



Diogo André Costa Messias Dias

Licenciado em Engenharia do Ambiente

Estudo da Valorização de Cinzas de Biomassa na Produção de Materiais para a Construção de Recifes Artificiais

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energia e Bioenergia

Orientador: Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da
UNL/ FCT

Co-orientador: Mestre Rui Barbosa, Aluno de Doutoramento da
UNL/ FCT e Bolseiro da FC&T/MEC

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Benilde Mendes
Arguente: Doutora Maria Helena dos Santos Duarte Lopes
Vogais: Prof. Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes
Mestre Rui Pedro Fernandes Barbosa

Estudo da Valorização de Cinzas de Biomassa na Produção de Materiais para a Construção de Recifes Artificiais

© Diogo André Costa Messias Dias

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Para os meus Avós, pelo amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da UNL/ FCT, pela orientação do presente trabalho, por ter acreditado no tema e pelo incentivo constante. Agradeço também a oportunidade que me foi dada de poder desenvolver este trabalho com a ajuda de uma Bolsa de Investigação. Por último agradeço a relação de proximidade, que sempre fez questão de ter com os alunos, demonstrando estar sempre disponível para o que fosse necessário, não só durante o processo da dissertação, como em todo o mestrado.

Ao Mestre Rui Barbosa, Aluno de Doutoramento da UNL/FCT e Bolseiro da FC&T/MEC, pela co-orientação e pelo apoio demonstrado durante todas as fases do trabalho. Esse apoio foi a base para o sucesso deste trabalho, sem ele, jamais poderia ter atingido o proposto inicialmente. Em parte, sinto que este trabalho também lhe pertence.

À Professor Doutora Benilde Mendes, Professora Associada da UNL/FCT e Presidente do DCTB da UNL/FCT, pela oportunidade concedida para a realização deste trabalho e por todo o apoio e disponibilidade, sempre demonstrados, ao longo de todo o mestrado.

A todos os Professores, funcionários, bolseiros, estudantes de mestrado e doutoramento do Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa do UNL/FCT, que, de alguma forma, tenham contribuído para a realização deste trabalho.

À Sr^a. Rita Braga, técnica do UNL/FCT/DCTB, e à Sr^a. Rosa Pinto, auxiliar de laboratório do UNL/FCT/DCTB, pelo apoio que deram na realização de análises laboratoriais.

Ao Grupo Monta-Engil e aos seus técnicos laboratoriais José Farinha, Carlos Vieira e Augusto Camala, por nos terem recebido tão bem, por terem facultado as suas instalações para a realização dos ensaios de resistência mecânica aos betões e pelos seus comentários técnicos que muito ajudaram na elaboração deste documento.

Aos meus colegas de mestrado, pela amizade e pelo apoio demonstrado neste dois anos. Também com eles aprendi muito.

Aos meus avós por terem dedicado a sua vida à família. Para com eles terei uma gratidão eterna.

Aos meus pais por sempre terem acreditado nas minhas capacidades, mesmo quando eu não as conseguia ver.

À Ana por toda a força, compreensão, apoio e incentivo.

RESUMO

A utilização de betão, com cinzas de biomassa incorporadas, em estruturas de protecção costeira, é algo que tem vindo a ser estudado (Lukens e Selberg, 2004). Os recifes artificiais multifuncionais são uma solução recente de protecção costeira que também promove a biodiversidade de espécies e cria condições favoráveis à prática de desportos de ondas (Ranasingue, 2006; Almeida, 2007; Voorde *et al.*, 2008; Mendonça *et al.*, 2010; ASR Limited, 2011). O objectivo deste trabalho centrou-se em desenvolver diversas formulações de betão, com cinzas de biomassa incorporadas, cuja finalidade é ser utilizado em recifes artificiais.

Foram recolhidas cinzas de fundo e cinzas volantes de uma central de valorização térmica de resíduos de biomassa florestal, com combustão em LFB. As cinzas foram fraccionadas granulometricamente e as suas fracções granulométricas foram submetidas a uma lixiviação com razão L/S = 10 L/kg (EN 12457-2) e a uma digestão ácida (USEPA 3051A) e alcalina (USEPA 3060A). Os lixiviados e os digeridos de cada fracção foram caracterizados do ponto de vista químico. Os lixiviados foram ainda caracterizados do ponto de vista ecotoxicológico. O teor de metais foi mais elevado nas fracções de menor dimensão granulométrica das cinzas de fundo e volantes, sendo, maioritariamente, compostos por metais alcalinos ou alcalino-terrosos. De um modo geral, os metais apresentaram maior solubilidade nas fracções de maior dimensão granulométrica. Segundo o CEMWE (ADEME, 1998), todas as fracções foram classificadas como ecotóxicas, à excepção da fracção >10000 µm das cinzas de fundo. Verificou-se uma tendência para a ecotoxicidade diminuir com o aumento da dimensão da granulometria das fracções.

Foram também preparadas treze formulações de betão, uma de referência e doze com diferentes percentagens de cinzas volantes e cinzas de fundo, que substituíram o cimento e os agregados, respectivamente. As formulações foram submetidas a ensaios de compressão mecânica após 28, 60 e 90 dias de maturação. Verificou-se um aumento da resistência mecânica dos betões ao longo do tempo.

Para além da formulação de referência (F1), foram seleccionadas duas formulações para serem analisadas posteriormente, segundo o seguinte critério de selecção: i) a formulação de betão que apresentasse a maior resistência mecânica e ii) a formulação de betão que permitisse maximizar a relação percentagens de substituição/resistência mecânica. A primeira formulação seleccionada tinha 10% de substituição de cimento por cinzas volantes e 40% de substituição de agregados por cinzas de fundo (F4). A segunda formulação seleccionada tinha 30% de substituição de cimento por cinzas volantes e 40% de substituição de agregados por cinzas de fundo (F12).

As formulações seleccionadas foram submetidas a dois ensaios de lixiviação L/S = 10 L/kg (EN 12457-2). Num dos ensaios utilizou-se uma água marinha sintética (meio ASPM) como agente lixiviante e no outro utilizou-se, como agente lixiviante, uma água dulciaquícola sintética (ISO

6341). Os lixiviados produzidos foram submetidos a uma caracterização química e ecotoxicológica. Em ambos os lixiviados, e para todas as formulações caracterizadas, não foi evidenciada qualquer ecotoxicidade, segundo o CEMWE (ADEME, 1998).

O objectivo proposto inicialmente foi atingido, pois obtiveram-se betões com resistências mecânicas adequadas à aplicação a que se destinam, reduzidas emissões químicas e níveis de ecotoxicidade inexistentes ou muito reduzidos.

Palavras-chave: cinzas de biomassa, valorização, betões, recifes artificiais.

ABSTRACT

Concrete incorporating biomass ashes used in coastal protection structures is something that is being studied (Lukens e Selberg, 2004). Multifunctional artificial reefs are a recent solution to coastal protection that also promotes biodiversity of species and creates favorable conditions for wave sports (Ranasingue, 2006; Almeida, 2007; Voorde *et al.*, 2008, Mendonça *et al.*, 2010; ASR Limited, 2011). The aim of this work is focused on developing different formulations of concrete with biomass ash incorporated, whose purpose is to be used in artificial reefs.

