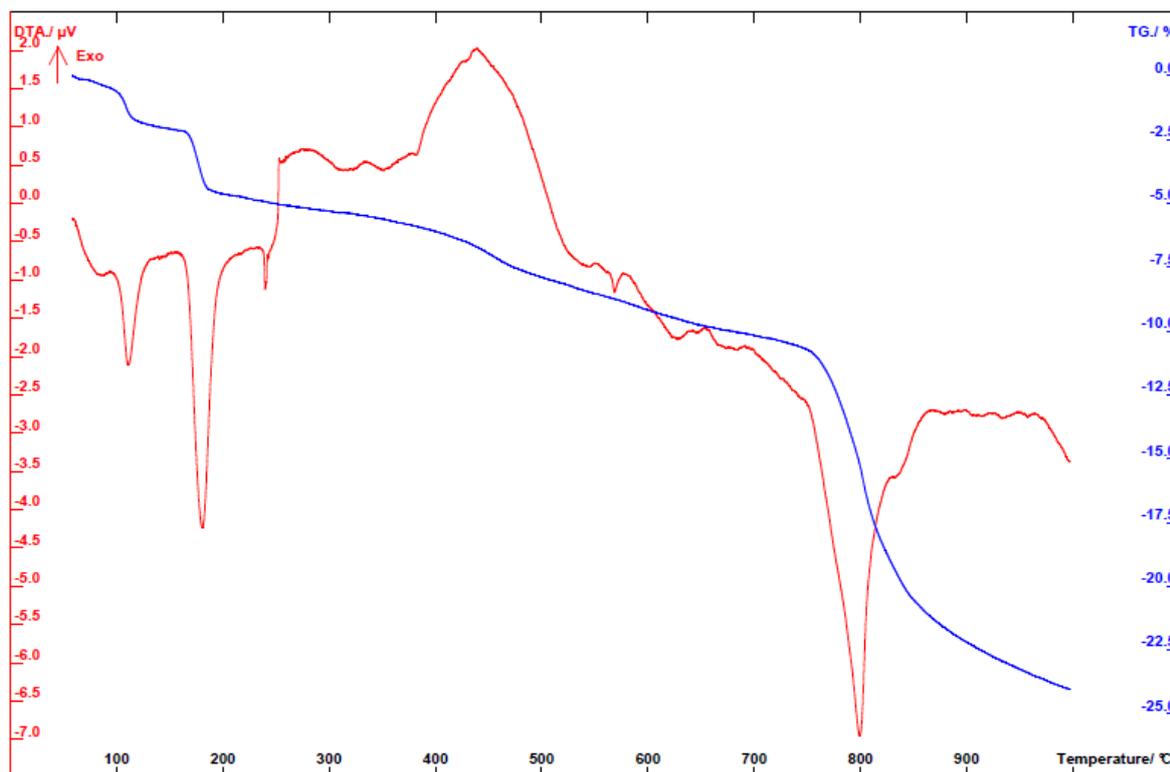


Figura 45 - Curva de análise TG/ATD das cinzas CF_G.

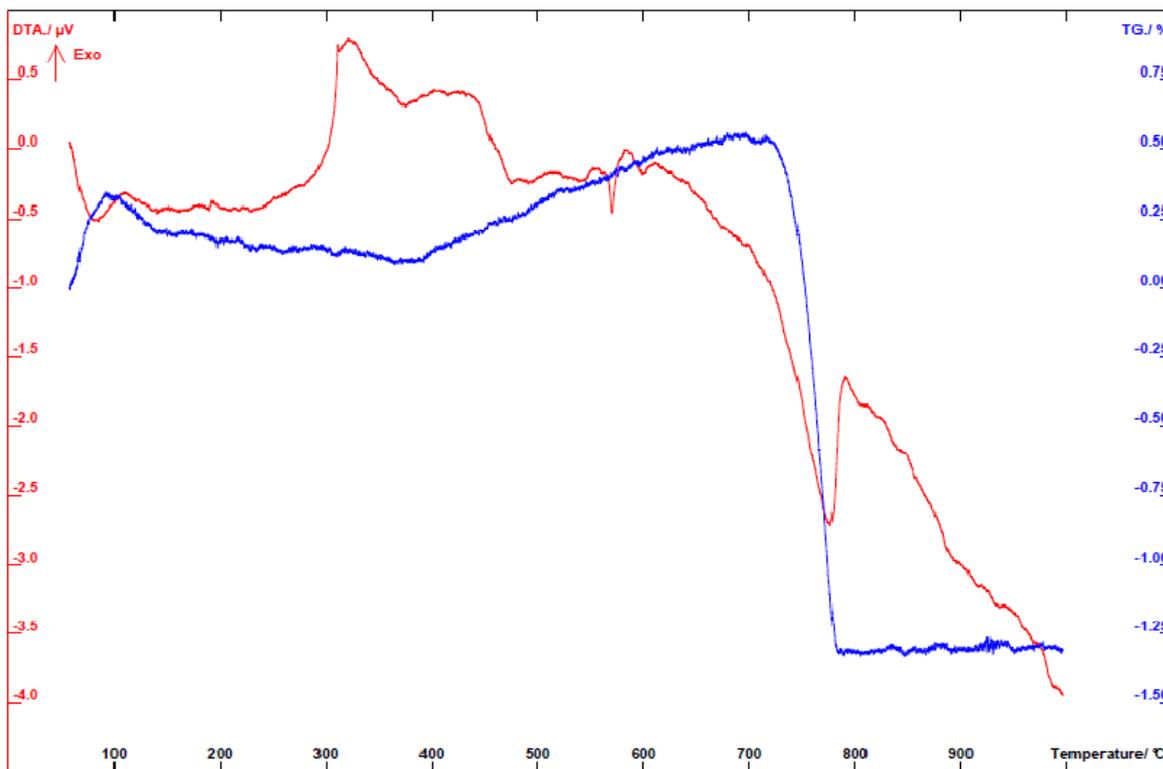


Figura 46 - Curva de análise TG/ATD das cinzas CFL.

5.1.6. Comparação das características das cinzas e respectivos eluatos com a legislação de gestão de resíduos

Conhecidas as características das cinzas de biomassa, é necessário compará-las com os valores legislados. Na Tabela 46 encontram-se compilados os valores máximos nas lamas para deposição em solos agrícolas (Decreto-Lei n.º 276/2009) e os valores nas diferentes cinzas, de forma a facilitar a comparação e avaliar a possibilidade de reciclagem das cinzas nos solos. Analisando a tabela verifica-se que todas as cinzas compreendem valores bastante inferiores aos legislados, pelo que a utilização de cinzas no solo é possível do ponto de vista dos parâmetros analisados. No entanto, devem ser verificados os restantes parâmetros legislados, para confirmar se o mercúrio e os compostos orgânicos também se encontram em quantidades que permitam a utilização nos solos.

Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

Tabela 46 – Comparação entre os valores limite do Decreto-Lei n.º 276/2009 e os valores nas diferentes cinzas.

Parâmetro	Valores limite (mg/kg de matéria seca)	CV _G (mg/kg bs)	CV _L (mg/kg bs)	CF _G (mg/kg bs)	CF _L (mg/kg bs)
Cádmio	20	<4,0	<4,0	<4,0	<4,0
Cobre	1 000	32,74	61,23	81,77	42,17
Níquel	300	152,10	61,31	133,52	33,13
Chumbo	750	31,23	62,93	19,63	30,56
Zinco	2 500	163,51	157,72	254,33	145,31
Crómio	1 000	26,95	43,58	44,94	59,52

Na Tabela 47 encontram-se os valores limite de admissão de resíduos em aterros para inertes e em aterros para resíduos não perigosos. Verifica-se que todas as cinzas são admissíveis em aterros para resíduos não perigosos, mas não em aterros para inertes.

Tabela 47 - Comparação entre os valores limite do Decreto-Lei n.º 183/2009 e os valores nas diferentes cinzas (mg/kg bs; análise ao lixiviado).

Componente	INERTES	NÃO PERIGOSOS	CV _G	CV _L	CF _G	CF _L
As	0,5	5	0,25	0,23	0,23	0,22
Cd	0,04	2	0,07	0,06	0,06	0,06
Cr _{total}	0,5	20	1,86	1,20	0,32	0,14
Cu	2	50	0,07	0,07	0,10	0,06
Ni	0,4	10	0,07	0,06	0,06	0,06
Pb	0,5	10	0,10	0,15	0,08	0,09
Zn	4	50	1,10	1,56	0,63	1,23

5.2. Avaliação da incorporação das cinzas

Tal como referido, foram realizadas várias composições cimentíceas com incorporação de cinzas em diferentes proporções. As CV_G e CV_L foram incorporadas em substituição e em adição ao cimento, nas proporções de 10%, 20% e 30%, enquanto as CF_G e CF_L foram incorporadas em substituição da areia nas proporções de 20%, 30% e 50%. Foi realizado um ensaio branco, sem a incorporação de cinzas, sendo as suas características usadas como termo de referência para as restantes composições.

Em todas as composições foi usada uma relação A/L (ou A/C no caso da adição) de 0,55 e adicionados 1,2 ml de adjuvante (0,3% da massa de cimento). A excepção foi a substituição da areia pelas CF_G , onde estas quantidades não foram suficientes para a trabalhabilidade desejada. A relação A/L foi aumentada para 0,75, tendo-se mantido os 1,2 ml de adjuvante na S.A.F_G – 20% e adicionado 1,7 ml S.A.F_G – 30%. Foi estudado o efeito da incorporação no comportamento da argamassa fresca e nas propriedades dos provetes após 28 dias de cura, sendo os resultados apresentados de seguida.

5.2.1. Comportamento da argamassa fresca

As propriedades da argamassa fresca avaliadas foram a consistência, a densidade e o tempo de presa, apresentados na Tabela 48. Na determinação da densidade foram realizados 3 ensaios para cada composição, sendo o valor apresentado correspondente à média dos 3 ensaios. O recipiente usado nos ensaios apresentou uma massa com água de 383,75 g. Na Tabela 64 do Anexo II são apresentados os valores registados nos diversos ensaios.

Verifica-se que a consistência da argamassa fresca foi afectada pela incorporação de cinzas em todas as composições. Na substituição e adição das cinzas volantes o valor de consistência diminuiu com o aumento da percentagem de cinzas, sendo em todas as composições inferior ao valor obtido para o ensaio branco (150 mm). Na substituição de 20% de areia pelas CF_G verificou-se uma consistência de 115 mm, tendo este valor aumentado para 135 mm na S.A.F_G – 30%, efeito da adição de uma maior quantidade de adjuvante. Na substituição pelas CF_G verificou-se uma consistência de 153 mm, superior ao ensaio branco, tendo este valor diminuído com o aumento da percentagem de cinzas. Não se verificam diferenças significativas entre as CV_G e CV_L , mas em relação às cinzas de fundo as diferenças foram claras, indicando que as CF_G absorvem mais água que as CF_L , provavelmente devido ao elevado teor em matéria orgânica.

Tabela 48 – Propriedades da argamassa fresca das diferentes composições.

Amostra	Consistência (mm)	Densidade (g/cm ³)	Início de presa (min)
Branco – 0%	150	2,20	230
S.C.V _G – 10%	140	2,17	190
S.C.V _G – 20%	134	2,18	185
S.C.V _G – 30%	130	2,18	170
S.C.V _L – 10%	146	2,16	225
S.C.V _L – 20%	130	2,18	225
S.C.V _L – 30%	128	2,14	190
A.C.V _G – 10%	148	2,15	255
A.C.V _G – 20%	135	2,17	245
A.C.V _G – 30%	120	2,20	210
A.C.V _L – 10%	138	2,15	285
A.C.V _L – 20%	133	2,19	255
A.C.V _L – 30%	119	2,21	245
S.A.F _G – 20%	115	2,10	230
S.A.F _G – 30%	135	2,12	225
S.A.F _L – 20%	153	2,14	256
S.A.F _L – 30%	150	2,17	215
S.A.F _L – 50%	130	2,16	225

No geral, a densidade da argamassa fresca aumentou com a percentagem de cinzas. Na substituição do cimento pelas volantes a densidade foi inferior ao ensaio branco em todas as composições e ao incorporar 30% das CV_L verificou-se uma diminuição da densidade. Na adição verificou-se que o aumento de densidade atinge as 2,20 g/cm³ do branco na incorporação de 30%. Na incorporação das cinzas de fundo a diminuição da densidade da argamassa fresca foi mais acentuada.

Em relação ao tempo de presa, é sabido que varia com diversos factores, como a distribuição do tamanho das partículas, a razão água:ligante ou o teor em carbono orgânico. Verificou-se a diminuição do tempo de presa com o aumento da percentagem de incorporação, tal como era esperado.

5.2.1. Comportamento após 28 dias

Após cura em atmosfera controlada durante 28 dias os provetes foram desmoldados e as suas propriedades foram avaliadas.

A densidade dos provetes foi calculada após a desmoldagem (ao fim de 24 horas) e 28 dias. Foram pesados os três provetes de cada composição e a densidade foi determinada dividindo a massa pelo volume do provete, uma vez que as suas dimensões são conhecidas. Na Tabela 44 do Anexo II são apresentados os resultados das diversas determinações. Na Figura 47 estão representados os valores médios de cada composição, sendo que a primeira coluna é referente à densidade após desmoldagem e a segunda (mais clara) representa a densidade ao fim de 28 dias. Em todas as composições se verificou uma diminuição no valor da densidade com o avançar do tempo, como era esperado.

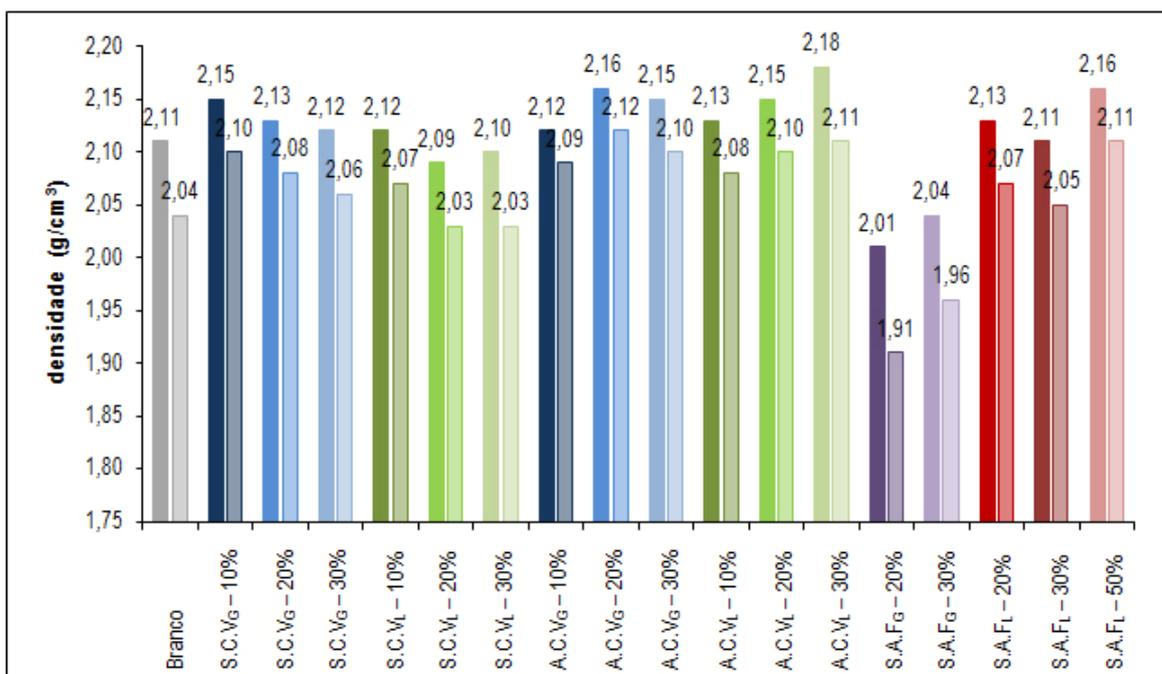


Figura 47 – Densidades determinadas ao fim de 1 e 28 dias.

A resistência à flexão foi determinada nos três provetes de cada composição e a resistência à compressão foi em quatro dos seis meios-prismas resultantes dos ensaios de flexão. Na Tabela 65 e 66 e 38 do Anexo II encontram-se compilados os resultados de cada ensaio de resistência à flexão e compressão. Nas Figuras 48 e 49 são apresentados, respectivamente, os valores médios de resistência à flexão e compressão.