Bottom and fly ashes were collected from a BFB thermal recovery plant which uses forest residues as biomass. The ashes were fractionated and their fractions were submitted to a water leaching (L/S = 10 L/kg) (EN 12457-2), an acid digestion (USEPA 3051A) and an alkaline digestion (USEPA 3060A). The eluates and the digested samples were chemically characterized. The eluates were also submitted to an ecotoxicological characterization. The metals content was higher in the smaller particle size fractions of both bottom and fly ashes, and was mainly composed by alkali and alkaline-earth metals. In general, metals mobility was higher in the larger particle size fractions. According to CEMWE (ADEME, 1998), all fractions were classified as ecotoxic, except for the bottom ash fraction >10000 µm. The ecotoxicity decreased with the increasing particle size fractions.

Thirteen concrete formulations were also prepared, a reference formulation and twelve formulations with different percentages of fly and bottom ashes, which replaced cement and aggregates, respectively. The formulations were submitted to a mechanical compression test after 28, 60 and 90 days. The concrete mechanical strength increased along time.

In addition to the reference formulation (F1), two formulations were selected to be further analyzed, according to the following criteria: i) the concrete formulation which had the higher mechanical strength and ii) the concrete formulation which maximized the ratio of replacement percentages/mechanical strength. The first formulation selected had 10% replacement of cement by fly ash and 40% replacement of aggregates by bottom ash (F4). The second formulation selected had 30% replacement of cement by fly ash and 40% replacement of aggregates by bottom ash (F12).

The selected formulations were subjected to two leaching tests (L/S = 10 L/kg) (EN 12457-2), one using synthetic sea water as leaching agent (ASPM medium) and other using synthetic freshwater as leaching agent (ISO 6341). The eluates were submitted to a chemical and ecotoxicological characterization. For all eluates, and according to CEMWE (ADEME, 1998), there was no ecotoxicity evidence.

The initial objective was achieved, because it was obtained a concrete with mechanical strength suitable for the intended application, which had reduced levels of chemical emissions and no ecotoxicity.

Keywords: biomass ashes, valorization, concrete, artificial reefs.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Cinzas de biomassa florestal.....	3
1.2.1. Combustão através de leito fluidizado borbulhante.....	3
1.2.2. Propriedades das cinzas.....	6
1.2.3. Gestão das cinzas.....	8
1.3. Recifes artificiais.....	10
1.3.1. Recifes artificiais destinados à promoção da biodiversidade.....	10
1.3.2. Recifes artificiais multifuncionais (RAM).....	14
1.3.3. Materiais utilizados em recifes artificiais	19
1.4. Objectivos da presente dissertação.....	21
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	23
2.1. Proveniência e caracterização das cinzas de fundo e volantes.....	23
2.1.1. Caracterização granulométrica.....	26
2.1.2. Determinação da humidade.....	26
2.1.3. Ensaio de extracção ácida e alcalina e caracterização química dos digeridos.....	27
2.1.4. Ensaio de lixiviação.....	29
2.1.5. Caracterização química dos lixiviados.....	30
2.1.6. Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados.....	30
2.1.7. Classificação das cinzas de acordo com a proposta de regulamento CEMWE e a Decisão do Conselho 2003/33/CE.....	33
2.2. Produção de diferentes formulações de betões.....	38
2.2.1. Caracterização granulométrica de agregados naturais utilizados na produção de betão.....	40
2.2.2. Preparação do betão de referência.....	40

2.2.3. Preparação das formulações de betão contendo cinzas.....	43
2.2.4. Avaliação da massa específica, resistência mecânica e humidade dos betões..	44
2.2.5. Ensaio de lixiviação aos betões e caracterização química e ecotoxicológica dos lixiviados.....	46
2.2.6. Classificação dos betões de acordo com a proposta de regulamento CEMWE..	47
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
3.1. Caracterização das cinzas de fundo e volantes.....	49
3.1.1. Caracterização granulométrica.....	49
3.1.2. Teores de humidade.....	51
3.1.3. Caracterização química dos digeridos e lixiviados das cinzas relativamente a um conjunto de metais.....	51
3.1.3.1. Metais vestigiais nas cinzas de fundo.....	52
3.1.3.2. Metais minoritários nas cinzas de fundo.....	57
3.1.3.3. Metais majoritários nas cinzas de fundo.....	59
3.1.3.4. Metais vestigiais nas cinzas volantes.....	60
3.1.3.5. Metais minoritários nas cinzas volantes.....	64
3.1.3.6. Metais majoritários nas cinzas volantes.....	65
3.1.4. Caracterização química dos digeridos relativamente à sílica impura.....	67
3.1.5. Caracterização química dos lixiviados relativamente a um conjunto de parâmetros não metálicos.....	69
3.1.6. Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados.....	72
3.1.7. Classificação das cinzas de acordo com a proposta de regulamento CEMWE e a Decisão do Conselho 2003/33/CE	74
3.2. Caracterização dos betões.....	76
3.2.1. Caracterização granulométrica dos agregados naturais.....	76
3.2.2. Formulações dos betões.....	79

3.2.3. Caracterização física dos diferentes betões.....	80
3.2.3.1. Avaliação da massa específica.....	80
3.2.3.2. Avaliação da resistência mecânica.....	82
3.2.4. Caracterização físico-química dos betões seleccionados.....	85
3.2.4.1. Avaliação da massa específica.....	86
3.2.4.2. Teores de humidade.....	87
3.2.4.3. Caracterização química dos lixiviados relativamente a um conjunto de parâmetros não metálicos.....	87
3.2.4.4. Caracterização química dos lixiviados relativamente a um conjunto de metais.....	89
3.2.5. Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos betões seleccionados.....	92
3.2.6. Classificação dos betões seleccionados quanto à ecotoxicidade.....	93
4. CONCLUSÕES.....	95
5. TRABALHO FUTURO.....	99
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Caldeira de combustão com leito fluidizado borbulhante.....	4
Figura 1.2 – Módulo de um recife de exploração colocado na costa do Algarve.....	12
Figura 1.3 – Distribuição dos recifes artificiais localizados na costa do Algarve.....	13
Figura 1.4 – Resultado da implementação de esporões na orla costeira algarvia.....	15
Figura 1.5 – Recife Artificial Multifuncional de Boscombe em Bournemouth (Inglaterra).....	17
Figura 1.6 – Recife Artificial Multifuncional de Kovalam em Kerala (Índia).....	17
Figura 2.1 – Metodologia para a caracterização química e ecotoxicológica das cinzas de fundo e volantes e respectivas fracções.....	24
Figura 2.2 – Metodologia para a Classificação das Cinzas.....	25
Figura 2.3 – Modelo adoptado para a classificação dos resíduos quanto à sua ecotoxicidade, em oposição ao proposto pelo CEMWE (ADEME, 1998).....	37
Figura 2.4 – Metodologia para a preparação e caracterização dos betões.....	39
Figura 2.5 – Cuba de mistura contendo betão de referência fresco.....	42
Figura 2.6 – Provetes contendo betão fresco ($\varnothing = 7$ cm; $h = 8$ cm).....	42
Figura 2.7 – Provetes de plástico contendo os betões produzidos, em fase de maturação.....	44
Figura 2.8 – Diferentes etapas do monólito durante os ensaios de compressão.....	45
Figura 3.1 – Distribuição granulométrica das cinzas de fundo.....	49
Figura 3.2 – Distribuição granulométrica das cinzas volantes.....	50
Figura 3.3 – Percentagem de sílica impura nas diferentes fracções granulométricas das cinzas de fundo.....	68
Figura 3.4 – Percentagem de sílica impura nas diferentes fracções granulométricas das cinzas volantes.....	68
Figura 3.5 – Distribuição granulométrica dos agregados grosseiros naturais (brita calcária nº 1).....	77

Figura 3.6 – Distribuição granulométrica dos agregados finos naturais (areia do rio).....	77
Figura 3.7 – Massa específica das formulações dos betões após 28, 60 e 90 dias de maturação.....	81
Figura 3.8 – Resistência à compressão das formulações de betão após 28, 60 e 90 dias de maturação.....	83
Figura 3.9 – Massa específica dos betões seleccionados para lixiviação.....	86

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Espécies dos materiais inorgânicos presentes nas plantas superiores.....	7
Tabela 2.1 – Metais analisados nos digeridos e lixiviados das amostras, normas utilizadas, metodologias, princípios dos métodos analíticos e equipamentos.....	28
Tabela 2.2 – Parâmetros analisados nos lixiviados, normas utilizadas, metodologias, princípios dos métodos analíticos e equipamentos.....	31
Tabela 2.3 – Características dos bio-indicadores utilizados, normas, efeitos avaliados, tempos de exposição aos lixiviados e parâmetros quantificados nos ensaios ecotoxicológicos de caracterização dos lixiviados	32
Tabela 2.4 – Etapas efectuadas durante os ensaios ecotoxicológicos, assim como os equipamentos utilizados.....	34
Tabela 2.5 – Valores-limite, definidos na Decisão do Conselho 2003/33/CE, para a classificação dos resíduos quanto à deposição em aterro, para uma razão L/S = 10 L/kg.....	36
Tabela 2.6 – Valores-limite, definidos no CEMWE (ADEME, 1998), relativos aos parâmetros químicos analisados, para a classificação dos resíduos quanto à sua ecotoxicidade.....	38
Tabela 2.7 – Valores-limite, definidos no CEMWE (ADEME, 1998), relativos aos testes ecotoxicológicos, para a classificação dos resíduos quanto à sua ecotoxicidade.....	38
Tabela 2.8 – Formulação do betão proposto por Nawy (2008) e formulação adaptada que foi utilizada no presente estudo.....	41
Tabela 2.9 – Percentagens de substituição utilizadas em todas as formulações de betões.....	43
Tabela 3.1 – Teores de humidade nas cinzas de biomassa e fracções mais representativas...51	
Tabela 3.2 – Concentrações de um conjunto de metais vestigiais nos digeridos, lixiviados e respectiva percentagem de solubilização, nas cinzas de fundo.....	53
Tabela 3.3 – Fração de Cr VI relativamente ao Cr total nos digeridos e lixiviados das cinzas de fundo.....	56

Tabela 3.4 – Concentrações dos metais minoritários nos digeridos, lixiviados e respectiva percentagem de solubilização, nas cinzas de fundo.....	58
Tabela 3.5 – Concentrações dos metais maioritários nos digeridos, lixiviados e respectiva percentagem de solubilização, nas cinzas de fundo.....	59
Tabela 3.6 – Concentrações dos metais vestigiais nos digeridos, lixiviados e respectiva percentagem de solubilização, nas cinzas volantes.....	61
Tabela 3.7 – Fração do Cr VI relativamente ao Cr total nos digeridos e lixiviados das cinzas volantes.....	63
Tabela 3.8 – Concentrações de sódio nos digeridos, lixiviados e respectiva percentagem de solubilização, nas cinzas volantes.....	64
Tabela 3.9 – Concentrações dos metais maioritários nos digeridos, lixiviados e respectiva percentagem de solubilização, nas cinzas volantes.....	66
Tabela 3.10 – Caracterização dos lixiviados das cinzas de biomassa e fracções mais representativas, relativamente a um conjunto de parâmetros não metálicos...70	70
Tabela 3.11 – Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados das cinzas de fundo e volantes...73	73
Tabela 3.12 – Classificação das cinzas de fundo e volantes de acordo com a Decisão do Conselho 2003/33/CE e com o regulamento francês CEMWE (ADEME, 1998)..75	75
Tabela 3.13 – Composição das formulações dos betões.....	79
Tabela 3.14 – Teores de humidade nas formulações seleccionadas.....	87
Tabela 3.15 – Caracterização dos lixiviados dos betões seleccionados relativamente a um conjunto de parâmetros não metálicos.....	88
Tabela 3.16 – Caracterização dos lixiviados dos betões seleccionados relativamente a um conjunto de metais.....	91
Tabela 3.17 – Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dulciaquícolas dos monólitos seleccionados.....	92
Tabela 3.18 – Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados marinhos dos monólitos seleccionados.....	93
Tabela 3.19 – Classificação dos betões quanto à ecotoxicidade e indicação dos parâmetros que conduziram à classificação.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS

a/c – razão água/cimento

ASR Limited – Amalgamates Solutions and Research Limited – Empresa neozelandesa responsável pela criação dos recifes artificiais multifuncionais

bh – base húmida

bs – base seca

CEMWE – Criteria and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity – documento francês para classificação dos resíduos quanto à sua ecotoxicidade

CF – Cinzas de Fundo

CID – Carbono Inorgânico Dissolvido

C.M.C. – Câmara Municipal de Cascais

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

COT – Carbono Orgânico Total

CTD – Carbono Total Dissolvido

CV – Cinzas Volantes

DP – Desvio Padrão

EAA – Espectrofotometria de Absorção Atómica

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

IPIMAR – Instituto de Investigação das Pescas e do Mar

LFB – Leito Fluidizado Borbulhante

LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil

L/S – Razão Líquido/sólido

n.a. – Não aplicável

NCEEMEA – National Certification Examination for Energy Managers and Energy Auditors

RAM – Recifes Artificiais Multifuncionais

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais

UV-VIS – Ultravioleta-visível

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

A presente dissertação foi desenvolvida com base em dois problemas principais:

- a) A dificuldade de escoamento das cinzas de fundo e volantes provenientes de centrais termoeléctricas que produzem energia eléctrica a partir de biomassa, vulgarmente designadas por Centrais a Biomassa;
- b) A necessidade de desenvolver materiais economicamente mais acessíveis do que os convencionais, destinados à protecção das zonas costeiras da acção erosiva do mar.

A produção de energia (eléctrica e vapor) a partir de biomassa florestal, em centrais dedicadas (centrais de biomassa) e em centrais existentes em indústrias de pasta e papel, é uma forma de produção de energia renovável com uma expressão crescente em Portugal, na Europa e um pouco por todo o Mundo. Este modo de produção de energia tem diversas vantagens, de entre as quais se destacam (i) a valorização energética de resíduos florestais, (ii) o contributo para o controlo dos fogos florestais, (iii) o contributo para o aumento das energias renováveis no “share” energético nacional, europeu e mundial, e (iv) a diminuição da emissão de gases com efeito de estufa a partir do sector energético.

Contudo, a produção de energia por esta via tem associada a produção de resíduos sólidos, designados por cinzas, em dois pontos do processo de combustão: (i) na caldeira, as quais se designam por cinzas de fundo dado que são recolhidas no fundo da mesma; (ii) no sistema de tratamento dos gases de exaustão, as quais se designam por cinzas volantes dado que resultam do funcionamento do sistema de remoção de poeiras dos gases de exaustão.