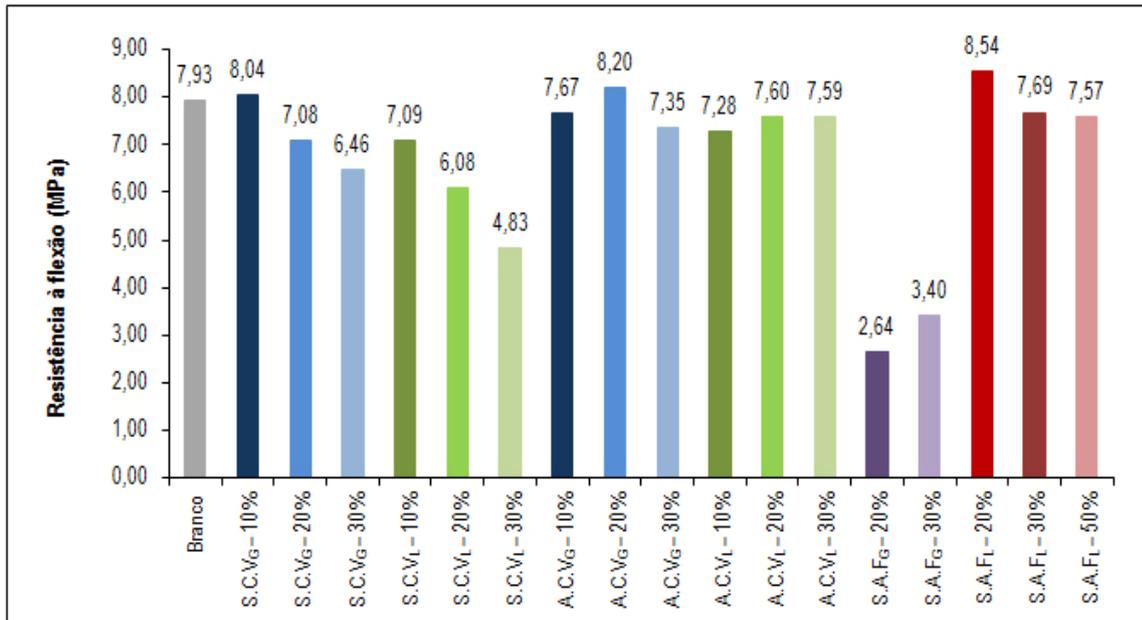


Figura 48 – Valores obtidos nos ensaios de resistência à flexão das diferentes composições.

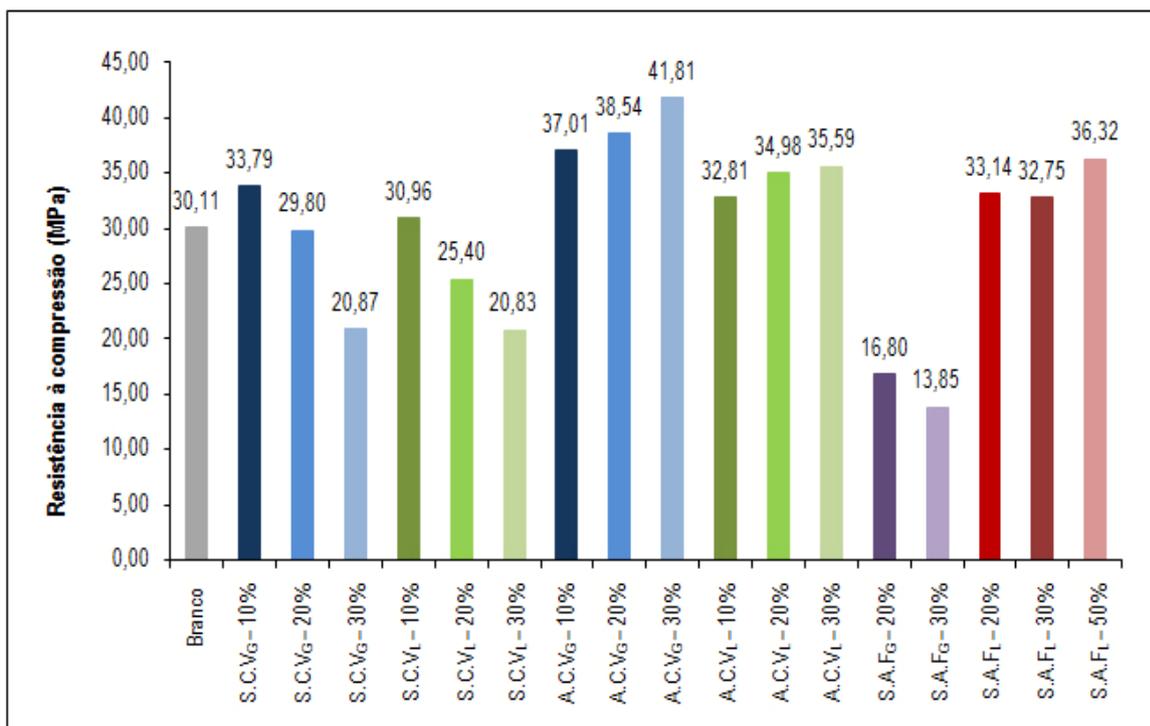


Figura 49 – Valores obtidos nos ensaios de resistência à compressão das diferentes composições.

Para cada composição, os coeficientes de absorção de água por capilaridade foram determinados em dois meios-prismas resultantes dos ensaios de resistência à flexão. Na Figura 50 estão representados os valores médios dos coeficientes de absorção para cada composição. No Anexo II são apresentados os gráficos a partir dos quais foram determinados os coeficientes para cada composição.

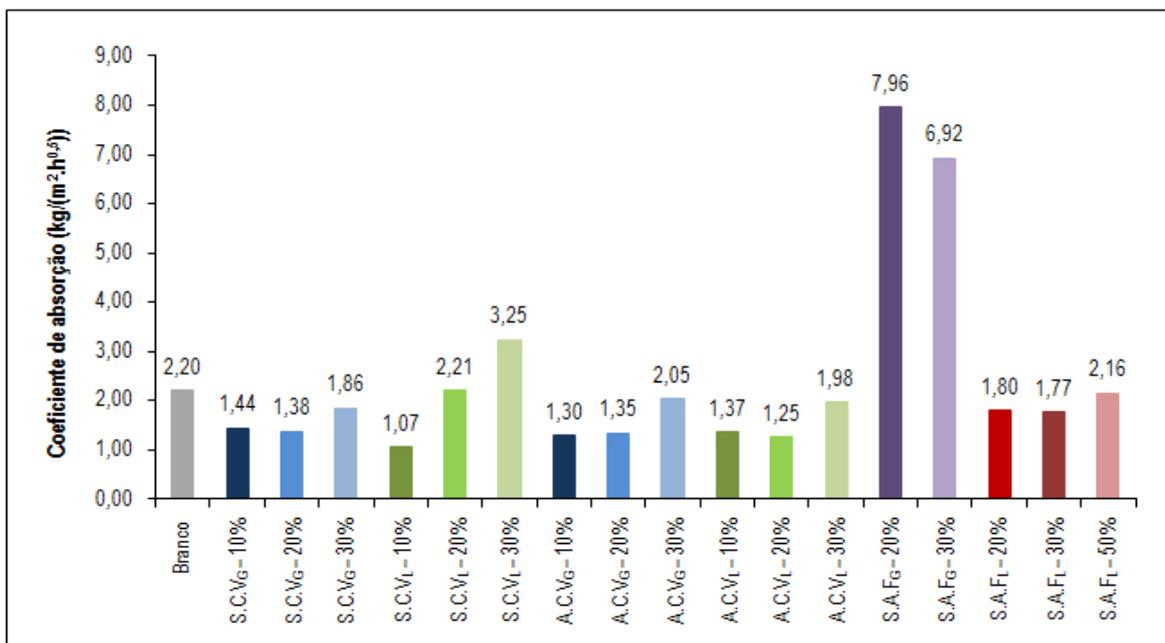


Figura 50 – Coeficientes de absorção determinados para as várias composições.

A absorção de água por imersão foi determinada nos mesmos meios-prismas que a absorção por capilaridade. Na Tabela 67 do Anexo II estão compiladas as massas registadas e a absorção para cada ensaio. Na Figura 51 são apresentados valores médios de absorção para cada composição. Em todas as incorporações se verifica uma tendência de aumento de absorção com o incremento da percentagem de cinzas.

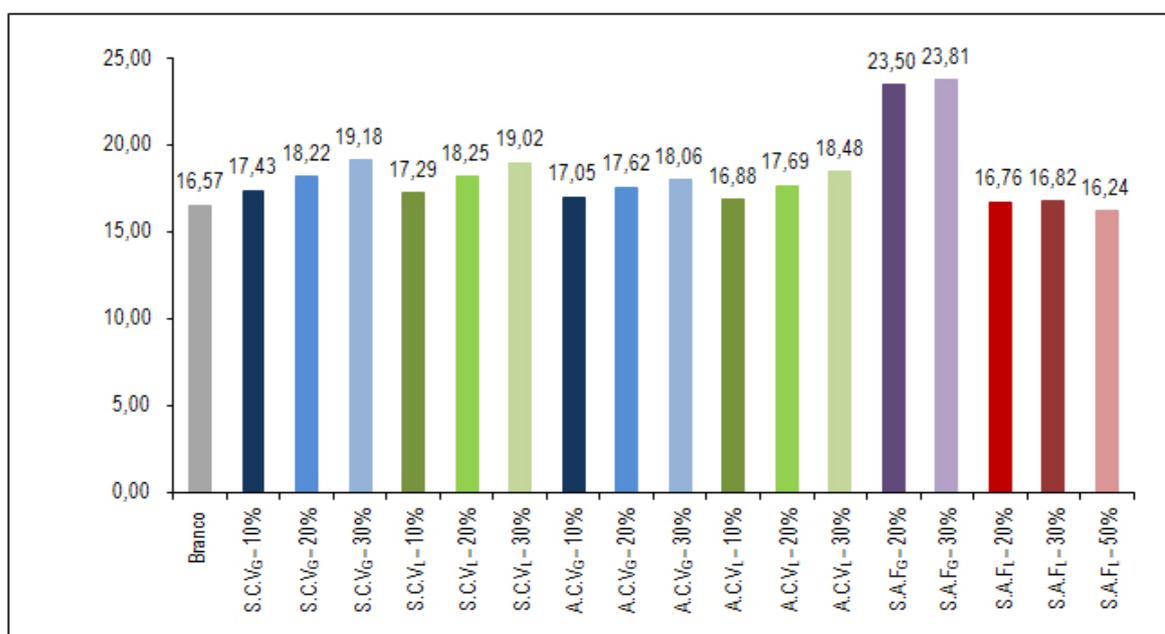


Figura 51 – Coeficientes de absorção por imersão determinados para as várias composições.

Na substituição de 10% e 20% de cimento pelas cinzas volantes verificaram-se resistências mecânicas bastante satisfatórias, enquanto na substituição de 30% os provetes revelaram já uma diminuição significativa da resistência mecânica. A resistência à compressão na incorporação de 30% foi somente cerca de 70% da resistência do branco. Ao fim de 28 dias de cura, a substituição por 10% de CV_G apresentou uma resistência à compressão de 33,79 MPa, um aumento considerável na resistência. Dos resultados obtidos pode concluir-se que a substituição de cimento por cinzas volantes da combustão é possível até 20%, de forma a garantir as propriedades dos materiais cimentícios. Ambas as cinzas tiveram efeitos semelhantes, não se verificando diferenças significativas entre as cinzas da grelha e as cinzas do leito fluidizado.

As resistências mecânicas dos provetes aumentaram significativamente com a adição de cinzas volantes ao cimento, em ambas as cinzas. Verificaram-se aumentos entre os 8% e os 38% nas resistências à compressão, revelando que a adição de cinzas promove um aumento na qualidade do cimento. As CV_G apresentaram melhores propriedades que as CV_L , revelando uma maior qualidade para incorporação. Os principais factores que podem ter influenciado a resistência destes provetes foram o teor de humidade das cinzas, a granulometria da incorporação e o teor em carbono orgânico. O aumento do teor de humidade e do teor de carbono orgânico podem afectar positivamente, devido ao seu efeito de compactação, aumentando assim a densidade, o que resulta em resistências mecânicas mais elevadas. A contribuição da pozolanicidade das cinzas pode também ser considerada, apesar do seu efeito não ser tão evidente ao fim dos primeiros 28 dias. A resistência à flexão dos provetes não sofreu variações significativas com o aumento da percentagem de cinzas.

Na substituição de areia pelas cinzas de CF_G revelou resultados bastante fracos nas proporções de 20% e 30%, não se tendo por isso testado mais nenhuma proporção. Já com as cinzas CF_L os provetes mantiveram as suas propriedades até à incorporação de 50%, o que revela um uso promissor das cinzas de fundo do leito como substituto da areia. Na substituição de 50% os provetes apresentaram aumentos na ordem dos 19% na resistência à compressão, indicando o efeito adjuvante das CF_L . A porosidade elevada das CF_G , levou à diminuição das resistências. Os coeficientes de absorção de água e a capilaridade indicaram a fraca compactação das cinzas, também visível na resistência à flexão dos provetes.

Capítulo 6

Considerações finais

O presente estudo teve como principal objectivo avaliar as possibilidades de gestão de cinzas produzidas em centrais termoeléctricas ou de cogeração a operar em Portugal, conseguido através dos resultados:

- Foi realizada a estimativa do montante de cinzas produzidas em Portugal Continental em centrais termoeléctricas, ou de cogeração, operadas com biomassa, nos dias de hoje e no futuro;
- Foram determinadas as características das cinzas produzidas nessas centrais, analisando o caso de uma instalação;
- Foi avaliada a possibilidade de incorporação das cinzas de biomassa em materiais cimentícios;
- Foram avaliadas opções de gestão de cinzas e respectivo enquadramento legal (numa perspectiva de gestão de resíduos);

De forma a avaliar a problemática da produção de cinzas no país foi realizado um estudo acerca das centrais existentes e previstas. Numa primeira fase foi realizado o levantamento das existências e características das centrais, permitindo assim avaliar a potência instalada. Actualmente existem no país 6 centrais termoeléctricas dedicadas e 8 centrais de cogeração a biomassa, perfazendo um total de 160 MVA (410,3 MW_t). No futuro estão previstas 17 novas centrais termoeléctricas a biomassa, correspondentes a um aumento de 172,7 MVA (535,5 MW_t) na potência instalada no país a partir de biomassa. Avaliada a disponibilidade do recurso no país e os consumos pelas centrais, prevê-se que a BFR disponível não seja suficiente para alimentar todas as centrais, sendo aconselhável a criação de incentivos à recolha de BFR, aumentando a remuneração actual da biomassa e evitando a exportação. Para além disso, começam a surgir culturas energéticas no país, apesar de não serem ainda suficientes.

Foi então estimada a produção de cinzas em Portugal, resultando num total de 90 mil toneladas secas nos dias de hoje e 205 mil toneladas secas no futuro. Torna-se assim evidente a necessidade de opções de gestão capazes de lidar com estas quantidades.

Actualmente, grande parte das cinzas de biomassa produzidas em Portugal são depositadas em aterro ou recicladas na agricultura, a maioria das vezes sem qualquer tipo de controlo. Há também conhecimento da incorporação de cinzas na construção de estradas, apesar da falta de estudos realizados nessa área.

Numa perspectiva de gestão de resíduos, foi avaliada a possibilidade de utilização das cinzas em solos agrícolas e florestais. Para além da eliminação das cinzas, a utilização nos solos é bastante benéfica, uma vez que as cinzas apresentam um elevado valor nutritivo. Segundo o Decreto-Lei que regula a deposição de lamas na agricultura, tanto as cinzas volantes como as cinzas de fundo compreendem reduzidos teores de metais pesados, características que permitem a sua utilização. No entanto, o mercúrio e os compostos orgânicos devem ser quantificados, de modo a confirmar esta possibilidade. Apesar da possibilidade de deposição nos solos, devem ser realizados estudos que permitam avaliar os efeitos das cinzas nos solos. No caso da deposição em aterro, as cinzas apresentam valores de lixiviado que permitem a deposição em aterros de resíduos não perigosos. A opção pela deposição em aterro só deve ser feita quando não for possível nenhum outro processo de reciclagem ou valorização técnica ou economicamente viável.

A valorização das cinzas de biomassa nos solos é uma opção bastante vantajosa: os nutrientes extraídos dos solos durante a recolha da biomassa ficam acumulados nas cinzas, transformando-as num resíduo com elevado poder nutritivo. Para além disso, é importante fechar o ciclo de materiais, de forma a não perturbar o ambiente. Apesar das cinzas volantes serem caracterizadas por apresentarem teores de metais pesados elevados, podendo levar à exclusão dessa fracção do ciclo de materiais, nas cinzas estudadas não se verificaram aumentos significativos de metais pesados nas cinzas volantes.

Os resultados da incorporação revelaram um bom potencial para a utilização das cinzas de biomassa em materiais cimentícios, não sendo as propriedades da argamassa fresca afectadas significativamente pela incorporação. A razão água:ligante pode ser mantida constante em todas as composições com as cinzas volantes, mantendo-se a trabalhabilidade. Por outro lado, foi necessária a adição de mais água para manter a trabalhabilidade nos provetes realizados com substituição das cinzas de fundo. Na adição das cinzas volantes verificou-se um aumento significativo nas resistências com o aumento da proporção. Na adição de maiores proporções o aumento é ainda mais significativo. A substituição pelas cinzas volantes também revelou boas propriedades, apesar da ligeira descida verificada na incorporação de maiores quantidades. A absorção de água e a capilaridade mantiveram-se constantes em todas as incorporações, à excepção das cinzas de fundo da grelha. A substituição de areias pelas cinzas do leito revelou também um enorme potencial, uma vez que as propriedades dos provetes foram melhoradas com a incorporação. Apesar dos resultados positivos verificados na incorporação das cinzas, são necessários mais estudos acerca da durabilidade para garantir a qualidade das cinzas em aplicações práticas.