Estas cinzas são ricas em sílica e em elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Uma vez que a biomassa florestal apresenta um baixo conteúdo em metais pesados e metalóides, as cinzas resultantes da sua combustão também apresentam um baixo teor nestes elementos. Estas cinzas são habitualmente utilizadas na fertilização mineral dos solos de cultivo das espécies florestais, na produção de cimento ou então são colocadas em aterros. Uma vez que as vias de valorização não permitem escoar todo o quantitativo produzido numa central de biomassa, na presente dissertação procurou-se estudar uma via adicional de valorização destes materiais residuais, que correspondeu à sua incorporação em materiais destinados à protecção de zonas costeiras da acção erosiva do mar.

O aumento do nível do mar e a sua acção erosiva têm provocado a destruição de zonas costeiras no litoral português. Esta acção destrutiva tem impactes significativos ao nível da destruição de ecossistemas litorais (sistemas dunares, praias, arribas, entre outras) e de infra-estruturas e propriedades construídas junto a zonas costeiras (habitações, edifícios comerciais, vias de comunicação, entre outras). Sendo previsível que o aumento do nível do mar irá continuar nas próximas décadas, é também de esperar que estes problemas se venham a

agravar em Portugal, colocando em risco vastas áreas de cidades com densidades populacionais elevadas, como sejam Lisboa, Porto, Aveiro, Faro, entre muitas outras.

A protecção da zona costeira da acção erosiva do mar tem sido realizada, em Portugal, pela construção de molhes, esporões e paredões. Noutros países têm também sido construídos diques e recifes artificiais ao largo das zonas costeiras. No caso dos recifes artificiais, estas infra-estruturas permitem controlar o rebentamento das ondas ao largo das zonas costeiras, reduzindo significativamente a força de erosão das ondas. Para além disso, permitem aumentar a biodiversidade dos ecossistemas marinhos, bem como os recursos piscatórios. Mais recentemente, estas infra-estruturas têm também sido construídas para potenciar as actividades desportivas que utilizam as ondas do mar, como por exemplo o “surf” e o “bodyboard”.

Sejam quais forem as infra-estruturas utilizadas na protecção das zonas costeiras, elas necessitam da utilização de materiais na sua construção, os quais devem desempenhar as funções para as quais se destinam, devem ser resistentes à acção química e mecânica do mar e, simultaneamente, devem ter um custo reduzido. Numa grande parte dos casos são utilizados betões, os quais apresentam uma resistência elevada à acção degradativa, química e mecânica, do mar, embora o seu custo não seja reduzido, devido ao custo elevado dos agregados finos e grosseiros e ao cimento que são utilizados na sua produção.

Uma das estratégias possíveis de redução dos custos de produção destes materiais constituídos por betões corresponde à utilização de materiais residuais que substituam, pelo menos parcialmente, os agregados naturais, finos e grosseiros, e o cimento que entram na sua constituição, sem que o desempenho das suas funções e a sua resistência à acção degradativa do mar sejam comprometidos.

Na presente dissertação procurou-se estudar o desenvolvimento de formulações de betão para a construção de recifes artificiais, através da substituição dos agregados finos e grosseiros naturais e do cimento por cinzas de fundo e volantes provenientes de uma central de biomassa. Numa primeira fase efectuou-se o estudo detalhado das características granulométricas e das propriedades químicas e ecotoxicológicas das cinzas provenientes dessa central de biomassa. Na segunda fase da dissertação procedeu-se ao desenvolvimento de diversas formulações de betão e ao estudo da evolução da sua resistência mecânica ao longo do tempo, bem como à caracterização das suas propriedades químicas e ecotoxicológicas.

1.2 Cinzas de biomassa florestal

1.2.1 Combustão através de leito fluidizado borbulhante

Na indústria madeireira, enquanto a madeira de grande qualidade é enviada para serrações e outras indústrias de processamento de madeira, os resíduos florestais, tais como madeira com imperfeições, madeiras pequenas arredondadas, ramos, troncos, cascas, etc, podem ser utilizados para uso energético (Biomass Energy Centre, 2011), em centrais de biomassa, onde se utiliza a energia térmica contida nos resíduos florestais para gerar energia eléctrica que será injectada na rede eléctrica.

As centrais de biomassa podem recorrer a diversas tecnologias de combustão para transformar a energia química, contida na madeira, em energia eléctrica, tais como a combustão por leito fixo (grelha), a combustão por leito fluidizado (borbulhante ou circulante), a combustão com combustível pulverizado (queimadores ou ciclone), a combustão com fornos rotativos, entre outras (Abelha, 2011). A combustão através de leito fluidizado é a tecnologia que tem vindo a ser objecto de um maior número de estudos (Steenari *et al.*, 1999a, 1999b; Santos e Goldstein, 2008; Dahl *et al.*, 2009). O presente trabalho encontra-se centrado nas cinzas de biomassa resultantes da combustão em leito fluidizado borbulhante (LFB), e como tal, apenas se aprofundou este método de combustão.

A tecnologia de LFB utiliza uma câmara de combustão de secção circular ou rectangular, vertical, contendo um leito suspenso de material granular (com, aproximadamente, 1 mm de diâmetro), termicamente inerte, como areia, dolomite, calcário, cinzas ou material cerâmico (Figura 1.1). Uma caldeira de leito fluidizado típica tem uma altura de cerca de 1,25 vezes superior ao seu diâmetro, sendo 20% da altura ocupada pelo leito (Chandler *et al.*, 1997; Abelha, 2011; NCEEMEA, 2011).

O leito é suportado por uma grelha de material refractário que permite a injeção do ar, por meio de difusores que se encontram abaixo da grelha. O ar, previamente aquecido pelos gases de exaustão, ao passar pela grelha, expande o leito em cerca de 80 a 100% do seu volume inicial, fluidizando-o. A velocidade de fluidização varia entre 1 e 4 m/s (Chandler *et al.*, 1997; Abelha, 2011; NCEEMEA, 2011). O material do leito funciona como um dissipador de calor capaz de absorver grandes quantidades de calor, gerado durante o processo de combustão (Chandler *et al.*, 1997; NCEEMEA, 2011). As temperaturas do leito, tipicamente mantidas entre os 800 e 900° C, são mais baixas do que as utilizadas noutros tipos de sistemas. As baixas temperaturas e as baixas necessidades de excesso de ar (entre 20 e 40%) reduzem o risco de fusão das cinzas no leito e a formação de óxidos de azoto (Chandler *et al.*, 1997; Abelha, 2011; NCEEMEA, 2011).

A biomassa, que tem um conteúdo energético entre os 17 e os 19 MJ/kg (ForesTech, 2006), pode ser injectada no leito por via pneumática, mecânica ou gravítica (Chandler *et al.*, 1997, NCEEMEA, 2011). A percentagem de combustível no leito varia, geralmente, entre 2 e 10%

(Abelha, 2011) e o tempo de residência do mesmo deve ser sempre superior a 3 s, sendo habitualmente entre 5 e 6 s, dependendo dos caudais de ar utilizados (Abelha, 2011). O facto de o leito estar em constante movimento promove uma mistura rápida entre a biomassa e o material do leito, dando origem a boas condições de combustão e transferências de calor relativamente elevadas. Isso resulta num aumento da eficiência de combustão da biomassa, minimizando a produção de inqueimados (Chandler *et al.*, 1997; Abelha, 2011; NCEEMEA, 2011).