Para além da possibilidade de utilização de cinzas nos solos e da incorporação em materiais cimentícios (que carecem estudos complementares e a longo-prazo), as cinzas de biomassa podem também ser valorizadas através da incorporação em materiais de construção, agregados leves e argamassas e betões,

tal como realizado com as cinzas volantes de carvão, cinzas de incineração de resíduos sólidos urbanos e cinzas de resíduos hospitalares. Contudo, todas estas opções de gestão devem ser bem estudadas, de forma a prevenir a contaminação ou efeitos nefastos para o ambiente.

Referências Bibliográficas¹

ADENE e INETI (2001). *Fórum Energias Renováveis em Portugal – Relatório Síntese*, ADENE/INETI.

Adamiec, P., Benezet, J.-C., Benhassaine, A. (2008). "Pozzolan reactivity of silico-aluminous fly ash", in: *Particuology*, 6: 93-98.

Almeida, T. (s.d.). *The analysis report of Plant n.º 13: Cofiring of biomass - evaluation of fuel procurement and handling in selected existing plants and exchange of information (COFIRING) – Part 2*, CBE e Altener (disponível na internet em: <http://www.afbnet.vtt.fi/r13.pdf>).

Altri (2007). *Rede de Centrais de Biomassa Florestal, Apresentação* (disponível na internet em: <http://www.altri.pt/Download.aspx?ResourceId=8015>).

Antiohos, S.K., Papadakis, V.G., Chaniotakis, E., Tsimas, S. (2007). "Improving the performance of ternary blended cements by mixing different types of fly ashes", in: *Cement and Concrete Research*, 37: 877-885.

Arvelakis, S., Folkedahl, B., Dam-Johansen, K., Hurley, J. (2006). "Studying the Melting Behavior of Coal, Biomass, and Coal/Biomass Ash Using Viscosity and Heated Stage XRD Data", in: *Energy & Fuels*, 20: 1329-1340.

Arthur D. Little International, Inc. (1985). *Resíduos florestais para produção de energia em Portugal*. Techninvest, SARL.

ASTM C618 (2002). *Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as Mineral Admixture in Portland Cement Concrete*, American Society for Testing and Materials.

Azevedo, A.F.F.L.C. (2002). *Betões de elevado desempenho com incorporação de cinzas volantes*, Dissertação de Doutoramento, Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho.

Bakışgan, C., Dumanlı, A.G., Yürüm, Y. (2009). "Trace elements in Turkish biomass fuels: Ashes of wheat straw, olive bagasse and hazelnut shell", in *Fuel*, 88: 1842-1851.

¹ Todos os endereços electrónicos apresentados foram validados a 25 de Junho de 2010.

- Barbosa, R.P.F. (2005). *Caracterização química e ecotoxicológica de escórias e cinzas resultantes da co-combustão de lamas e carvão*, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
- Barreto, L. (1980). *Fontes de biomassa do sector florestal e das indústrias florestais*, Congresso Nacional de Aproveitamento de Desperdícios Agro-Industriais e Piscatórios, Lisboa, 15 a 20 Junho.
- Barroso, V. (2001). *Bioenergia sob a perspectiva de uma empresa de electricidade – a central termoelétrica de Mortágua*, In: *Programa e Actas do Workshop Internacional Biomassa e Bioenergia – Economia, Mercados e Oportunidades*, Lisboa, 15 e 16 de Outubro.
- Batra, V.S., Urbonaitė, S., Svensson, G. (2008). *Characterization of unburned carbon in bagasse fly ash*, in: *Fuel*, 87: 2972-2976.
- Baxter, L.L., Miles, T.R., Miles Jr., T.R., Jenkins, B.M., Milne, T., Dayton, D., Bryers, R.W., Oden, L.L. (1998). *The behaviour of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences*, in: *Fuel Processing Technology*, 54: 47-78.
- Bessa, E.M. (2008). *Implementação de Ecopontos Florestais*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Bethanis, S., Cheeseman, C.R., Sollars, C.J. (2002). *Properties and microstructure of sintered incinerator bottom ash*, in: *Ceramics International*, 28: 881-886.
- Bhattacharya, S.C. (1998). *State of the Art of Biomass Combustion*, in: *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 20: 113-135.
- Biedermann, F., Obernberger, I. (2005). *Ash-related Problems during Biomass Combustion and Possibilities for a Sustainable Ash Utilisation*. (disponível na internet em: <http://www.bios-bioenergy.at/uploads/media/Paper-Biedermann-AshRelated-2005-10-11.pdf>).
- Blanco, F., Garcia, M.P., Ayala, J. (2005). *Variation in fly ash properties with milling and acid leaching*, in: *Fuel*, 84: 89-96.
- Borlini, M.C., Sales, H.F., Vieira, C.M.F., Conte, R.A., Pinatti, D.G., Monteiro, S.N. (2005). *Cinza da lenha para aplicação em cerâmica vermelha. Parte I: características da cinza*, in: *Cerâmica*, 51: 192-196.

- Bushnell, D.J., Haluzok, C., Dadkhan-Nikoo, A. (1989). *Biomass fuel characterization: testing and evaluating the combustion characteristics of selected biomass fuels*, Oregon, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do Estado de Oregon.
- CBE (1993). *Estimativa de disponibilidades de biomassa florestal residual no país*. Centro da Biomassa para a Energia, Miranda do Corvo.
- CBE (2008). *Utilização da biomassa florestal residual para aproveitamento energético*, Miranda do Corvo.
- CELPA e AIMMP (2004). *Centrais Eléctricas de Biomassa – Uma opção Justificável?*, CELPA/AIMMP, Lisboa (disponível na internet em: http://www.celpa.pt/images/pdf/art213_brochura_centrais.pdf).
- CEN/TS 14588 (2003). *Solid biofuels – Terminology, definitions and descriptions*, CEN - Comité Europeu de Normalização, Bruxelas.
- CEN/TS 14774-3 (2004). *Solid biofuels – Methods for the determination of moisture content – oven dry method*, CEN - Comité Europeu de Normalização, Bruxelas.
- CEN/TS 14775 (2004). *Solid biofuels – Methods for the determination of moisture ash content*, CEN - Comité Europeu de Normalização, Bruxelas.
- CEN/TS 14780 (2005). *Solid biofuels – Methods for sample preparation*, CEN - Comité Europeu de Normalização, Bruxelas.
- CEN/TS 15149-2 (2006). *Solid biofuels – Methods for the determination of particle size distribution – Part 2: Vibrating screen method using sieve apertures of 3,15 mm and below*, CEN - Comité Europeu de Normalização, Bruxelas.
- CEN/TS 15290 (2006). *Solid biofuels – Determination of major elements*, CEN - Comité Europeu de Normalização, Bruxelas.
- Channiwala, S.A., Parikh, P.P. (2002). "A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels", in: *Fuel*, 81: 1051-1063.
- Cobo, M., Gálvez, A., Conesa, J.A., Correa, C.M. (2009). "Characterization of fly ash from a hazardous waste incinerator in Medellin, Colombia", in: *Journal of Hazardous Materials*, 168: 1223-1232.
- Comissão das Comunidades Europeias (2002). *Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social e ao Comité das Regiões – Para uma estratégia temática de protecção do solo*, COM (2002) 179 final.

- Comissão das Comunidades Europeias (2005). *Comunicação da Comissão – Plano de acção Biomassa*, COM (2005) 628 final.
- Comissão das Comunidades Europeias (2006). *Livro Verde – Estratégia europeia para uma energia sustentável, competitiva e segura*, COM (2006) 105 final.
- Comissão das Comunidades Europeias (2007). *Comunicação da Comissão ao Conselho e ao Parlamento Europeu – Roteiro das Energias Renováveis – Energias Renováveis no Século XXI: construir um futuro mais sustentável*, COM (2006) 848 final.
- Comissão Europeia (1997). *Comunicação da Comissão – Energia para o futuro: fontes de energia renováveis – Livro Branco para uma Estratégia e um Plano de Acção comunitários*, COM (97) 599 final.
- Comissão Europeia (2005). *Biomass – Green energy for Europe*, Directorate-General for Research, Sustainable Energy Systems.
- Cordeiro, G.C., Toledo Filho, R.M., Tavares, L.M., Fairbairn, E.M.R. (2008). “*Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars*”, in: *Cement & Concrete Composites*, 30: 410-418.
- Cordeiro, G.C., Toledo Filho, R.M., Fairbairn, E.M.R. (2009a). “*Caracterização de cinza de bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios*”, in: *Química Nova*, 32: 82-86.
- Cordeiro, G.C., Toledo Filho, R.M., Fairbairn, E.M.R. (2009b). “*Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash*”, in: *Construction and Building Materials*, 23: 3301-3303.
- Cordeiro, G.C., Désir, J.M. (2010). “*Potencial de argila caulínica de Campos dos Goytacazes, RJ, na produção de pozolana para concreto de alta resistência*”, in: *Cerâmica*, 56: 71-76.
- Correio de Azeméis (2006). “*Central de biomassa é uma realidade*”, publicado na edição de 8 de Fevereiro (disponível na internet em: <http://www.oazonline.com/?op=artigo&id=342&mn=38>).
- Costa, M. (2008). *Biomassa para energia – Apontamentos da disciplina de Energias Renováveis*, Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico.
- Coutinho, A.S. (1997). *Fabrico e Propriedades do Betão – Volume I*, LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.
- Cremers, M.F.G. (2009). *IEA Bioenergy Task 32 – Technical status of biomass co-firing*. KEMA Nederland B.V., Arnhem, Holanda.

- Cuiping, L., Chuangzhi, L., Yanyongjie, Haitao, H. (2004). *“Chemical elemental characteristics of biomass fuels in China”*, in: *Biomass and Bioenergy*, 27: 119-130.
- Daugherty, E.C. (2001). *Biomass Energy Systems Efficiency: Analyzed through a Life Cycle Assessment*, Lund University International Master's Programme In Environmental Science M.Sc. (LUMES) (disponível na internet em: http://www.lumes.lu.se/database/alumni/99.00/theses/daugherty_erik.pdf).
- Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 de Maio. Diário da República n.º 119, Série I.
- Decreto-Lei n.º 33-A/2005, de 16 de Fevereiro. Diário da República n.º 33, Série I.
- Decreto-Lei n.º 118/2006, de 21 de Junho. Diário da República n.º 118, Série I.
- Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro. Diário da República n.º 171, Série I.
- Decreto-Lei n.º 225/2007, de 31 de Maio. Diário da República n.º 105, Série I.
- Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de Agosto. Diário da República n.º 153, Série I.
- Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de Outubro. Diário da República n.º 192, Série I.
- Demeyer, A., Voundi Nkana, J.C., Verloo, M.G. (2001). *“Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview”*, in: *Bioresources Technology*, 77: 287-295.
- Demirbas, A. (2003a). *“Sustainable cofiring of biomass with coal”*, in: *Energy Conversion and Management*, 44: 1465-1479.
- Demirbas, A. (2003b). *“Trace metal concentrations in ashes from various types of biomass species”*, in: *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 25: 743-751.
- Demirbas, A. (2004). *“Combustion characteristics of different biomass fuel”*, in: *Progress in Energy and Combustion Science*, 30: 219-230.
- Demirbas, A. (2005). *“Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues”*, in: *Progress in Energy and Combustion Science*, 31: 171-192.
- Demirbas, A. (2007). *“Combustion of biomass”*, in: *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 29: 549-561.

DGEG (2006). *Estratégia Nacional para a Energia – A criação de uma rede de centrais a biomassa dedicadas* (disponível na internet em:

http://www.enersilva.org/areasubir/legislacion/Estrategia_Nacional_para_a_Energia.pdf).

DGRF (2007). *Apresentação dos resultados do Inventário Florestal Nacional (2005-2006)*. (disponível na internet em: <http://www.afn.min-agricultura.pt/portal/ifn>)

DIN 38414-S4 (1984). *German standard methods for the examination of water, waste water and sludge – Sludge and sediments (group S) – Determination of leachability by water (S4)*, Deutsches Institut für Normung e. V., Berlim.

Dias, J.J.M. (2002). *Utilização da biomassa: avaliação dos resíduos e utilização de pellets em caldeiras domésticas*, Dissertação de Mestrado, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico.

Dias, S.M., Silva, R.B., Barreiro, F., Costa, M. (2006). *Avaliação do potencial de produção e utilização de CDR em Portugal Continental – Estudos base*, CEBQ – Centro de Engenharia Biológica e Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Diniz, D.S. (2008). *Produção de álcool etílico utilizando como matérias primas resíduos florestais e agrícolas*, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

Directiva 2001/77/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Setembro de 2001, relativa à promoção da electricidade produzida a partir de fontes de energia renováveis no mercado interno da electricidade.

Directiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril de 2009, relativa à promoção de energia proveniente de fontes renováveis que altera e subsequentemente revoga as Directivas 2001/77/CE e 2003/30/CE.

Domalski, E.S., Jobe Jr., T.L., Milne, T.A. (1986). *Thermodynamic Data for Biomass Conversion and Waste Incineration*, National Bureau of Standards, Solar Energy Research Institute, Estados Unidos da América.

Easterly J.L, Burnham, M. (1996). "Overview of biomass and waste fuel resources for power production", in: *Biomass and Bioenergy*, 10: 79-92.

EDP (2006). *Relatório e Contas 2006 – Caderno de Sustentabilidade* (disponível na internet em: http://www.edp.pt/pt/sustentabilidade/PublicacoesRelatorios/relatorios/Relatorios%20Sustentabilidade/sustentabilidade_2006.pdf)

- Emilson, S., Bergström, J. (2006). *International Handbook: From Extraction of Forest Fuels to Ash Recycling*, RecAsh, Swedish Forest Agency, Suécia.
- EN 1015-3 (1999). *Methods of test for mortar for masonry – Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table)*, CEN - Comité Européu de Normalização, Bruxelas.
- EN 1015-6 (1998). *Methods of test for mortar for masonry – Part 6: Determination of bulk density of fresh mortar*, CEN - Comité Européu de Normalização, Bruxelas.
- EN 1015-18 (2002). *Methods of test for mortar for masonry – Part 18: Determination of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar*, CEN - Comité Européu de Normalização, Bruxelas.
- Enersilva (2007). *Enersilva - Promoção do uso da biomassa florestal para fins energéticos no sudoeste da Europa (2004-2007)*, Projecto Enersilva (disponível na internet em: <http://www.enersilva.org>).
- Fedje, K.K., Rauch, S., Cho, P., Steenari, B.-M. (2009). *“Element associations in ash from waste combustion in fluidized bed”*, in: *Waste Management*, in press
- Ferreira, R.M. (2000). *Avaliação de ensaios de durabilidade do betão*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho.
- Ferro, M.A.C. (2003). *Reciclagem de cinzas volantes por vitroceraçmização*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro.
- Figo, S. (2006). *“EUBIONET II – Efficient trading of biomass fuels and analysis of fuel supply chains and business models for market actors by networking. WP1: Current situation and future trends in biomass fuel trade in Europe – Country report of PORTUGAL”*, CBE.
- Forteza, R., Far, M., Seguí, C., Cerdá, V. (2004). *“Characterization of bottom ash in municipal solid waste incinerators for its use in road base”*, in: *Waste Management*, 24: 899-909.
- Franco, C., Pinto, F., Gulyurtlu, I., Cabrita, I. (2003). *“The study of reactions influencing the biomass steam gasification process”*, in: *Fuel*, 82: 835-842.
- Genazzini, C., Giaccio, G., Ronco, A., Zerbino, R. (2005). *“Cement-based materials as containment systems for ash from hospital waste incineration”*, in: *Waste Management*, 25: 649-654.
- Gogebakan, Z., Selçuk, N. (2009). *“Trace elements partitioning during co-firing biomass with lignite in a pilot-scale fluidized bed combustor”*, in: *Journal of Hazardous Materials*, 162: 1129-1134.

- Gómez-Barea, A., Vilches, L.F., Leiva, C., Campoy, M., Fernández-Pereira, C. (2009). "Plant optimisation and ash recycling in fluidised bed waste gasification", in: *Chemical Engineering Journal*, 146: 227-236.
- Gominho, J. (2008). "Biomassa e Resíduos Florestais", *Comunicação oral in: Jornadas do Ambiente – Energia*, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, 12 e 13 de Março. (disponível na internet em: http://aewww.isa.utl.pt/cntdl/jornamb08/BiomassaEResiduosFlorestais_JorgeGominho.pdf).
- Górecka, H., Chojnacka, K., Górecki, H. (2006). "The application of ICP-MS and ICP-OES in determination of micronutrients in wood ashes used as soil conditioners", in: *Talanta*, 70: 950-956.
- Haglund, N. & Expert group (2008). *Guideline for classification of ash from solid biofuels and peat utilised for recycling and fertilizing in forestry and agriculture*, Nordic Innovation Centre, Noruega.
- Haykırı-Açma, H. (2003). "Combustion characteristics of different biomass materials", in: *Energy Conversion and Management*, 44: 155-162.
- Hustad, J.E., Skreiberg, Ø., Sønju, O.K. (1995). "Biomass combustion research and utilisation in IEA countries", in: *Biomass and Bioenergy*, 9: 235-255.
- Jenkins, B.M., Baxter, L.L., Miles Jr, T.R., Miles, T.R. (1998). "Combustion properties of biomass", in: *Fuel Processing Technology*, 54: 17-46.
- Kataki, R., Konwer, D. (2001). "Fuelwood characteristics of some indigenous woody species of north-east India", in: *Biomass and Bioenergy*, 20: 17-23.
- Kwong, C.W., Chao, C.Y.H. (2010). "Fly-ash products from biomass co-combustion for VOC control", in: *Bioresource Technology*, 101: 1075-1081.
- Lachas, H., Richaud, R., Herod, A.A., Dugwell, D.R., Kandiyoti, R. (2000). "Determination of trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry of biomass and fuel oil reference materials using milligram sample sizes", in: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 14: 335-343.
- Leiva, C. Gómez-Bares, A., Vilches, L.F., Ollero, P., Vale, J., Fernández-Pereira, C. (2007). "Use of Biomass Gasification Fly Ash in Lightweight Plasterboard", in: *Energy Fuels*, 2007, 21: 361–367.
- Liodakis, S., Katsigiannis, G., Kakali, G. (2005). "Ash properties of some dominant Greek forest species", in: *Thermochimica Acta*, 437: 158-167.
- Livingston, W.R. (2007). *Biomass ash characteristics and behaviour in combustion, gasification and pyrolysis systems*, Doosan Babcock Energy Limited (disponível na internet em:

<http://www.thermalnet.co.uk/docs/Biomass%20ash%20characteristics.pdf>).

- LNEC E 372 (1993). *Água de amassadura para betões. Características e verificação de conformidade*, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.
- LNEC E 394 (1993). *Betões - Determinação da absorção de água por imersão, Ensaio à pressão atmosférica*, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.
- Loo, S.V., Koppejan, J. (2008). *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*, Earthscan, Londres.
- Maciejewska, A., Veringa, H., Sanders, J., Peteves, S.D. (2006). *Co-firing of biomass with coal: constraints and role of biomass pre-treatment*, Directorate-General Joint Research Centre and Institute for Energy, CE, Luxemburgo.
- Magalhães, T.G.D. (2006). *O uso da biomassa na gestão do risco de incêndio florestal no concelho de Fafe*, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Letras, Universidade do Porto.
- Mateus, T. (s.d.), *"O potencial energético da floresta portuguesa: análise do potencial energético disponível para as centras termoeléctricas a biomassa florestal lançadas a concurso"*, (disponível na internet em: http://www.quercus.pt/xFiles/scContentDeployer_pt/docs/articleFile30.pdf)
- Matos, M.A.A., Pereira, F.J.M.A. (2003). *Sebenta da Disciplina de Técnicas de Tratamento de Efluentes Gasosos*, versão 3, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- MADRP (2005). *Biomassa e Energias Renováveis na Agricultura, Pescas e Florestas (Ponto da situação, Junho de 2005)*. (disponível na internet em: http://www.energiasrenovaveis.com/images/upload/RELATORIO_BIOMASSA.pdf)
- McKendry, P. (2002a). *"Energy production from biomass (part 1): overview of biomass"*, in: *Bioresource Technology*, 83: 37-46.
- McKendry, P. (2002b). *"Energy production from biomass (part 2): conversion technologies"*, in: *Bioresource Technology*, 83: 47-54.
- MADRP (2005). *Biomassa e Energias Renováveis na Agricultura, Pescas e Florestas (Ponto da Situação, Junho de 2005)*.
- MEI (2007a). *Ministério da Economia e Inovação – Presidência do Conselho da União Europeia, Energia e Alterações Climáticas – Maior Investimento, Melhor Ambiente*.

- MEI (2007b). *Ministério da Economia e Inovação – Presidência do Conselho da União Europeia, Energias Renováveis em Portugal*.
- Miles, T.R., Miles, J.T.R., Baxter, L.L., Bryers, R.W., Jenkins, B.M., Oden, L.L. (1996). "Boiler deposits from firing biomass fuels", in: *Biomass and Bioenergy*, 10: 125-138.
- Misra, M.K., Ragland, K.W., Baker, A.J. (1993). "Wood ash composition as a function of furnace temperature", in: *Biomass and Bioenergy*, 4: 103-116.
- Monti, A., Di Virgilio, N., Venturi, G. (2008). "Mineral composition and ash content of six major energy crops", in: *Biomass and Bioenergy*, 32: 216-223.
- Moura, J.M., Figueiredo, M.M. (2002). "Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus*", in: *Silva Lusitana*, 10: 207-216 (disponível na internet em: <http://www.scielo.oces.mctes.pt/pdf/slu/v10n2/10n2a07.pdf>).
- Muthuraman, M., Namioka, T., Yoshikawa, K. (2010). "A comparative study on co-combustion performance of municipal solid waste and Indonesian coal with high ash Indian coal: A thermogravimetric analysis", in: *Fuel Processing Technology*, 91: 550-558.
- Naik, S., Goud, V.V., Rout, P.K., Jacobson, K., Dalai, A.K. (2010). "Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel", in: *Renewable Energy*, 35: 1624-1631.
- Netto, C.P.C.A. (2008). *Potencial da biomassa florestal residual para fins energéticos de três concelhos do distrito de Santarém*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
- Nordin, A. (1994). "Chemical elemental characteristics of biomass fuels", in: *Biomass and Bioenergy*, 6: 339-347.
- NP EN 196-1 (2006). Método de ensaio de cimentos – *Parte 1: Determinação das resistências mecânicas*, IPQ – Instituto Português da Qualidade, Lisboa.
- NP EN 196-3 (2005). Método de ensaio de cimentos – *Parte 3: Determinação do tempo de presa e da expansibilidade*, IPQ – Instituto Português da Qualidade, Lisboa.
- NP EN 197-1 (2001). *Cimento – Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes*, CEN - Comité Europeu de Normalização, Bruxelas.

- NP EN 934-2 (2003). *Adjuvantes para betão, argamassa e caldas de injeção – Parte 2: Adjuvantes para betão. Definições, requisitos, conformidade, marcação e rotulagem*, CEN – Comité Europeu de Normalização, Bruxelas.
- Nussbaumer, T. (2003). "Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction", in: *Energy & Fuels*, 17: 1510-1521.
- Obernberger, I. (1998). "Decentralized biomass combustion: state of the art and future development", in: *Biomass and Bioenergy*, 14: 33-56.
- Obernberger, I., Biedermann, F., Widmann, W., Riedl, R. (1997). "Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions", in: *Biomass and Bioenergy*, 12: 211-224.
- Obernberger, I., Brunner, T., Barnthaler, G. (2006). "Chemical properties of solid biofuels – significance and impact", in: *Biomass and Bioenergy*, 30: 973-982.
- Obernberger, I., Thek, G.(2004). "Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour", in: *Biomass and Bioenergy*, 27: 653-669.
- Ohlström, M., Jokiniemi, J., Hokkinen, J., Makkonen, P., Tissari, J. (2006). *Combating Particulate Emissions in Energy Generation and Industry: Views and Conclusions from the FINE Particles - Technology, Environment and Health Technology Programme*, Peter Herring, Tekes, Finlândia.
- Olandres, B., Steenari, B.-M. (1995). "Characterization of ashes from wood and straw", in: *Biomass and Bioenergy*, 8: 105-115.
- Pandey, V.M., Abhilash, P.C., Singh, N. (2009). "The Indian perspective of utilizing fly ash in phytoremediation, phytomanagement and biomass production", in: *Journal of Environmental Management*, 90: 2943-2958.
- Patrão, G. (2009). "A Experiência da EDP no Sector da Produção de Electricidade a partir de Biomassa", *Seminário de Mestrado em Sistemas Energéticos Sustentáveis, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro*.
- Paulrud, S., Nilsson, C. (2001). "Briquetting and combustion of spring-harvested reed canary-grass: effect of fuel composition", in: *Biomass and Bioenergy*, 20: 25-35.
- Parikh, P.P., Channiwala, S.A., Ghosal, G.K. (2005). "A correlation for calculating HHV of solid fuels", in: *Fuel*, 84: 487-494.

- Pels, J.R., de Nie, D.S., Kiel, J.H.A. (2005). *Utilization of ashes from biomass combustion and gasification*, 14th European Conference Exhibition, Paris.
- Pettersson, A., Zevenhoven, M., Steenari, B.-M., Amand, L.-E. (2008) *“Application of chemical fractionation methods for characterisation of biofuels, waste derived fuels and CFB co-combustion fly ashes”*, in: *Fuel*, 87: 3183-93.
- Pitman, R.M. (s.d.). *Wood ash use in forestry – a review of the environmental impacts*. (disponível na internet em: [http://www.forestry.gov.uk/pdf/Use_of_ash_in_forestry.pdf/\\$FILE/Use_of_ash_in_forestry.pdf](http://www.forestry.gov.uk/pdf/Use_of_ash_in_forestry.pdf/$FILE/Use_of_ash_in_forestry.pdf))
- Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março. Diário da República n.º 53, Série I-B.
- Quaak, P., Knoef, H., Stassen, H. (1999). *Energy from Biomass – A Review of Combustion and Gasification Technologies*, in: *World Bank Technical Paper n.º 422 – Energy Series*, The World Bank, Washington.
- Quina, M.M.J. (2005). *Processos de inertização e valorização de cinzas volantes – Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos*, Dissertação de Doutoramento, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra.
- Rajamma, R., Ball, R.J., Tarelho, L.A.C., Allen, G.C., Labrincha, J.A., Ferreira, V.M. (2009). *Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials*, in: *Journal of Hazardous Materials*, 177: 1049-1060.
- Raverdy, M., Brivot, F., Paillère, A.M., Dron, R. (1980). *“Appréciation de l’activité pouzzolanique des constituants secondaires”*, In: *7th International Congress on the Chemistry of Cement*, 3: 36-41.
- Resolução do Conselho de Ministros n.º 63/2003, de 28 de Abril. Diário da República n.º 98, Série I-B.
- Resolução do Conselho de Ministros n.º 171/2004, de 29 de Novembro. Diário da República n.º 280, Série I-B.
- Resolução do Conselho de Ministros n.º 169/2005, de 24 de Outubro. Diário da República n.º 204, Série I-B.
- Resolução do Conselho de Ministros n.º 104/2006, de 23 de Agosto. Diário da República n.º 162, Série I.
- 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”*, in: *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, 19: 02-07.
- Ribeiro, A.S.M., Monteiro, R.C.C., Davim, E.J.R., Fernandes, M.H.V. (2010). *“Ash from a pulp mill boiler – Characterisation and vitrification”*, in: *Journal of Hazardous Materials*, in press.

- Richaud, R., Herod, A.A., Kandiyoti, R. (2004). *"Comparison of trace elements in low-temperature and high-temperature ash from coals and biomass"*, in: *Fuel*, 83: 2001-2012.
- Ross, A.B, Jones, J.M., Chaiklangmuang, S., Pourkashanian, M., Williams, A., Kubica, K., Andersson, J.T., Kerst, M., Danihelka, P., Bartle, K.D. (2002). *"Measurement and prediction of the emission of pollutants from the combustion of coal and biomass in a fixed bed furnace"*, in: *Fuel*, 81: 571-82.
- Sami, M., Annamalai, K., Wooldridge, M. (2001). *"Co-firing of coal and biomass fuel blends"*, in: *Progress in Energy and Combustion Science*, 27: 171-214.
- Samuelsson, H. (2002). *Recommendations for the extraction of forest fuel and compensation fertilising*, National Board of Forestry, Suécia.
- Sander, B. (1997). *"Properties of Danish biofuels and the requirements for power production"*, in: *Biomass and Bioenergy*, 12: 177-183.
- Santos, P.P. (2008). *"A biomassa na política energética nacional – questões relevantes e as centrais termoelétricas a biomassa"*, Comunicação Oral in: *"Tradição e Futuro: Desafios da Nossa Floresta"*, NERCAB, Castelo Branco, 8 de Outubro.
- Scala, F., Chirone, R. (2008). *"An SEM/EDX study of bed agglomerates formed during fluidized bed combustion of three biomass fuels"*, in *Biomass and Bioenergy*, 32: 252-266.
- Siddique, R. (2008). *Waste Materials and By-Products in Concrete*, Springer.
- Silva, F.B. (2006). *Biomassa Florestal – Uma nova oportunidade para a Floresta e para os Proprietários Florestais Portugueses*, Relatório Final de Seminário II, Departamento de Geografia, Faculdade de Letras da Universidade do Porto.
- Steenari, B.-M., Lindqvist, O. (1997). *"Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soil"*, in: *Biomass and Bioenergy*, 13: 39-50.
- Tarelho, L.A.C. (2007). *Apontamentos da disciplina de Operações de Tratamento de Resíduos*, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Tecninvest (2008). *Ampliação da Central de Biomassa de Mortágua – Estudo de Impacte Ambiental, Resumo Não Técnico*, Tecninvest 2- Estudos de Desenvolvimento, Tecnologia e Inovação, Lda. (disponível na internet em:

http://aiacirca.apambiente.pt/Public/irc/aia/aiapublico/library?l=/aia1859_florestal/eia_mortaguapdf/PT_1.0_&a=d).

- Thipse, S.S., Schoenitz, M., Dreizin, E.L. (2002). *"Morphology and composition of the fly ash particles produced in incineration of municipal solid waste"*, in: *Fuel Processing Technology*, 75: 173-184.
- Thy, P., Jenkins, B.M., Grundvig, S., Shiraki, S., Leshner, C.E. (2006). *"High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes"*, in: *Fuel*, 85: 783-795.
- Tsukada, M., Yamada, H., Kamiya, H. (2003). *"Analysis of biomass combustion ash behavior at elevated temperatures"*, in: *Advanced Powder Technology*, 14: 707-717.
- U.S. Environmental Protection Agency (2007). *Biomass combined heat and power catalog of Technologies* (disponível na internet em: http://www.epa.gov/chp/documents/biomass_chp_catalog.pdf).
- Umamaherwaran, K., Batra, V.S. (2008). *"Physico-chemical characterisation of Indian biomass ashes"*, in: *Fuel*, 87: 628-638.
- Vamvuka, D., Hahladakis, J., Pentari, D. (2005). *"Leaching of Toxic Elements from Lignite and Agroresidue Ashes in Cultivated Soils of Crete"*, in: *Energy & Fuels*, 19: 807-812.
- Vamvuka, D., Zografos, D. (2004). *"Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion"*, in: *Fuel*, 83: 2051-2057.
- Van der Drift, A., Van Doorn, J., Vermeulen, J.W. (2001) *"Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification"*, in: *Biomass and Bioenergy*, 20: 45-56.
- Van Herck, P., Van der Bruggen, B., Vogels, G., Vandecasteele, C. (2000). *"Application of computer modelling to predict the leaching behaviour of heavy metals from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method"*, in: *Waste Management*, 20: 203-210.
- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G. (2010). *"An overview of the chemical composition of biomass"*, in: *Fuel*, 89: 913-933.
- Wang, S., Miller, A., Llamazos, E., Fonseca, F. (2008a). *"Biomass fly ash in concrete: Mixture proportioning and mechanical properties"*, in: *Fuel*, 87: 365-371.
- Wang, S., Baxter, L., Fonseca, F. (2008b). *"Biomass fly ash in concrete: SEM, EDX and ESEM analysis"*, in: *Fuel*, 87: 372-379.

- Werther, J., Saenger, M., Hartge, E.-U., Ogada, T., Siagi, Z. (2000). "Combustion of agricultural residues", in: *Progress in Energy and Combustion Science*, 26: 1-27.
- Werkelin, J., Skrifvars, B.-J., Hupa, M. (2005). "Ash-forming elements in four Scandinavian wood species. Part 1: Summer harvest", in: *Biomass and Bioenergy*, 29: 451-466.
- Wigley, F., Williamson, J., Malmgren, A., Riley, G. (2007). "Ash deposition at higher levels of coal replacement by biomass", in: *Fuel Processing Technology*, 88: 1148-1154.
- Williams, A., Pourkashanian, M., Jones, J.M. (2001). "Combustion of pulverised coal and biomass", in: *Progress in Energy and Combustion Science*, 27: 587-610.
- Wildbacher, N. (2007). *BYE/03/G31 Project "Biomass Energy for Heating and Hot Water Supply in Belarus" – Fact sheet ash utilisation*, BIOS BIOENERGIESYSTEME GmbH, Áustria.
- Yin, C., Rosendahl, L.A., Kær, S. (2008). "Grate-firing of biomass for heat and power production", in: *Progress in Energy and Combustion Science*, 34: 725-754.
- Zhang, L., Xu, C.C., Champagne, P. (2010). "Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass", in: *Energy Conversion and Management*, 51: 969-982.