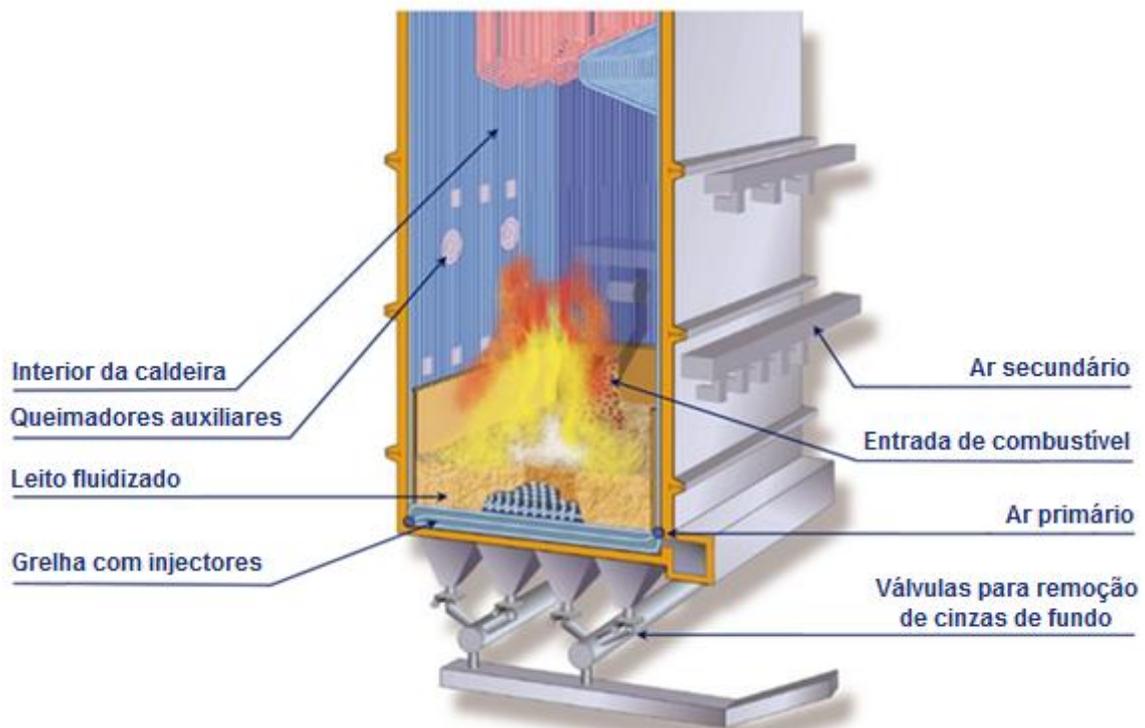


Figura 1.1 – Caldeira de combustão com leito fluidizado borbulhante (adaptado de Kinni, 2005)

Nas caldeiras de LFB, as cinzas de fundo constituem cerca de 30-40% das cinzas totais, sendo as restantes compostas por cinzas volantes (NCEEMEA, 2011). Habitualmente, as cinzas de fundo são formadas pelo material inorgânico da biomassa e pelas partículas do leito. Também podem conter escórias das superfícies superiores da caldeira e material que se separou das superfícies da caldeira (Livingston, 2007). As cinzas de fundo são removidas pelo transbordo contínuo do leito, que mantém a altura do mesmo, e também pelas válvulas no fundo da caldeira, que removem as partículas com elevado tamanho. Isso é realizado de forma a evitar a acumulação de resíduos no fundo da caldeira, que pode levar à má distribuição do ar e conseqüente paragem da fluidização (Livingston, 2007; NCEEMEA, 2011). Em casos extremos, pode ser necessário reduzir as temperaturas do leito ou mesmo parar a combustão para se remover e substituir o material do leito (Livingston, 2007).

Por outro lado, tanto o constante movimento do leito, como a geração de partículas finas no mesmo, originam quantidades de cinzas volantes substanciais (Chandler *et al.*, 1997). De um modo geral, estes materiais são compostos pelas partículas de menores dimensões das cinzas do combustível e pelas partículas dos materiais constituintes do leito. A dimensão destas partículas vai até cerca de 50 a 100 μm (Livingston, 2007).

As cinzas volantes são retiradas do leito pelo movimento do ar na caldeira, sendo encaminhadas para o fluxo de gás (Chandler *et al.*, 1997), embora uma parcela relativamente pequena das cinzas seja removida através das válvulas localizadas abaixo do leito fluidizado (Livingston, 2007). De forma a controlar a emissão de partículas para a atmosfera, estes sistemas necessitam de dispositivos de remoção das cinzas volantes (Chandler *et al.*, 1997; NCEEMEA, 2011). Essa remoção pode ser efectuada em diferentes estágios: primeiro na secção de convecção, em seguida, no fundo do pré-aquecedor de ar/economizador e, finalmente, uma grande parte é removida por sistemas de tratamento das emissões gasosas. Esses sistemas podem ser de variados tipos: ciclones, filtros de manga, precipitadores electrostáticos ou uma combinação de sistemas. Para aumentar a eficiência de combustão e reduzir os custos de operação, a reciclagem de cinzas volantes é praticada em algumas unidades (NCEEMEA, 2011).

Como as temperaturas de combustão em leitos fluidizados borbulhantes são inferiores às que se aplicam em sistemas de grelha, os níveis de libertação de metais alcalinos por volatilização, e do grau de fusão das cinzas, tendem a ser significativamente inferiores aos verificados na combustão em grelha ou com combustível pulverizado (Steenari *et al.*, 1999a; Livingston, 2007). Ainda assim, algumas espécies inorgânicas voláteis são libertadas para os gases de combustão, especialmente metais alcalinos e alguns metais pesados. Isto pode dar lugar a incrustações nos permutadores de calor, por um mecanismo de volatilização/condensação (Livingston, 2007).

De seguida apresentam-se as principais vantagens e desvantagens dos sistemas em LFB (Chandler *et al.*, 1997; Lapa, 2009; Abelha, 2011).

Principais vantagens:

- Devido ao “design” simples, o reactor do leito fluidizado tem um custo baixo, uma vida útil relativamente longa e baixos custos de manutenção;
- O movimento constante do leito promove uma mistura uniforme dos resíduos, resultando em combustões e transferências de calor mais eficientes, relativamente às verificadas nos sistemas de combustão em grelha, e tendencialmente minimizando a massa de cinzas de fundo, dependendo da areia rejeitada nos sistemas de leito fluidizado;

- Pode tolerar grandes flutuações, tanto na composição da biomassa como no caudal de alimentação, devido à elevada inércia térmica do leito fluidizado, tipicamente na ordem de 596 MJ/m³;
- Apresenta elevada flexibilidade relativamente à humidade da biomassa (até 50-60%);
- Baixas emissões de NO_x graças à boa partição do ar de combustão, boa mistura, baixo excesso de ar e à possibilidade de utilização de aditivos (injecção de NH₃ para redução do NO_x);
- Possibilidade de utilização de aditivos para redução das emissões de SO₂ (injecção de CaCO₃ fomenta a formação de CaSO₄).