Endereços electrónicos consultados:²

7th Framework Programme - CORDIS (portal da Comissão Europeia sobre investigação e desenvolvimento):

http://cordis.europa.eu/fp7/home_en.html

BioBank (base de dados com as características da biomassa):

<http://www.ieabcc.nl/>

BIOBIB – A Database for biofuels (base de dados com as características da biomassa):

<http://www.vt.tuwien.ac.at/biobib/>

BIODAT – Biomass database (base de dados com as características da biomassa):

<http://www.ecn.nl/phydades/pages/Home.aspx>

CENTROLIVA, Indústria e Energia, S.A:

<http://www.centroliva.pt/>

DGEG – Direcção Geral de Energia e Geologia:

<http://www.dgge.pt/>

EUBIA – European Biomass Industry Association:

<http://www.eubia.org/>

EUROSTAT (portal da Comissão Europeia com estatísticas europeias):

<http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/eurostat/home/>

Phyllis – composition of biomass and waste (base de dados com as características da biomassa):

<http://www.ecn.nl/phyllis/>

² Todos os endereços electrónicos apresentados foram validados a 25 de Junho de 2010.

ANEXOS

ANEXO I – Estimativa da produção de cinzas em Portugal

Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

Tabela 49 – Estimativa da produção de cinzas nas centrais termoelétricas e de cogeração actuais e futuras em Portugal.

Central	Localização (Distritos de influência)	Combustível						Cinzas produzidas		
		Tipo de biomassa/mistura	$W_{M\text{ btq}}$ (% btq)	$Z_{M\text{ btq}}$ (% btq)	$Z_{M\text{ bs}}$ (% bs)	$PCI_{M\text{ bs}}$ (% bs)	cons (t secas/h)	Total (kg/h bs)	Fundo (kg/h bs)	Volantes (kg/h bs)
CENTRAIS TERMOELÉCTRICAS ACTUAIS										
Centroliva	Castelo Branco	50% pinheiro 50% eucalipto	20,1	2,5	3,1	17413,3	3,9	510,3	382,725	127,575
C. T. Mortágua	Viseu	20% pinheiro 80% eucalipto	23,4	2,9	3,7	17835,2	6,9	910,6	682,95	227,65
Ródão Power	Castelo Branco	50% pinheiro 50% eucalipto	20,1	2,5	3,1	17413,3	9,0	1180,7	295,175	885,525
C. Terras de Santa Maria	Aveiro	30% pinheiro 70% eucalipto	22,3	2,7	3,5	17694,6	8,9	1197,1	299,275	897,825
C. T. Belmonte (Lote 7)	Castelo Branco e Guarda	50% pinheiro 50% eucalipto	20,1	2,5	3,1	17413,3	1,7	225,3	168,975	56,325
Palser (Lote 11)	Castelo Branco e Coimbra	35% pinheiro 35% eucalipto 30% serrim	18,3	1,8	2,2	16986,3	2,3	279,6	209,7	69,9
CENTRAIS DE COGERAÇÃO ACTUAIS										
Caima	Santarém	20% pinheiro 80% eucalipto	23,4	2,9	3,7	17835,2	6,6	903,7	225,925	677,775

Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

Central	Localização (Distritos de influência)	Combustível						Cinzas produzidas		
		Tipo de biomassa/mistura	W_M btq (% btq)	Z_M btq (% btq)	Z_M bs (% bs)	PCI_M bs (% bs)	cons (t secas/h)	Total (kg/h bs)	Fundo (kg/h bs)	Volantes (kg/h bs)
Celbi	Coimbra	20% pinheiro 80% eucalipto	23,4	2,9	3,7	17835,2	13,6	1871,2	467,8	1403,4
Portucel Soporcel Cacia	Aveiro	20% pinheiro 80% eucalipto	23,4	2,9	3,7	17835,2	6,3	867,7	216,925	650,775
Portucel Soporcel Setúbal	Setúbal	20% pinheiro 80% eucalipto	23,4	2,9	3,7	17835,2	6,3	867,7	216,925	650,775
Portucel Soporcel Lavos	Coimbra	20% pinheiro 80% eucalipto	23,4	2,9	3,7	17835,2	7,2	989,6	742,2	247,4
Portucel Viana	Viana do Castelo	20% pinheiro 80% eucalipto	23,4	2,9	3,7	17835,2	7,6	1039,5	259,875	779,625
SIAF	Coimbra	50% pinheiro 50% eucalipto	20,1	2,5	3,1	17413,3	3,8	504,9	378,675	126,225
Amorim Revestimentos	Aveiro	50% pinheiro 50% eucalipto	20,1	2,5	3,1	17413,3	1,6	203,6	50,9	152,7
CENTRAIS TERMOELÉTRICAS FUTURAS										
Cabeceiras de Basto	Braga	30% pinheiro 70% eucalipto	22,3	2,7	3,5	17694,6	8,1	1100,8	275,2	825,6

Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

Central	Localização (Distritos de influência)	Combustível						Cinzas produzidas		
		Tipo de biomassa/mistura	W_M btq (% btq)	Z_M btq (% btq)	Z_M bs (% bs)	PCI_M bs (% bs)	cons (t secas/h)	Total (kg/h bs)	Fundo (kg/h bs)	Volantes (kg/h bs)
Gondomar	Porto	50% pinheiro 50% eucalipto	20,1	2,5	3,1	17413,3	9,0	1175,3	293,825	881,475
Oleiros	Castelo Branco	50% pinheiro 50% eucalipto	20,1	2,5	3,1	17413,3	6,4	841,4	210,35	631,05
Monchique	Faro	20% pinheiro 80% eucalipto	23,4	2,9	3,7	17835,2	9,9	1352,8	338,2	1014,6
Ampliação C. T. Mortágua	Viseu	20% pinheiro 80% eucalipto	23,4	2,9	3,7	17835,2	21,6	2966,2	741,55	2224,65
Lote 1	Vila Real	20% pinheiro 80% eucalipto	23,4	2,9	3,7	17835,2	6,7	923,1	230,775	692,325
Lote 2	Vila Real	20% pinheiro 80% eucalipto	23,4	2,9	3,7	17835,2	1,5	199,6	149,7	49,9
Lote 3	Viana do Castelo e Braga	50% pinheiro 50% eucalipto	20,1	2,5	3,1	17413,3	6,2	814,3	203,575	610,725
Lote 4	Viana do Castelo e Braga	50% pinheiro 50% eucalipto	20,1	2,5	3,1	17413,3	3,7	488,6	366,45	122,15
Lote 5	Vila Real	20% pinheiro 80% eucalipto	23,4	2,9	3,7	17835,2	6,7	923,1	230,775	692,325

Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

Central	Localização (Distritos de influência)	Combustível						Cinzas produzidas		
		Tipo de biomassa/mistura	W_M btq (% btq)	Z_M btq (% btq)	Z_M bs (% bs)	PCI_M bs (% bs)	cons (t secas/h)	Total (kg/h bs)	Fundo (kg/h bs)	Volantes (kg/h bs)
Lote 6	Bragança	30% pinheiro 70% eucalipto	22,3	2,7	3,5	17694,6	1,5	198,1	148,575	49,525
Lote 8	Viseu e Guarda	50% pinheiro 50% eucalipto	20,1	2,5	3,1	17413,3	6,2	814,3	203,575	610,725
Lote 9	Viseu	50% pinheiro 50% eucalipto	20,1	2,5	3,1	17413,3	3,7	488,6	366,45	122,15
Lote 10	Castelo Branco	50% pinheiro 50% eucalipto	20,1	2,5	3,1	17413,3	6,2	814,3	203,575	610,725
Lote 12	Castelo Branco	50% pinheiro 50% eucalipto	20,1	2,5	3,1	17413,3	6,2	814,3	203,575	610,725
Lote 13	Portalegre	50% pinheiro 50% eucalipto	20,1	2,5	3,1	17413,3	6,2	814,3	203,575	610,725
Lote 14	Santarém	30% pinheiro 70% eucalipto	22,3	2,7	3,5	17694,6	4,4	594,4	445,8	148,6
Lote 15	Beja e Faro	30% pinheiro 70% eucalipto	22,3	2,7	3,5	17694,6	2,2	297,2	222,9	74,3

ANEXO II – Resultados experimentais

Tabela 50 – Resultados dos vários ensaios de determinação do teor de humidade.

Tempo (dias)	Réplica	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	W _{btq} (%)	W _{btq} médio (%)	DP
0	CV _G – 1	22,0663	23,0734	22,9732	9,95	10,04	0,20
	CV _G – 2	28,7730	29,7831	29,6831	9,90		
	CV _G – 3	24,3944	25,4350	25,3282	10,26		
15	CV _G – 1	24,7094	26,6653	26,4880	9,06	9,17	0,31
	CV _G – 2	25,5875	27,5905	27,4117	8,93		
	CV _G – 3	19,3838	21,4333	21,2383	9,51		
0	CVa _G – 1	24,5370	25,5570	25,4568	9,82	9,55	0,31
	CVa _G – 2	25,0635	26,0641	25,9680	9,60		
	CVa _G – 3	20,7228	21,7413	21,6475	9,21		
15	CVa _G – 1	21,7325	22,7432	22,6487	9,35	9,33	0,11
	CVa _G – 2	25,9537	27,0112	26,9114	9,44		
	CVa _G – 3	31,2563	32,2675	32,1743	9,22		
0	CF _G – 1	27,1180	28,1678	27,7741	37,50	36,35	1,17
	CF _G – 2	25,1127	26,1878	25,8098	35,16		
	CF _G – 3	27,5020	28,5175	28,1479	36,40		
9	CF _G – 1	19,3851	21,8327	21,3525	19,62	19,23	0,33
	CF _G – 2	21,452	23,5983	23,1898	19,03		
	CF _G – 3	21,796	23,8439	23,4538	19,05		
15	CF _G – 1	18,7698	20,7932	20,4034	19,26	19,52	0,23
	CF _G – 2	22,9765	25,0447	24,6394	19,60		
	CF _G – 3	31,0579	33,1219	32,7153	19,70		
22	CF _G – 1	28,4164	30,421	30,0794	17,04	16,88	0,19
	CF _G – 2	31,107	33,2075	32,8573	16,67		
	CF _G – 3	34,3022	36,303	35,9642	16,93		
52	CF _G – 1	27,118	28,3308	28,1927	11,39	11,52	0,22
	CF _G – 2	24,3954	25,8104	25,649	11,41		
	CF _G – 3	28,7732	30,0758	29,9225	11,77		

Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

Tempo (dias)	Réplica	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	W _{btq} (%)	W _{btq} médio (%)	DP
55	CF _G – 1	28,5791	29,7002	29,5712	11,51	11,53	0,09
	CF _G – 2	34,3106	35,4412	35,3118	11,45		
	CF _G – 3	26,9538	27,9782	27,8591	11,63		
4	CV _L – 1	27,5017	29,0569	28,8732	11,81	11,80	0,02
	CV _L – 2	19,8344	21,3616	21,1818	11,77		
	CV _L – 3	20,7234	22,2073	22,0320	11,81		
15	CV _L – 1	26,6872	27,9235	27,7769	11,86	11,81	0,06
	CV _L – 2	23,2373	24,3103	24,1834	11,83		
	CV _L – 3	24,3027	25,4713	25,3341	11,74		
4	CF _L – 1	24,5360	26,6381	26,6394	-0,06	-0,07	0,01
	CF _L – 2	31,1066	33,5267	33,5282	-0,06		
	CF _L – 3	34,3019	36,6723	36,6743	-0,08		
15	CF _L – 1	25,4765	26,9537	26,9532	0,03	0,03	0,01
	CF _L – 2	25,6222	27,0767	27,0764	0,02		
	CF _L – 3	23,7660	25,2072	25,2069	0,02		
50	CF _L – 1	26,4571	28,1307	28,1324	-0,10	-0,08	0,02
	CF _L – 2	26,1353	27,7884	27,7895	-0,07		
	CF _L – 3	23,7214	25,3736	25,3748	-0,07		
55	CF _L – 1	26,4571	28,1307	28,1268	0,23	0,24	0,01
	CF _L – 2	26,1353	26,7884	26,7867	0,26		
	CF _L – 3	23,7214	25,3736	25,3697	0,24		

Tabela 51 – Distribuição granulométrica das cinzas CV_G através de peneiração.

Abertura da malha (mm)	Resíduo no peneiro		Retidos acumulados (%)	Passados acumulados (%)
	(g)	(%)		
4,75	20,60	13,73	13,73	86,27
4,00	8,53	5,69	19,42	80,58
2,80	8,72	5,81	25,23	74,77
1,40	15,45	10,30	35,53	64,47
1,00	5,30	3,53	39,07	60,93
< 1,00	91,40	60,93	100,00	0,00
TOTAL	150,00	100,00	–	–

Tabela 52 – Distribuição granulométrica das cinzas CV_{A6} através de peneiração.

Abertura da malha (mm)	Resíduo no peneiro		Retidos acumulados (%)	Passados acumulados (%)
	(g)	(%)		
4,75	22,89	15,26	15,26	84,74
4,00	9,02	6,01	21,27	78,73
2,80	8,12	5,41	26,69	73,31
1,40	14,95	9,97	36,65	63,35
1,00	6,12	4,08	40,73	59,27
< 1,00	88,90	59,27	100,00	0,00
TOTAL	150,00	100,00	–	–

Tabela 53 – Distribuição granulométrica das cinzas CV_L através de peneiração.

Abertura da malha (mm)	Resíduo no peneiro		Retidos acumulados (%)	Passados acumulados (%)
	(g)	(%)		
4,75	23,29	15,52	15,52	84,48
4,00	3,29	2,19	17,72	82,28
2,80	8,48	5,65	23,37	76,63
1,40	13,12	8,75	32,12	67,88
1,00	5,34	3,56	35,68	64,32
< 1,00	96,50	64,32	100,00	0,00
TOTAL	150,02	100,00	–	–

Tabela 54 – Distribuição granulométrica das cinzas CF_G através de peneiração.

Abertura da malha (mm)	Resíduo no peneiro		Retidos acumulados (%)	Passados acumulados (%)
	(g)	(%)		
4,75	151,85	30,37	30,37	69,63
4,00	36,73	7,35	37,72	62,28
2,80	54,78	10,96	48,67	51,33
1,40	98,16	19,63	68,30	31,70
1,00	44,17	8,83	77,14	22,86
< 1,00	114,32	22,86	100,00	0,00
TOTAL	500,01	100,00	–	–

Tabela 55 – Distribuição granulométrica das cinzas CF_L através de peneiração.

Abertura da malha (mm)	Resíduo no peneiro		Retidos acumulados (%)	Passados acumulados (%)
	(g)	(%)		
4,75	15,98	3,20	3,20	96,80
4,00	8,00	1,60	4,80	95,20
2,80	19,27	3,85	8,65	91,35
1,40	64,34	12,87	21,52	78,48
1,00	83,74	16,75	38,26	61,74
< 1,00	308,69	61,74	100,00	0,00
TOTAL	500,02	100,00	–	–

Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

Tabela 56 – Resultados experimentais na determinação da densidade real das cinzas e da areia.

Amostra	m _{amostra} (g)	V _C (cm ³)	V _R (cm ³)	P ₁ (kPa)	P ₂ (kPa)	V _{real} (cm ³)	V _{real} médio		ρ _{real} médio (g/cm ³)
							DP	(cm ³)	
CV _G	2,9100	13,819	5,845	15,590	4,969	1,326	1,302	0,021	2,235
		13,819	5,845	15,784	5,022	1,293			
		13,819	5,845	15,569	4,952	1,287			
CVa _G	3,1213	13,819	5,845	15,532	4,973	1,409	1,404	0,004	2,223
		13,819	5,845	15,564	4,981	1,400			
		13,819	5,845	15,639	5,006	1,404			
CV _L	2,9408	13,819	5,845	15,495	4,935	1,312	1,316	0,004	2,234
		13,819	5,845	15,686	4,998	1,320			
		13,819	5,845	15,763	5,022	1,318			
CF _G	3,7542	13,819	5,845	15,521	5,014	1,571	1,564	0,007	2,401
		13,819	5,845	15,752	5,085	1,558			
		13,819	5,845	15,590	5,034	1,562			
CF _L	6,1033	13,819	5,845	15,681	5,301	2,374	2,377	0,003	2,567
		13,819	5,845	15,769	5,332	2,378			
		13,819	5,845	15,974	5,402	2,380			
Areia	6,6754	13,819	5,845	15,557	5,346	2,655	2,649	0,005	2,520
		13,819	5,845	15,484	5,318	2,646			
		13,819	5,845	15,481	5,317	2,646			

Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

Tabela 57 - Resultados dos vários ensaios de determinação do teor de cinzas e carbono orgânico.