Principais desvantagens:

- Tamanhos de partículas e impurezas no combustível;
- Arranque demorado (até 15 horas) com necessidade de queimador de arranque (gás ou fuel);
- A combustão de resíduos nestes sistemas requer um pré-tratamento dos resíduos, geralmente redução da granulometria, o que aumenta os custos de operação;
- São produzidas grandes quantidades de cinzas volantes que requerem sistemas adicionais de remoção de partículas e de tratamento de gases, o que aumenta os custos de operação;
- A perda de material do leito implica a adição periódica de material fresco;
- A acumulação de cinzas de fundo e de aglomerados de material do leito implica descargas de fundo periódicas ou contínuas;
- Formação de misturas eutéticas de baixo ponto de fusão que podem aglomerar o leito ou mesmo fundi-lo;
- Degradação do leito.

1.2.2 Propriedades das cinzas

As cinzas da biomassa contêm essencialmente o material inorgânico presente na biomassa, que não é passível de ser volatilizado ou cujo sistema de combustão não teve a capacidade de volatilizar.

Segundo Livingston (2007), o material inorgânico na biomassa pode ser dividido, de um modo geral, em duas fracções: material inorgânico inerente e material inorgânico estranho.

O material inorgânico inerente existe como parte da estrutura orgânica da biomassa, e está, normalmente, associado aos grupos funcionais contendo oxigénio, enxofre e azoto. Estes grupos funcionais orgânicos podem fornecer locais adequados para as espécies inorgânicas serem associadas quimicamente na forma de catiões ou quelatos (Steenari *et al.*, 1999a; Livingston, 2007). A biomassa tende a ser relativamente rica em grupos funcionais contendo

oxigénio, e uma fracção significativa do material inorgânico da biomassa está nesta forma. Também é possível que as espécies inorgânicas estejam presentes na forma de partículas muito finas, na estrutura orgânica da biomassa, e que se comportem, essencialmente, como um componente inerente da biomassa (Livingston, 2007).

O material inorgânico estranho é adicionado à biomassa durante a colheita, manuseamento e processamento desta. É muito comum a biomassa ser contaminada com terra e outros materiais, que se misturam com o combustível durante o manuseamento, colheita e armazenamento (Steenari *et al.*, 1999a; Livingston, 2007).

A listagem das principais espécies inorgânicas que se encontram nas plantas superiores, e, como tal, no material inorgânico da biomassa é apresentado na Tabela 1.1 (Marschner, 1995; Korbee *et al.*, 2001). A Tabela 1.1 apresenta os principais elementos inorgânicos em três categorias: os elementos solúveis em água, isto é, na sua forma iónica livre; os elementos associados a material orgânico (ligações iónicas ou covalentes com os tecidos); os elementos que precipitam, como compostos relativamente puros, em formas cristalinas ou amorfas.

Tabela 1.1 – Espécies dos materiais inorgânicos presentes nas plantas superiores (Marschner, 1995; Korbee *et al.*, 2001)

Elemento	Composto	Fórmula química	Fracção (%) ⁽¹⁾
Classe 1 – Elementos solúveis em água			
Na	Nitratos, cloretos	NaNO ₃ , NaCl	>90
K	Nitratos, cloretos	KNO ₃ , KCl	>90
Ca	Nitratos, cloretos, fosfatos	Ca(NO ₃) ₂ , CaCl ₂ , Ca ₃ (PO ₄) ₂	20 – 60
Mg	Nitratos, cloretos, fosfatos	Mg(NO ₃) ₂ , MgCl ₂ , Mg ₃ (PO ₄) ₂	60 – 90
Si	Hidróxidos	Si(OH) ₄	<5
S	Sulfatos	SO ₄ ²⁻	>90 ⁽²⁾
P	Fosfatos	PO ₄ ³⁻	>80 ⁽²⁾
Cl	Cloretos	Cl ⁻	>90 ⁽²⁾
Classe 2 – Elementos associados a material orgânico			
Ca	Pectatos	Macromolécula	0,8 – 2,6
Mg	Clorofila, pectatos	C ₅₅ H ₇₂ MgN ₄ O ₅ , macromolécula	8 – 35
Mn	Várias estruturas orgânicas	Mn ²⁺ , Mn ³⁺ , Mn ⁴⁺	>90 ⁽²⁾
Fe	Complexo orgânico, sulfatos orgânicos	Fe ³⁺ , Fe ²⁺	>80 ⁽²⁾
S	Sulfolípidos, aminoácidos, proteínas	SO ₄ ²⁻ , S	-
P	Ácidos nucleicos	PO ₄ ³⁻	-

Tabela 1.1 (continuação)

Elemento	Composto	Fórmula química	Fracção (%) ⁽¹⁾
Classe 3 – Elementos que precipitam			
Ca	Oxalato de cálcio	CaC ₂ O ₄ .nH ₂ O	30 – 85
Fe	Fitoferritina	(FeO.OH) ₈ .(FeO.OPO ₃ H ₂)	Até 50 nos tecidos das folhas
P	Fitatos	sal Ca-Mg(-K) de C ₆ H ₆ [OPO(OH) ₂] ₆	Até 50-86% nas sementes
Si	Fitolite	SiO ₂ .nH ₂ O	-

⁽¹⁾ Percentagem da concentração de cada elemento explicada pelos compostos indicados na presente Tabela. Ex: Mais de 90% do sódio encontra-se na forma de nitratos e cloretos.

⁽²⁾ Não foram relatadas quaisquer quantidades para estes elementos. O valor citado indica que as espécies descritas são as dominantes para esse elemento.

Os dados apresentados na Tabela 1.1 indicam que os metais alcalinos, o fósforo, o enxofre e o cloro tendem a estar presentes em grandes quantidades na forma solúvel, como sais inorgânicos. O silício está presente, predominantemente, como sílica, na forma precipitada. Os metais alcalino-terrosos são mais complexos e podem estar presentes em várias formas.

O material inorgânico estranho também pode estar presente em muitas formas. No entanto, na maioria dos casos, assume a forma de contaminação com areia, terra ou materiais minerais ou componentes de metal abandonados (Steenari *et al.*, 1999a; Livingston, 2007).

1.2.3 Gestão das cinzas

Actualmente, a maioria das cinzas de biomassa são depositadas em aterros sanitários. Mas para isso, é necessário que estas apresentem determinadas características para poderem ser depositados em aterro. A Decisão do Conselho 2003/33/CE determina quais os resíduos que podem ou não ser admitidos em aterro, e classifica os resíduos quanto à sua perigosidade. Segundo o mesmo documento, as cinzas aceites para deposição em aterro podem ser classificadas como inertes, não perigosas ou perigosas. A importância desta classificação está relacionada com a possibilidade dos lixiviados dos resíduos poderem contaminar os aquíferos que possam existir sob os aterros.

Tendo em conta os custos inerentes à deposição de resíduos em aterros e à sua limitação em termos de capacidade, deve ser definida uma gestão sustentável das cinzas, e dos resíduos em geral (Rajamma *et al.*, 2009; Gori *et al.*, 2011).