Amostra	m ₁	m ₂	m ₃	Z _{bs}	Z _{bs} médio	DP	C _{bs} médio
	(g)	(g)	(g)	(%)	(%)		(%)
CV _G	22,0640	23,1208	23,1070	98,69	98,66	0,05	1,34
	28,7724	29,8044	29,7899	98,59			
	24,3945	25,4394	25,4256	98,68			
CV _{A_G}	24,5361	25,5789	25,5197	94,32	94,30	0,20	5,70
	25,0638	26,1018	26,0446	94,49			
	20,7230	21,7570	21,6960	94,10			
CV _L	27,5017	28,8732	28,8401	97,59	97,27	0,37	2,73
	19,8344	21,1818	21,1395	96,86			
	20,7234	22,032	21,9973	97,35			
CF _G	22,0640	23,1190	23,0086	89,54	89,62	0,08	10,38
	19,8344	20,9160	20,8038	89,63			
	24,5361	25,5694	25,4629	89,69			
CF _L	24,536	26,6394	26,6458	100,30	100,46	0,14	- 0,46
	31,1066	33,5282	33,5411	100,53			
	34,3019	36,6743	36,6875	100,56			

Tabela 58 – Comparação entre as quantidades dos óxidos maioritários determinados por FRX e ICP-MS.

Elemento (% bs)	CV _G		CV _L		CF _G		CF _L	
	FRX	ICP-MS	FRX	ICP-MS	FRX	ICP-MS	FRX	ICP-MS
SiO ₂	9,54	8,22	22,31	30,53	29,35	4,12	80,32	39,72
Al ₂ O ₃	1,98	1,93	5,91	6,78	1,66	0,82	3,13	6,76
Fe ₂ O ₃	0,72	0,76	1,92	1,94	0,60	0,62	0,82	2,10
CaO	35,26	43,13	31,40	29,32	21,72	34,73	8,82	35,58
MgO	4,16	4,95	3,51	4,33	2,80	4,45	0,75	2,13
Na ₂ O	0,89	1,39	1,01	1,63	9,66	14,67	0,21	1,47
K ₂ O	4,09	5,76	1,63	5,45	0,97	0,22	1,75	2,74
P ₂ O ₅	0,93	1,24	0,95	1,16	0,24	0,24	0,21	0,54

Tabela 59 – Valores obtidos nas lixiviações das cinzas CV_G.

Amostra:	LV _G .1 e LV _G .2		ms (btq)	0,110 kg	ms (bs)	101,42 g	ω _T	92,20%
Volume eluato filtrado			1.ª lix	0,850 l	2.ª lix	0,820 l		
Elemento	β ₁	β ₂		ω _{ES 1}	ω _{ES 2}	ω _{ES}	ω _{ET}	ω _R
				(mg/kg btq)	(mg/kg btq)	(mg/kg btq)	(mg/kg bs)	(%)
Ca	37,72	36,25	(mg/L)	291,47	270,23	561,70	609,22	1,98E-01
K	106,96	18,18	(mg/L)	826,51	135,52	962,03	1043,42	2,18E+00
Mg	< 0,050	< 0,050	(mg/L)	0,39	0,37	0,76	0,82	2,76E-03
Na	15,22	2,9	(mg/L)	117,61	21,62	139,23	151,01	1,47E+00
Al	74,89	45,74	(μg/L)	0,58	0,34	0,92	1,00	9,76E-03
Fe	< 10,0	< 10,0	(μg/L)	0,08	0,07	0,15	0,16	3,12E-03
P	22,72	< 15,0	(μg/L)	0,18	0,11	0,29	0,31	5,77E-03
Si	206,95	201,72	(μg/L)	1,60	1,50	3,10	3,37	8,77E-03
As	< 15,0	< 15,0	(μg/L)	0,12	0,11	0,23	0,25	2,47E+00
Cd	< 4,0	< 4,0	(μg/L)	0,03	0,03	0,06	0,07	1,65E+00
Cr	157,43	66,86	(μg/L)	1,22	0,50	1,71	1,86	6,90E+00
Cu	< 4,0	< 4,0	(μg/L)	0,031	0,030	0,06	0,07	2,01E-01
Ni	< 4,0	< 4,0	(μg/L)	0,031	0,030	0,06	0,07	4,33E-02
Pb	5,74	6,12	(μg/L)	0,044	0,046	0,09	0,10	3,12E-01
Zn	78,08	54,97	(μg/L)	0,603	0,410	1,01	1,10	6,72E-01
Temp. (° C)	25,2	23,7						
pH	12,28	12,10						
Cond. (mS/cm)	14,58	9,72						

Tabela 60 – Valores obtidos nas lixiviações das cinzas CVL.

Amostra:		LVL.1 e LVL.2		m_s (btq)	0,115 kg	m_s (bs)	101,43 g	ω_T	88,20%
Volume eluato filtrado				1.ª lix	0,865 l	2.ª lix	0,690 l		
Elemento	β ₁	β ₂		ω _{ES 1}	ω _{ES 2}	ω _{ES}	ω _{ET}	ω _R	
				(mg/kg btq)	(mg/kg btq)	(mg/kg bs)	(%)		
Ca	25,61	18,8	(mg/L)	192,63	112,80	305,43	346,29	1,65E-01	
K	59,9	9,45	(mg/L)	450,55	56,70	507,25	575,12	1,27E+00	
Mg	< 0,050	< 0,050	(mg/L)	0,38	0,30	0,68	0,77	2,94E-03	
Na	14,74	2,67	(mg/L)	110,87	16,02	126,89	143,87	1,19E+00	
Al	63,75	85,44	(μg/L)	0,48	0,51	0,99	1,12	3,13E-03	
Fe	< 10,0	< 10,0	(μg/L)	0,08	0,06	0,14	0,15	1,13E-03	
P	20,88	20,95	(μg/L)	0,16	0,13	0,28	0,32	6,30E-03	
Si	262,49	350,92	(μg/L)	1,97	2,11	4,08	4,63	3,24E-03	
As	< 15,0	< 15,0	(μg/L)	0,11	0,09	0,20	0,23	2,30E+00	
Cd	< 4,0	< 4,0	(μg/L)	0,03	0,02	0,05	0,06	1,53E+00	
Cr	129,21	13,92	(μg/L)	0,97	0,08	1,06	1,20	2,75E+00	
Cu	4,56	< 4,0	(μg/L)	0,034	0,024	0,06	0,07	1,08E-01	
Ni	< 4,0	< 4,0	(μg/L)	0,030	0,024	0,05	0,06	1,00E-01	
Pb	11,3	8,49	(μg/L)	0,085	0,051	0,14	0,15	2,45E-01	
Zn	132,56	63,38	(μg/L)	0,997	0,380	1,38	1,56	9,90E-01	
Temp. (° C)	25,6	24,0							
pH	12,32	12,20							
Cond. (mS/cm)	15,80	7,73							

Tabela 61 – Valores obtidos nas lixiviações das cinzas CF_G.

Amostra:	LF _G .1 e LF _G .2		m _s (btq)	0,120 kg	m _s (bs)	106,18 g	ω _T	88,48%
Volume eluato filtrado			1.ª lix	0,815 l	2.ª lix	0,820 l		
Elemento	β ₁	β ₂		ω _{ES 1}	ω _{ES 2}	ω _{ES}	ω _{ET}	ω _R
				(mg/kg btq)	(mg/kg btq)	(mg/kg btq)	(mg/kg bs)	(%)
Ca	0,05	0,05	(mg/L)	0,34	0,34	0,68	0,77	3,10E-04
K	2,95	0,62	(mg/L)	20,04	4,24	24,27	27,43	1,47E+00
Mg	< 0,050	< 0,050	(mg/L)	0,34	0,34	0,68	0,77	2,87E-03
Na	175,15	35,99	(mg/L)	1189,56	245,93	1435,49	1622,39	1,49E+00
Al	36,75	35,14	(μg/L)	0,25	0,24	0,49	0,55	1,27E-02
Fe	< 10,0	< 10,0	(μg/L)	0,07	0,07	0,14	0,15	3,54E-03
P	3286,6	1629,99	(μg/L)	22,32	11,14	33,46	37,82	3,68E+00
Si	10674,11	8836,67	(μg/L)	72,49	60,38	132,88	150,18	7,79E-01
As	< 15,0	< 15,0	(μg/L)	0,10	0,10	0,20	0,23	2,31E+00
Cd	< 4,0	< 4,0	(μg/L)	0,03	0,03	0,05	0,06	1,54E+00
Cr	30,47	11,41	(μg/L)	0,21	0,08	0,28	0,32	7,17E-01
Cu	9,25	< 4,0	(μg/L)	0,063	0,027	0,09	0,10	1,25E-01
Ni	< 4,0	< 4,0	(μg/L)	0,027	0,027	0,05	0,06	4,61E-02
Pb	< 5,0	< 5,0	(μg/L)	0,034	0,034	0,07	0,08	3,92E-01
Zn	24,34	57,66	(μg/L)	0,165	0,394	0,56	0,63	2,58E-01
Temp. (° C)	25,3	23,9						
pH	10,87	10,86						
Cond. (mS/cm)	16,10	4,94						

Tabela 62 – Valores obtidos nas lixiviações das cinzas CFL.

Amostra:		LFL.1 e LFL.2		ms (btq)		0,120 kg	ms (bs)		120,08 g	ω_T		100,07%
Volume eluato filtrado		1.ª lix		0,870 l		2.ª lix		0,890 l				
Elemento	β_1	β_2		ω_{ES1}	ω_{ES2}	ω_{ES}	ω_{ET}	ω_R				
				(mg/kg btq)		(mg/kg btq)	(mg/kg bs)	(%)				
Ca	23,87	21,61	(mg/L)	173,06	160,27	333,33	333,10	1,31E-01				
K	0,77	0,17	(mg/L)	5,58	1,26	6,84	6,84	2,99E-02				
Mg	< 0,050	< 0,050	(mg/L)	0,36	0,37	0,73	0,73	5,70E-03				
Na	0,84	0,64	(mg/L)	6,09	4,75	10,84	10,83	9,93E-02				
Al	280,54	223,55	(μ g/L)	2,03	1,66	3,69	3,69	1,03E-02				
Fe	< 10,0	< 10,0	(μ g/L)	0,07	0,07	0,15	0,15	9,98E-04				
P	19,15	24,86	(μ g/L)	0,14	0,18	0,32	0,32	1,37E-02				
Si	259,95	268,83	(μ g/L)	1,88	1,99	3,88	3,88	2,09E-03				
As	< 15,0	< 15,0	(μ g/L)	0,11	0,11	0,22	0,22	2,20E+00				
Cd	< 4,0	< 4,0	(μ g/L)	0,03	0,03	0,06	0,06	1,47E+00				
Cr	10,56	8,10	(μ g/L)	0,08	0,06	0,14	0,14	2,29E-01				
Cu	< 4,0	< 4,0	(μ g/L)	0,029	0,030	0,06	0,06	1,39E-01				
Ni	< 4,0	< 4,0	(μ g/L)	0,029	0,030	0,06	0,06	1,77E-01				
Pb	6,18	5,54	(μ g/L)	0,045	0,041	0,09	0,09	2,81E-01				
Zn	110,70	58,15	(μ g/L)	0,803	0,431	1,23	1,23	8,49E-01				
Temp. (° C)	25,9	24,2										
pH	12,46	12,28										
Cond. (mS/cm)	5,20	6,97										

Tabela 63 – Valores obtidos na análise da solução de cristais das CFL

Amostra: Cristais LFL					
Elemento	β		ω_{ES}	ω_{ET}	ω_R
			(mg/kg btq)	(mg/kg bs)	(%)
Ca	12,38	(mg/L)	15,48	15,46	6,08E-03
K	< 0,050	(mg/L)	0,06	0,06	2,73E-04
Mg	0,25	(mg/L)	0,31	0,31	2,43E-03
Na	0,25	(mg/L)	0,31	0,31	2,86E-03
Al	7187,37	(μ g/L)	8,98	8,98	2,51E-02
Fe	2365,3	(μ g/L)	2,96	2,95	2,01E-02
P	1461,58	(μ g/L)	1,83	1,83	7,75E-02
Si	11876,19	(μ g/L)	14,85	14,83	7,99E-03
As	< 15,0	(μ g/L)	0,02	0,02	1,87E-01
Cd	< 4,0	(μ g/L)	0,01	0,00	1,25E-01
Cr	6,28	(μ g/L)	0,01	0,01	1,32E-02
Cu	49,76	(μ g/L)	0,06	0,06	1,47E-01
Ni	6,3	(μ g/L)	0,01	0,01	2,38E-02
Pb	5,36	(μ g/L)	0,01	0,01	2,19E-02
Zn	127,30	(μ g/L)	0,16	0,16	1,09E-01

Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

Tabela 64 – Resultados obtidos na determinação da densidade da argamassa fresca e dos provetes após 24 horas e 28 dias.

Amostra	Argamassa fresca				Após desmoldagem (cura 24 h)				Após 28 dias			
	m argamassa	ρ argamassa	ρ arg. média	DP	m argamassa	ρ argamassa	ρ arg. média	DP	m argamassa	ρ argamassa	ρ arg. média	DP
	(g)	(g/cm ³)	(g/cm ³)		(g)	(g/cm ³)	(g/cm ³)		(g)	(g/cm ³)	(g/cm ³)	
Branco .1	842,90	2,20			535,15	2,09			520,06	2,03		
Branco .2	844,36	2,20	2,20	2,00E-03	545,38	2,13	2,11	2,18E-02	528,90	2,07	2,04	1,99E-02
Branco .3	843,23	2,20			536,38	2,10			520,05	2,03		
S.C.V _G – 10% .1	834,32	2,17			543,94	2,12			530,80	2,07		
S.C.V _G – 10% .2	834,57	2,17	2,17	3,30E-04	555,43	2,17	2,15	2,39E-02	541,81	2,12	2,10	2,16E-02
S.C.V _G – 10% .3	834,41	2,17			553,30	2,16			537,04	2,10		
S.C.V _G – 20% .1	834,46	2,17			539,63	2,11			522,72	2,04		
S.C.V _G – 20% .2	835,74	2,18	2,18	2,01E-03	548,29	2,14	2,13	2,00E-02	535,17	2,09	2,08	2,96E-02
S.C.V _G – 20% .3	835,85	2,18			548,70	2,14			536,41	2,10		
S.C.V _G – 30% .1	835,54	2,18			546,65	2,14			531,86	2,08		
S.C.V _G – 30% .2	836,06	2,18	2,18	6,84E-04	538,03	2,10	2,12	1,68E-02	523,72	2,05	2,06	1,59E-02
S.C.V _G – 30% .3	835,74	2,18			542,38	2,12			527,49	2,06		
S.C.V _L – 10% .1	829,54	2,16			543,11	2,12			527,13	2,06		
S.C.V _L – 10% .2	830,20	2,16	2,16	1,81E-03	540,19	2,11	2,12	6,08E-03	527,65	2,06	2,07	8,99E-03
S.C.V _L – 10% .3	830,93	2,17			542,58	2,12			531,35	2,08		
S.C.V _L – 20% .1	835,14	2,18			531,95	2,08			517,74	2,02		
S.C.V _L – 20% .2	836,48	2,18	2,18	7,36E-03	534,11	2,09	2,09	1,25E-02	517,85	2,02	2,03	1,70E-02
S.C.V _L – 20% .3	840,56	2,19			538,25	2,10			525,34	2,05		

Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

Amostra	Argamassa fresca				Após desmoldagem (cura 24 h)				Após 28 dias			
	m argamassa	ρ argamassa	ρ arg. média	DP	m argamassa	ρ argamassa	ρ arg. média	DP	m argamassa	ρ argamassa	ρ arg. média	DP
	(g)	(g/cm ³)	(g/cm ³)		(g)	(g/cm ³)	(g/cm ³)		(g)	(g/cm ³)	(g/cm ³)	
S.C.V _L – 30% .1	821,50	2,14			538,46	2,10			518,34	2,02		
S.C.V _L – 30% .2	824,05	2,15	2,14	3,43E-03	547,36	2,14	2,10	3,47E-02	531,64	2,08	2,03	4,25E-02
S.C.V _L – 30% .3	822,22	2,14			529,60	2,07			510,10	1,99		
A.C.V _G – 10% .1	825,47	2,15			555,40	2,17			546,69	2,14		
A.C.V _G – 10% .2	824,09	2,15	2,15	2,83E-03	540,95	2,11	2,12	4,06E-02	531,97	2,08	2,09	4,06E-02
A.C.V _G – 10% .3	823,33	2,15			535,21	2,09			526,64	2,06		
A.C.V _G – 20% .1	832,75	2,17			557,06	2,18			546,27	2,13		
A.C.V _G – 20% .2	831,27	2,17	2,17	3,59E-03	557,04	2,18	2,16	3,31E-02	549,38	2,15	2,12	3,06E-02
A.C.V _G – 20% .3	830,00	2,16			542,38	2,12			534,54	2,09		
A.C.V _G – 30% .1	844,96	2,20			546,92	2,14			534,69	2,09		
A.C.V _G – 30% .2	845,62	2,20	2,20	1,75E-03	549,49	2,15	2,15	1,01E-02	537,72	2,10	2,10	1,05E-02
A.C.V _G – 30% .3	846,30	2,21			552,10	2,16			540,03	2,11		
A.C.V _L – 10% .1	826,72	2,15			543,02	2,12			530,77	2,07		
A.C.V _L – 10% .2	827,20	2,16	2,15	6,65E-04	544,57	2,13	2,13	9,85E-03	533,26	2,08	2,08	1,14E-02
A.C.V _L – 10% .3	826,81	2,15			547,95	2,14			536,61	2,10		
A.C.V _L – 20% .1	839,61	2,19			548,32	2,14			536,18	2,09		
A.C.V _L – 20% .2	840,10	2,19	2,19	3,78E-03	560,04	2,19	2,15	3,06E-02	545,68	2,13	2,10	3,23E-02
A.C.V _L – 20% .3	842,33	2,19			545,18	2,13			529,18	2,07		

Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

Amostra	Argamassa fresca				Após desmoldagem (cura 24 h)				Após 28 dias			
	m argamassa	ρ argamassa	ρ arg. média	DP	m argamassa	ρ argamassa	ρ arg. média	DP	m argamassa	ρ argamassa	ρ arg. média	DP
	(g)	(g/cm ³)	(g/cm ³)		(g)	(g/cm ³)	(g/cm ³)		(g)	(g/cm ³)	(g/cm ³)	
A.C.VL – 30% .1	845,25	2,20			558,74	2,18			542,36	2,12		
A.C.VL – 30% .2	843,59	2,20	2,21	8,31E-03	558,47	2,18	2,18	7,45E-03	542,82	2,12	2,11	7,99E-03
A.C.VL – 30% .3	849,75	2,21			555,31	2,17			539,07	2,11		
S.A.FG – 20% .1	807,05	2,10			509,33	1,99			485,28	1,90		
S.A.FG – 20% .2	805,70	2,10	2,10	4,95E-03	513,09	2,00	2,01	2,68E-02	488,23	1,91	1,91	2,22E-02
S.A.FG – 20% .3	803,30	2,09			522,64	2,04			496,28	1,94		
S.A.FG – 30% .1	812,68	2,12			527,06	2,06			502,88	1,96		
S.A.FG – 30% .2	814,75	2,12	2,12	2,97E-03	522,93	2,04	2,04	2,10E-02	499,5	1,95	1,95	1,96E-02
S.A.FG – 30% .3	813,23	2,12			516,38	2,02			493,01	1,93		
S.A.FL – 20% .1	825,30	2,15			551,44	2,15			536,47	2,10		
S.A.FL – 20% .2	819,00	2,13	2,14	8,34E-03	548,68	2,14	2,13	3,09E-02	533,60	2,08	2,07	3,20E-02
S.A.FL – 20% .3	823,12	2,14			536,56	2,10			521,08	2,04		
S.A.FL – 30% .1	833,85	2,17			534,73	2,09			519,14	2,03		
S.A.FL – 30% .2	831,59	2,17	2,17	2,94E-03	532,91	2,08	2,11	3,55E-02	517,34	2,02	2,05	3,76E-02
S.A.FL – 30% .3	832,71	2,17			549,47	2,15			534,84	2,09		
S.A.FL – 50% .1	828,94	2,16			543,63	2,12			531,80	2,08		
S.A.FL – 50% .2	830,71	2,16	2,16	2,35E-03	559,75	2,19	2,16	3,20E-02	547,86	2,14	2,11	3,17E-02
S.A.FL – 50% .3	829,54	2,16			554,20	2,16			541,72	2,12		

Tabela 65 – Resultados obtidos na determinação da resistência à flexão.

Amostra	F _f (kN)	R _f (MPa)	R _f média	DP
			(MPa)	
Branco .1	3,3698	7,90		
Branco .2	3,4887	8,18	7,93	0,24
Branco .3	3,2862	7,70		
S.C.V _G – 10% .1	3,3955	7,96		
S.C.V _G – 10% .2	3,4694	8,13	8,04	0,09
S.C.V _G – 10% .3	3,4212	8,02		
S.C.V _G – 20% .1	3,1318	7,34		
S.C.V _G – 20% .2	2,9035	6,81	7,08	0,27
S.C.V _G – 20% .3	3,0289	7,10		
S.C.V _G – 30% .1	2,7363	6,41		
S.C.V _G – 30% .2	2,7878	6,53	6,46	0,06
S.C.V _G – 30% .3	2,7460	6,44		
S.C.V _L – 10% .1	3,2636	7,65		
S.C.V _L – 10% .2	2,9871	7,00	7,09	0,51
S.C.V _L – 10% .3	2,8296	6,63		
S.C.V _L – 20% .1	2,3923	5,61		
S.C.V _L – 20% .2	2,7910	6,54	6,08	0,47
S.C.V _L – 20% .3	2,6013	6,10		
S.C.V _L – 30% .1	1,9132	4,48		
S.C.V _L – 30% .2	1,8970	4,45	4,83	0,62
S.C.V _L – 30% .3	2,3665	5,55		
A.C.V _G – 10% .1	3,3022	7,74		
A.C.V _G – 10% .2	3,3022	7,74	7,67	0,12
A.C.V _G – 10% .3	3,2122	7,53		
A.C.V _G – 20% .1	3,7331	8,75		
A.C.V _G – 20% .2	3,4148	8,00	8,20	0,48
A.C.V _G – 20% .3	3,3473	7,85		
A.C.V _G – 30% .1	2,9260	6,86		
A.C.V _G – 30% .2	3,2797	7,69	7,35	0,43
A.C.V _G – 30% .3	3,1993	7,50		
A.C.V _L – 10% .1	3,0064	7,05		
A.C.V _L – 10% .2	3,0064	7,05	7,28	0,41
A.C.V _L – 10% .3	3,3119	7,76		

Amostra	F _r (kN)	R _r (MPa)	R _r média	DP
			(MPa)	
A.C.V _L – 20% .1	2,9743	6,97		
A.C.V _L – 20% .2	3,3762	7,91	7,60	0,54
A.C.V _L – 20% .3	3,3727	7,90		
A.C.V _L – 30% .1	3,1190	7,31		
A.C.V _L – 30% .2	3,4083	7,99	7,59	0,36
A.C.V _L – 30% .3	3,1833	7,46		
S.A.F _G – 20% .1	1,2379	2,90		
S.A.F _G – 20% .2	1,1575	2,71	2,64	0,30
S.A.F _G – 20% .3	0,9871	2,31		
S.A.F _G – 30% .1	1,4951	3,50		
S.A.F _G – 30% .2	1,5595	3,66	3,40	0,31
S.A.F _G – 30% .3	1,3022	3,05		
S.A.F _L – 20% .1	3,4887	8,18		
S.A.F _L – 20% .2	3,9228	9,19	8,54	0,57
S.A.F _L – 20% .3	3,5209	8,25		
S.A.F _L – 30% .1	3,1511	7,39		
S.A.F _L – 30% .2	3,4566	8,10	7,69	0,37
S.A.F _L – 30% .3	3,2315	7,57		
S.A.F _L – 50% .1	3,1672	7,42		
S.A.F _L – 50% .2	3,3280	7,80	7,57	0,20
S.A.F _L – 50% .3	3,1993	7,50		

Tabela 66 – Resultados obtidos na determinação da resistência à compressão.

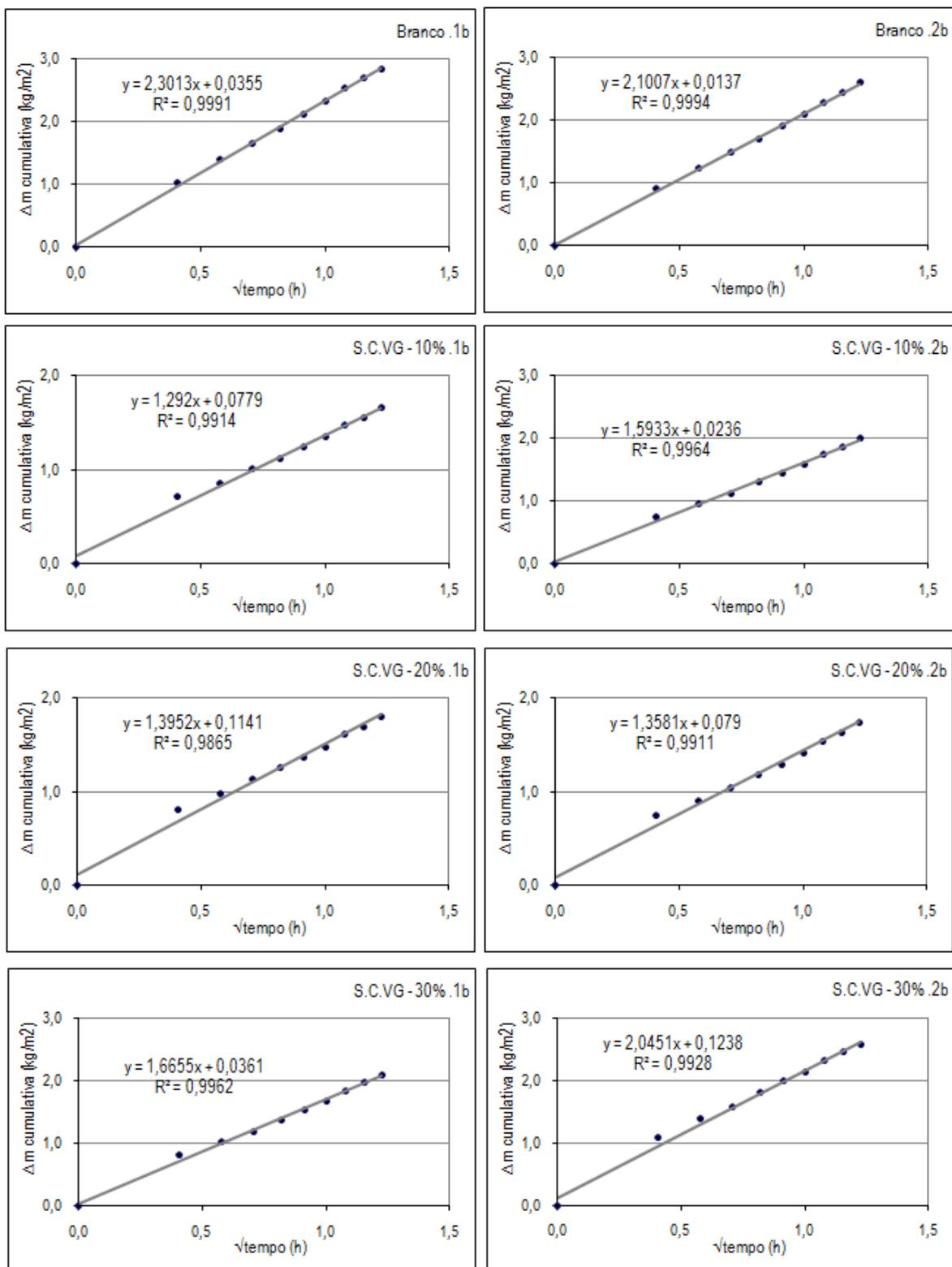
Amostra	F _c (kN)	R _c (MPa)	R _c média	DP
			(MPa)	
Branco .1a	47,3070	29,57		
Branco .2a	47,3070	29,57	30,11	0,64
Branco .3a	49,3370	30,84		
Branco .3b	48,7340	30,46		
S.C.V _G – 10% .1a	51,1460	31,97		
S.C.V _G – 10% .2a	56,7730	35,48	33,79	1,44
S.C.V _G – 10% .3a	53,9590	33,72		
S.C.V _G – 10% .3b	54,3610	33,98		

Amostra	F _c (kN)	R _c (MPa)	R _c média	DP
			(MPa)	
S.C.V _G – 20% .1a	48,5330	30,33	29,80	1,86
S.C.V _G – 20% .2a	43,3080	27,07		
S.C.V _G – 20% .3a	48,9350	30,58		
S.C.V _G – 20% .3b	49,9400	31,21		
S.C.V _G – 30% .1a	38,2840	23,93	20,87	3,58
S.C.V _G – 30% .2a	38,3840	23,99		
S.C.V _G – 30% .3a	27,9340	17,46		
S.C.V _G – 30% .3b	28,9390	18,09		
S.C.V _L – 10% .1a	48,5330	30,33	30,96	0,65
S.C.V _L – 10% .2a	48,8340	30,52		
S.C.V _L – 10% .3a	50,0400	31,28		
S.C.V _L – 10% .3b	50,7440	31,72		
S.C.V _L – 20% .1a	41,4990	25,94	25,40	0,63
S.C.V _L – 20% .2a	39,2880	24,56		
S.C.V _L – 20% .3a	40,4940	25,31		
S.C.V _L – 20% .3b	41,2980	25,81		
S.C.V _L – 30% .1a	26,9290	16,83	20,83	2,72
S.C.V _L – 30% .2a	35,5710	22,23		
S.C.V _L – 30% .3a	36,4750	22,80		
S.C.V _L – 30% .3b	34,3650	21,48		
A.C.V _G – 10% .1a	58,6820	36,68	37,01	0,97
A.C.V _G – 10% .2a	60,6910	37,93		
A.C.V _G – 10% .3a	60,1890	37,62		
A.C.V _G – 10% .3b	57,2750	35,80		
A.C.V _G – 20% .1a	59,0840	36,93	38,54	1,30
A.C.V _G – 20% .2a	63,8060	39,88		
A.C.V _G – 20% .3a	62,8020	39,25		
A.C.V _G – 20% .3b	60,9930	38,12		
A.C.V _G – 30% .1a	64,8110	40,51	41,81	1,23
A.C.V _G – 30% .2a	69,5340	43,46		
A.C.V _G – 30% .3a	66,3180	41,45		
A.C.V _G – 30% .3b	66,9210	41,83		

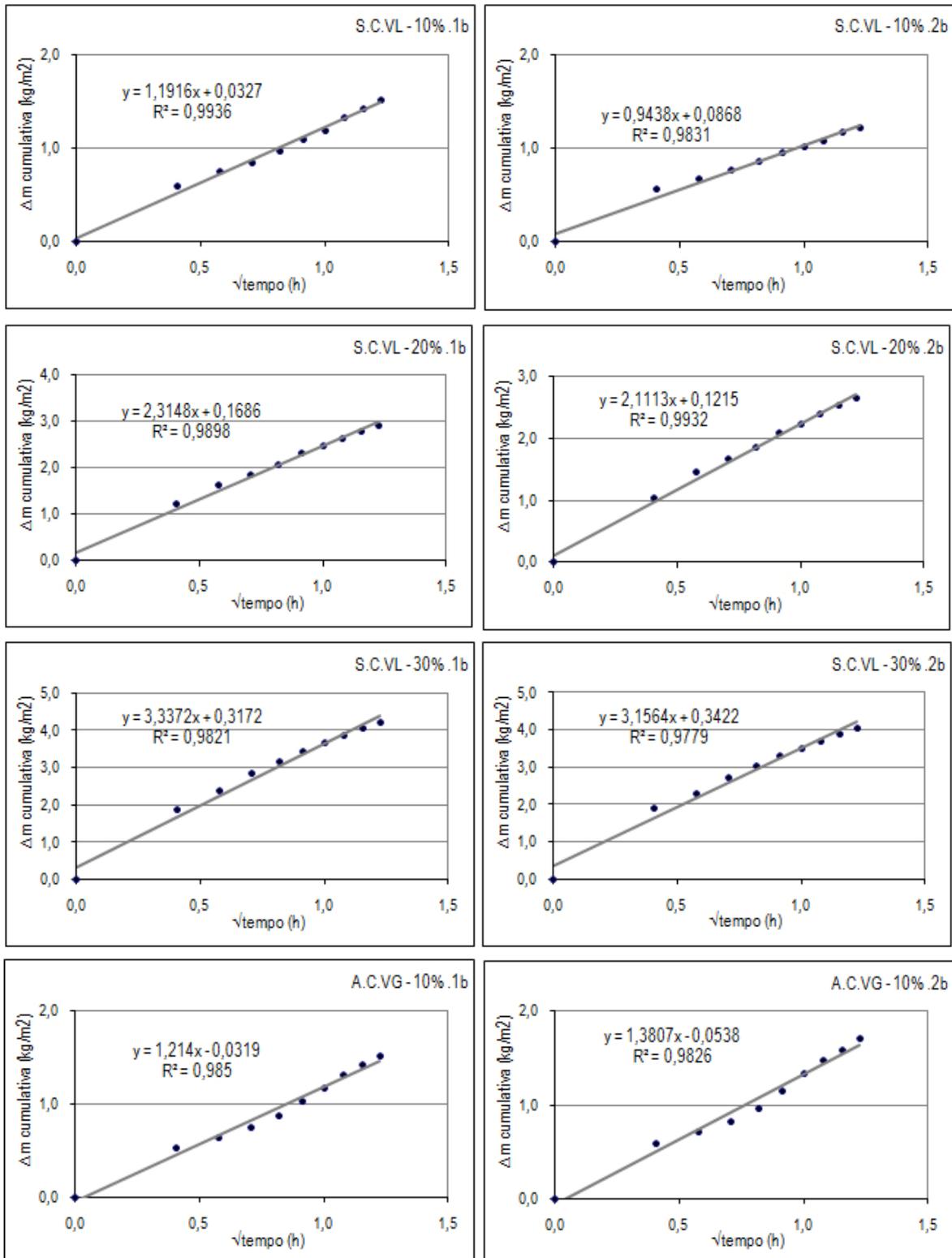
Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

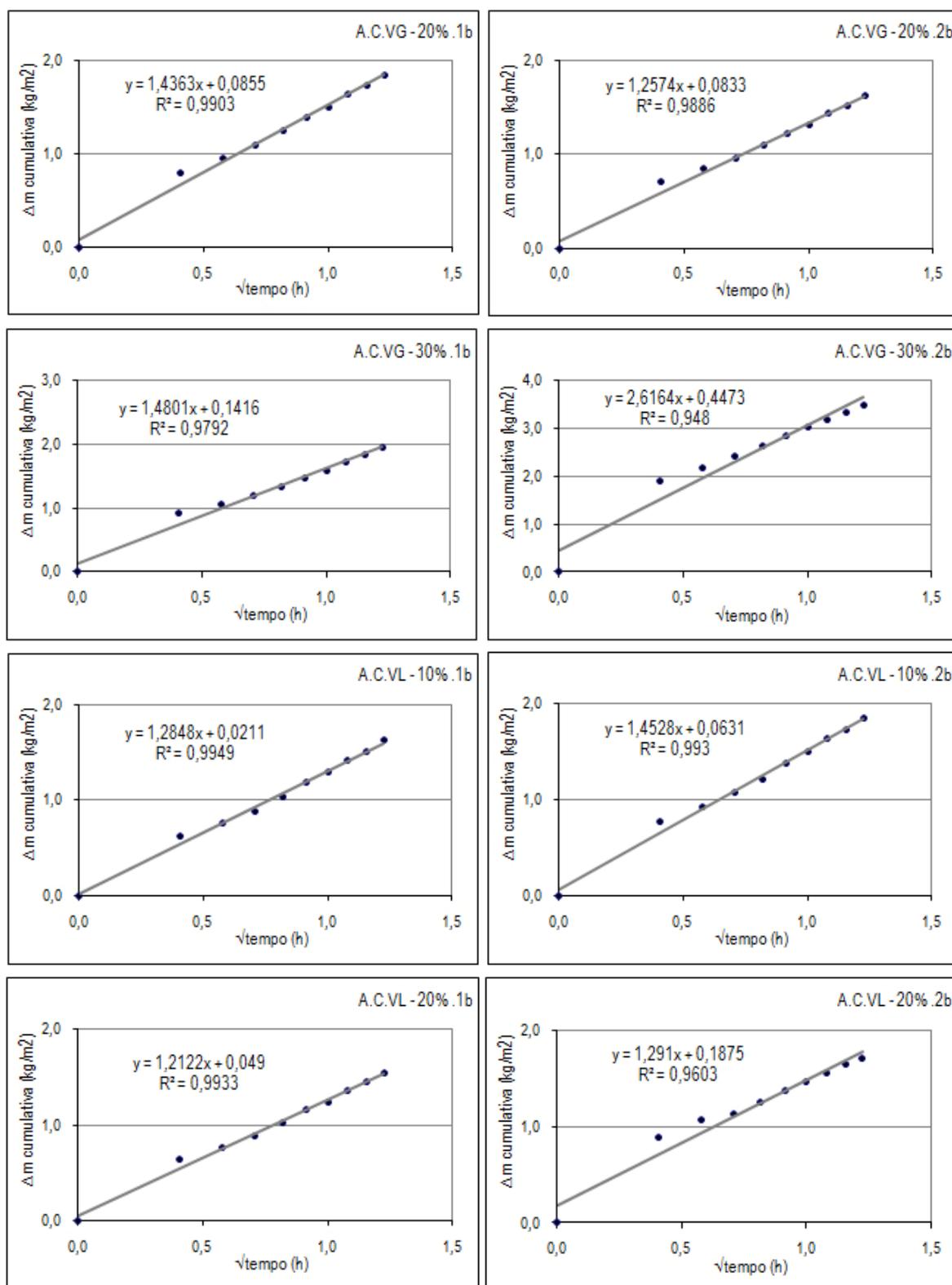
Amostra	F _c (kN)	R _c (MPa)	R _c média	DP
			(MPa)	
A.C.V _L – 10% .1a	55,9690	34,98	32,81	3,47
A.C.V _L – 10% .2a	58,2800	36,43		
A.C.V _L – 10% .3a	49,3370	30,84		
A.C.V _L – 10% .3b	46,4230	29,01		
A.C.V _L – 20% .1a	58,3800	36,49	34,98	1,31
A.C.V _L – 20% .2a	56,2700	35,17		
A.C.V _L – 20% .3a	55,9690	34,98		
A.C.V _L – 20% .3b	53,2560	33,29		
A.C.V _L – 30% .1a	59,5860	37,24	35,59	1,18
A.C.V _L – 30% .2a	56,9740	35,61		
A.C.V _L – 30% .3a	55,3660	34,60		
A.C.V _L – 30% .3b	55,8680	34,92		
S.A.F _G – 20% .1a	22,9100	14,32	16,80	1,98
S.A.F _G – 20% .2a	29,9440	18,72		
S.A.F _G – 20% .3a	28,8380	18,02		
S.A.F _G – 20% .3b	25,8230	16,14		
S.A.F _G – 30% .1a	22,0050	13,75	13,85	0,71
S.A.F _G – 30% .2a	23,8140	14,88		
S.A.F _G – 30% .3a	21,4020	13,38		
S.A.F _G – 30% .3b	21,4020	13,38		
S.A.F _L – 20% .1a	53,8590	33,66	33,14	0,42
S.A.F _L – 20% .2a	53,2560	33,29		
S.A.F _L – 20% .3a	52,3510	32,72		
S.A.F _L – 20% .3b	52,6530	32,91		
S.A.F _L – 30% .1a	51,6480	32,28	32,75	0,82
S.A.F _L – 30% .2a	51,3460	32,09		
S.A.F _L – 30% .3a	52,3510	32,72		
S.A.F _L – 30% .3b	54,2600	33,91		
S.A.F _L – 50% .1a	59,2850	37,05	36,32	1,71
S.A.F _L – 50% .2a	54,5620	34,10		
S.A.F _L – 50% .3a	60,9930	38,12		
S.A.F _L – 50% .3b	57,5760	35,99		

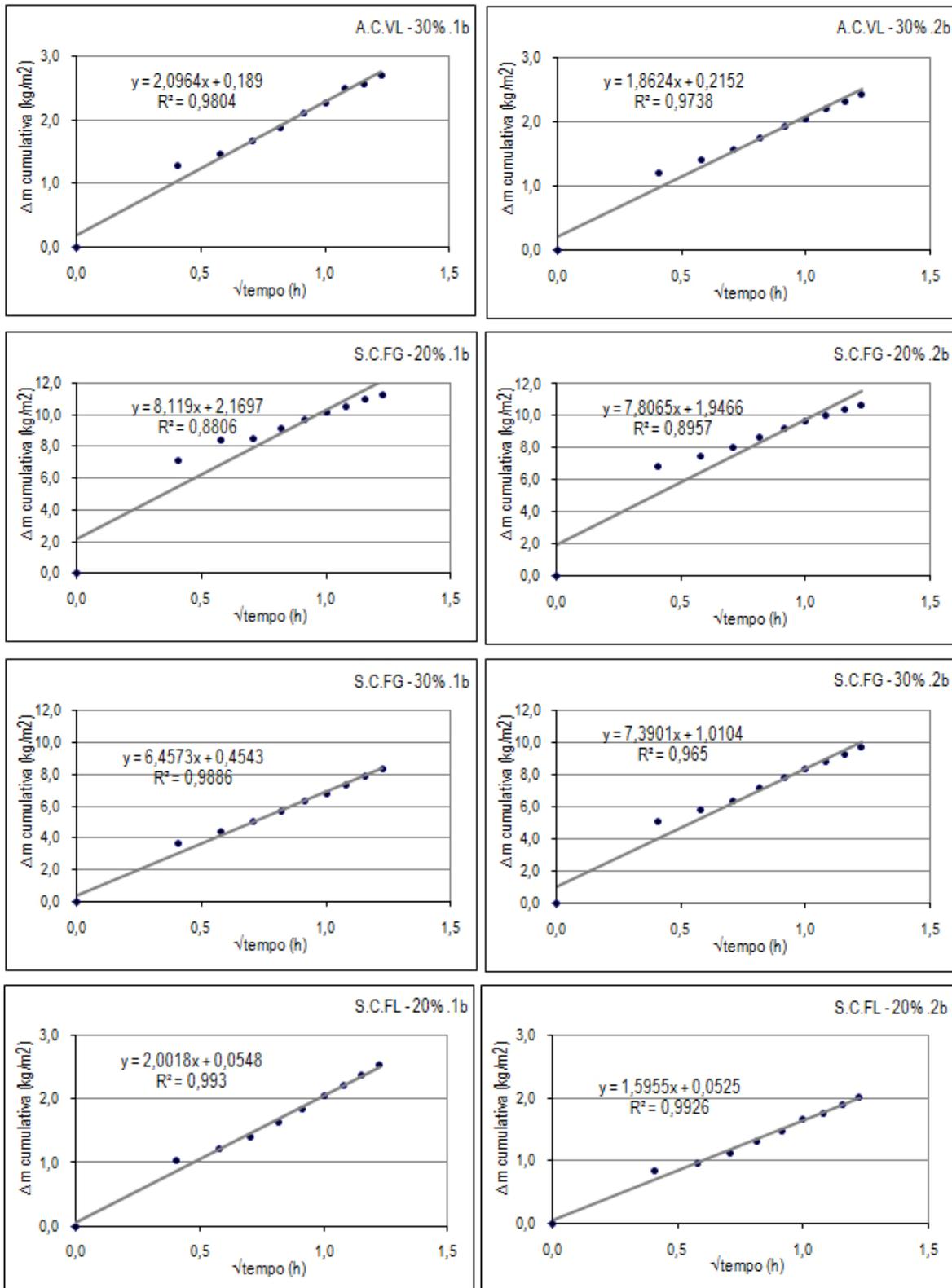
Determinação da absorção de água por capilaridade – gráficos da massa de água acumulada por unidade de área (kg/m²) vs raiz quadrada do tempo (h^{0,5}) para os vários meios-prismas.



Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa







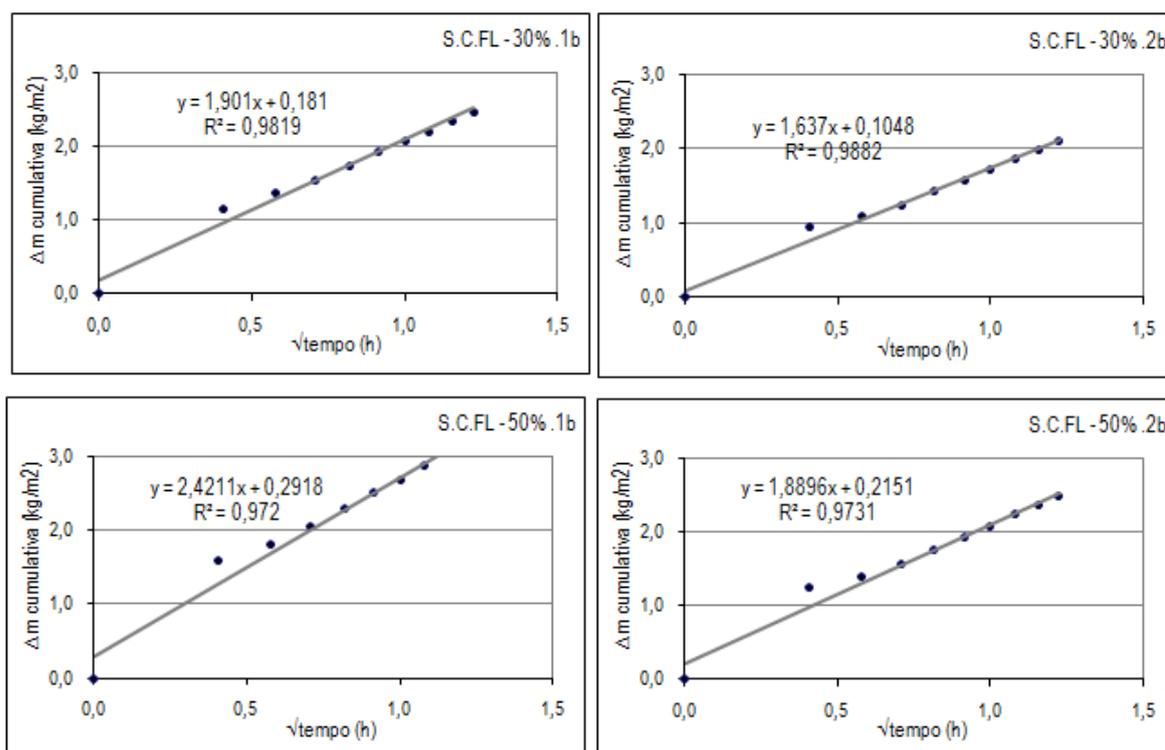


Tabela 67 – Valores obtidos na determinação da absorção de água por imersão.

Amostra	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	A _i	A _i média	DP
Branco .1b	272,90	145,2	251,81	16,52	16,56	0,079
Branco .2b	285,72	150,7	263,27	16,63		
S.C.V _G – 10% .1b	261,78	139,9	240,6	17,38	17,43	0,078
S.C.V _G – 10% .2b	280,86	150,2	258,01	17,49		
S.C.V _G – 20% .1b	265,26	143	242,85	18,33	18,22	0,150
S.C.V _G – 20% .2b	272,33	146,1	249,46	18,12		
S.C.V _G – 30% .1b	259,27	139,6	236,38	19,13	19,18	0,075
S.C.V _G – 30% .2b	303,32	163,1	276,35	19,23		
S.C.V _L – 10% .1b	268,98	143,5	247,12	17,42	17,29	0,187
S.C.V _L – 10% .2b	276,05	147,3	253,96	17,16		
S.C.V _L – 20% .1b	282,49	152	258,49	18,39	18,25	0,207
S.C.V _L – 20% .2b	273,77	147,3	250,88	18,10		
S.C.V _L – 30% .1b	231,34	123,8	211,05	18,87	19,02	0,212
S.C.V _L – 30% .2b	284,53	151,7	259,07	19,17		

Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa

Amostra	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	A _i	A _i média	DP
A.C.V _G – 10% .1b	311,13	168,2	286,86	16,98	17,05	0,102
A.C.V _G – 10% .2b	287,78	155,1	265,06	17,12		
A.C.V _G – 20% .1b	245,37	133,4	225,47	17,77	17,62	0,213
A.C.V _G – 20% .2b	250,20	136,3	230,3	17,47		
A.C.V _G – 30% .1b	281,02	153,6	257,98	18,08	18,06	0,033
A.C.V _G – 30% .2b	269,16	146,9	247,11	18,04		
A.C.V _L – 10% .1b	276,65	149	255,11	16,87	16,88	0,004
A.C.V _L – 10% .2b	284,33	153,4	262,23	16,88		
A.C.V _L – 20% .1b	288,79	155,6	265,21	17,70	17,69	0,014
A.C.V _L – 20% .2b	267,65	145	245,96	17,68		
A.C.V _L – 30% .1b	290,49	157,6	265,98	18,44	18,48	0,055
A.C.V _L – 30% .2b	280,87	152,8	257,15	18,52		
S.A.F _G – 20% .1b	260,82	137,2	231,99	23,32	23,50	0,249
S.A.F _G – 20% .2b	276,34	145,1	245,27	23,67		
S.A.F _G – 30% .1b	263,71	137,5	234,36	23,25	23,81	0,788
S.A.F _G – 30% .2b	264,93	144,7	235,63	24,37		
S.A.F _L – 20% .1b	285,47	152,7	263,18	16,79	16,76	0,047
S.A.F _L – 20% .2b	269,98	144,7	249,03	16,72		
S.A.F _L – 30% .1b	240,98	129,2	222,18	16,82	16,82	0,004
S.A.F _L – 30% .2b	283,08	151,6	260,96	16,82		
S.A.F _L – 50% .1b	272,38	147,2	252,31	16,03	16,24	0,289
S.A.F _L – 50% .2b	277,00	150,8	256,25	16,44		