Um dos destinos possíveis das cinzas de biomassa tem sido a sua utilização em solos. Muitos dos nutrientes absorvidos pelas árvores durante o seu crescimento, ficam retidos nas cinzas,

após a combustão da biomassa. Como tal, a aplicação das cinzas de biomassa em solos, de forma a reciclar-se alguns nutrientes como o cálcio, o potássio, o magnésio e o fósforo, é algo que tem vindo a ser sugerido e utilizado como forma de manter, e possivelmente melhorar o balanço dos nutrientes nos solos das florestas (Naylor e Schmidt, 1986; Campbell, 1990; Fern *et al.*, 1992; Steenari *et al.*, 1999b; Reijnders, 2005; Rajamma *et al.*, 2009; Gori *et al.*, 2011). No entanto, é importante compreender que a qualidade física e química das cinzas varia significativamente, dependendo de vários factores como das proporções de diferentes combustíveis queimados (diferentes espécies vegetais e diferentes partes da mesma espécie), da espécie das árvores, do local de cultivo, do clima, da componente da árvore (por exemplo, casca, madeira, folhas), do tamanho e idade da árvore, da recolha e armazenamento, bem como da técnica de combustão e condições de funcionamento da caldeira, tais como a temperatura de combustão e do tipo de caldeira (Oberberger *et al.*, 1997; Steenari *et al.*, 1999b; Demeyer *et al.*, 2001; Van Herck, Vandecasteele, 2001; Dahl *et al.*, 2009). Portanto, quando o objectivo for a aplicação de cinzas em ambientes naturais, deve haver o cuidado de se conhecer as características dessas cinzas e potenciais poluentes (Aronsson e Ekelund, 2004). Assim, nem sempre é possível devolver ao solo as cinzas de biomassa.

Uma das melhores formas de perceber se um resíduo pode, ou não, ser devolvido à natureza, é desenvolvendo ensaios ecotoxicológicos que forneçam respostas relativamente ao impacte ambiental que esse resíduo poderá ter no ecossistema em que será introduzido.

O documento francês “Criteria and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity” (CEMWE) (ADEME, 1998) estabelece um critério de classificação de resíduos, relativamente à sua ecotoxicidade.

Segundo o CEMWE (ADEME, 1998), para se classificar um resíduo quanto à sua ecotoxicidade, deverão ser analisadas, em conjunto, as suas propriedades químicas e ecotoxicológicas. Uma vez que a principal libertação de poluentes e a consequente contaminação de diferentes compartimentos ambientais é devida à solubilização dos poluentes, este documento atribui maior importância ao estudo dos lixiviados, do que à caracterização do conteúdo total dos poluentes.

No CEMWE (ADEME, 1998), a caracterização química é considerada como um critério de classificação positivo, ou seja, a presença de pelo menos um poluente, numa concentração superior ao limite máximo fixado, conduz à classificação do material estudado como ecotóxico. Se a caracterização química for inconclusiva, isto é, se todos os parâmetros químicos, indicados naquele documento, apresentarem concentrações nos lixiviados inferiores aos limites máximos, a avaliação do carácter ecotóxico deverá continuar, através da sua caracterização ecotoxicológica.

A caracterização ecotoxicológica é encarada quer como um critério positivo, quer como negativo. O critério positivo é utilizado quando pelo menos um teste ecotoxicológico apresentar um resultado positivo. Neste caso, o material deverá ser classificado como ecotóxico. Quando

todos os ensaios ecotoxicológicos gerarem respostas negativas, deverá ser usado o critério negativo. O material será então classificado como não ecotóxico.

Outras formas de valorização de cinzas têm vindo a ser estudadas, principalmente na área da Engenharia Civil (Chimenos *et al.*, 1999; Bouzoubaâ *et al.*, 2001; Sarkar *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2008a; Wang *et al.*, 2008b; Rajamma *et al.*, 2009; Tkaczewska e Małolepszy, 2009).

As cinzas volantes têm propriedades pozolânicas e poderão ter também propriedades cimentícias, que são vantajosas para aplicações em engenharia, construção e inertização de resíduos. O termo "pozolânico" refere-se às características químicas ligantes das cinzas por conterem óxido de silício e/ou óxido de ferro. O termo "cimentício" refere-se às propriedades de auto-endurecimento das cinzas, devido ao seu conteúdo em cálcio (Lukens e Selberg, 2004).

A incorporação de cinzas, das mais variadas proveniências, em betão é uma solução que tem revelado bons resultados. Sendo o betão composto por cimento, agregados finos (normalmente areia), agregados grosseiros (normalmente brita calcária) e água, os estudos que têm sido realizados ao longo dos anos têm como objectivo substituir parte destes materiais por cinzas, quer sejam os agregados (finos e grosseiros), quer seja o cimento, mantendo o betão as mesmas características do betão convencional, ou até mesmo melhores características do que este (Bouzoubaâ *et al.*, 2001; Rafat, 2003; Rajamma *et al.*, 2009; Şahmaran *et al.*, 2009; Nath e Sarker, 2011). Segundo Rafat (2003), se substituirmos o agregado fino existente no betão por cinzas volantes da classe F até 50%, a resistência do betão melhora significativamente. Já Şahmaran *et al.* (2009) afirma que é possível produzir betão auto-compactável com uma substituição de 70% de cimento por cinzas volantes e ainda assim melhorar, não só o manuseamento e transporte deste, como também a sua resistência (33 e 40 MPa num betão com cinzas contra 30 MPa num betão normal). Nath e Sarker (2011) afirmam que com uma substituição até 40% de ligantes por cinzas volantes, atingem-se resistências mecânicas até 85 MPa e melhora-se a durabilidade das propriedades do betão. Estas investigações abriram caminho a uma área que mostra ser bastante interessante e com uma grande potencialidade.

1.3 Recifes Artificiais

1.3.1 Recifes artificiais destinados à promoção da biodiversidade

Segundo a "European Artificial Reef Research Network" (Jensen, 1998), um recife artificial é definido como uma estrutura deliberadamente colocada no fundo do mar, totalmente submersa, que procura reproduzir algumas das características dos recifes naturais.

A utilização de recifes artificiais em ambientes marinhos é uma prática comum em todo o mundo. Nas últimas duas décadas têm surgido várias pesquisas, quer ecológicas, quer tecnológicas, nesta área (Seaman *et al.*, 1989; Seaman e Sprague, 1991; Santos *et al.*, 2010; Simon *et al.*, 2011). Existe uma grande diversidade de recifes em termos de "design", materiais

e tamanhos, que variam de acordo com a sua finalidade, como a pesca comercial e recreativa, a melhoria do “habitat” de variadas espécies (Seaman e Sprague, 1991), ou a mitigação de impactes ambientais (Davis, 1985; Dumbauldet *et al.*, 1993).

A maior parte dos recifes já construídos têm como objectivo a potenciação das comunidades marinhas e as pescas associadas. Os estudos feitos sobre estes recifes mostram que a sua implantação induz mudanças no “habitat” natural existente, como o desaparecimento de determinadas espécies, a alteração dos ciclos de reprodução, a colonização por novas espécies, entre outras. Essas mudanças dependem de condições ambientais e estruturais, como sejam a direcção e velocidade do vento, correntes marítimas, estrutura e “design” do recife, características do substrato, profundidade a que é colocado e proximidade de áreas de recifes naturais ou sistemas estuarinos (Custódio, 2008).

No caso dos recifes para a pesca, existem dados que demonstram que diferentes factores influenciam a atracção das espécies de peixe aos recifes (Lan *et al.*, 2004; Santos *et al.*, 2010). Esta resposta pode ser específica de cada espécie. Existem espécies que se mostram indiferentes à presença de um recife, enquanto outras são atraídas pelo mesmo e outras são atraídas apenas durante uma parte do seu ciclo de vida. Algumas adaptam-se a viver no interior do recife, outras nos seus arredores. O tipo de contacto que estabelecem com o recife também pode variar, podendo estabelecer contacto de todo o corpo com o recife, ou apenas determinadas partes do corpo contactarem com o recife, ou ainda permanecerem perto do recife, mas não estabelecerem contacto com este. A frequência de visita ao recife também pode variar, podendo algumas espécies permanecer como residentes, outras serem visitantes frequentes e outras apenas o visitarem ocasionalmente. A preferência por diferentes partes do recife pode variar com a espécie, a etapa de vida e períodos de descanso ou outros. Os peixes respondem ainda de forma diferente consoante a cor de um objecto, as correntes, o som e variações de pressão (Custódio, 2008).

A escolha do local de implantação do recife também é relevante, sendo possível a identificação de caminhos de migração de espécies de peixe que normalmente ocorrem numa localização fixa, para interceptar esses caminhos com a estrutura do recife, com a máxima eficiência (Custódio, 2008).

Outros estudos mostram ainda que, na escolha do local para um recife artificial, é importante garantir uma distância mínima dos recifes naturais existentes para evitar a competição pelos mesmos recursos na vizinhança (Grove *et al.*, 1983).

Segundo Lukens e Selberg (2004), o primeiro recife artificial documentado nos Estados Unidos da América foi colocado no mar da Carolina do Sul, no ano de 1830, utilizando materiais de cabanas. No Golfo do México, recifes artificiais foram construídos no início dos anos 50 do século passado. A partir desse momento e até ao presente, mais de 80% dos recifes artificiais nas águas dos Estados Unidos da América foram criados utilizando materiais de uso secundário. Os materiais secundários incluem materiais naturais, como pedras, conchas ou

árvores, e materiais sintéticos, como betão, navios e estruturas de petróleo e gás em fim de vida, entre outros. Os primeiros recifes artificiais foram desenvolvidos, maioritariamente, por grupos de voluntários interessados no aumento da pesca. O êxito dos recifes artificiais foi de tal forma difundido, que o desenvolvimento de novos materiais abriu as portas à criação de novas indústrias, como o planeamento, a pesquisa e a experimentação de diversos materiais, incluindo a projecção de estruturas (Bohnsack, 1987).

Em Portugal, os primeiros recifes artificiais foram ensaiados em 1983, na ilha da Madeira, utilizando carroçarias de carros usados, pneus e barcos de madeira, com o objectivo de aumentar a quantidade de pesca (Jensen, 2002). No continente, em 1990, a pesquisa concentrou-se, inicialmente, num programa piloto com dois recifes ao largo da Ria Formosa, um sistema estuarino importante na costa do Algarve, perto de Faro. O objectivo foi o de se avaliar o impacte dos recifes na criação de biodiversidade de espécies marinhas e estuarinas, de forma a rentabilizar a pesca. O projecto consistiu em utilizar dois tipos de recifes diferentes: um "recife de produção" e um "recife de exploração". O recife de produção (735 módulos de betão de pequenas dimensões com $2,7 \text{ m}^3$ cada um) foi implantado para servir de abrigo para espécies juvenis que migrassem da ria para águas costeiras. O recife de exploração (20 módulos de betão de grandes dimensões, em dois tamanhos, 130 m^3 e 174 m^3) foi colocado a uma maior distância da boca da lagoa para agregar grandes concentrações de peixes (Figura 1.2) (Santos e Monteiro, 1997). As estruturas implementadas foram um sucesso, visto que se mantiveram fisicamente estáveis, desenvolveram uma grande biodiversidade na sua superfície, em meses, e fomentaram grandes concentrações de peixe no local (Santos e Monteiro, 1998; Monteiro e Santos, 2000).



Figura 1.2 – Módulo de um recife de exploração colocado na costa do Algarve (MPT Algarve, 2009)

Desde Julho de 2003, existem na costa algarvia sete conjuntos de recifes artificiais constituídos por diferentes módulos (Alvor, Oura, Vilamoura, Faro/Ancão, Olhão, Tavira e Cacela), a maior estrutura deste tipo na Europa. O complexo recifal artificial do Algarve compreende mais de 20.500 módulos e ocupa (de forma descontínua) uma área total de 43,5 km², com uma área de influência estimada de 67 km² (Pires, 2008). A Figura 1.3 indica a localização dos recifes existentes na costa algarvia assim como a sua data de implementação.



Figura 1.3 – Distribuição dos recifes artificiais localizados na costa do Algarve (Santos, 2009)

Em 2008, a Câmara Municipal da Nazaré e o IPIMAR (Instituto Nacional de Recursos Biológicos) assinaram um protocolo de colaboração técnico-científica para colocação de recifes artificiais ao largo da Nazaré (Jornal Região da Nazaré, 2008). Segundo o IPIMAR (2008), o objectivo genérico do projecto é a instalação do primeiro recife artificial na costa ocidental de Portugal Continental.

Os objectivos específicos situam-se a três níveis: i) Mitigação/valorização ambiental, através da protecção de juvenis incluindo algumas das espécies de maior interesse comercial, do aumento da produção biológica, e da promoção da biodiversidade; ii) Gestão dos recursos pesqueiros do litoral, proporcionando a diversificação das capturas, a diminuição dos custos de exploração das unidades de pesca, o aumento dos rendimentos da pesca e a promoção de formas alternativas e inovadoras de gestão de recursos; e, iii) Formação dos futuros utilizadores do recife artificial, nomeadamente os pescadores, tendo em vista o ordenamento das actividades pesqueiras do litoral, através do desenvolvimento de estratégias de exploração consentâneas com a natureza e evolução do ecossistema criado.

Para além destes objectivos, de âmbito necessariamente multidisciplinar, está ainda associado a este projecto - aproveitando as potencialidades do recife - um propósito mais abrangente que é a possibilidade de desenvolver estudos, à escala piloto, sobre a articulação da pequena pesca com outras actividades, designadamente a aquicultura em mar aberto e o eco-turismo.

Na primeira fase do projecto será efectuada a caracterização física do local de implantação do recife artificial (Praia do Salgado, Nazaré), após o que se procederá à definição dos planos de localização de pormenor e de organização do recife artificial. A segunda fase corresponderá ao acompanhamento da construção e imersão dos módulos recifais, após o que seguirá o estudo de impacte que se prolongará por um período de cinco anos.

1.3.2 Recifes artificiais multifuncionais (RAM)

Como verificado no capítulo anterior, a criação de biodiversidade foi o principal factor que levou à criação de recifes artificiais. No entanto, se ao invés de se colocarem os recifes longe da costa (como verificado maioritariamente), a sua implementação for efectuada junto à mesma, outras finalidades são descobertas para os recifes artificiais, obtendo-se assim um novo produto, ao qual se chamou recife artificial multifuncional (RAM). Os RAM visam beneficiar um maior número de utilizadores por propiciarem múltiplos usos, incluindo: protecção costeira, aumento da biodiversidade local, melhoria da qualidade das ondas para a prática de desportos de ondas e promoção do turismo ligado a desportos aquáticos. (Almeida, 2007; Simioni e Esteves, 2010).

A protecção costeira é uma das temáticas que começa a ser discutida nos dias de hoje. Sabe-se que, de 1961 a 2003, o nível médio do mar aumentou a uma taxa média de cerca de 1,8 mm por ano e, de 1993 a 2003, esse valor passou para 3,1 mm (IPCC, 2007). Esta situação é muito preocupante, especialmente para países junto à costa, como é o caso de Portugal, dado que conduz à erosão acentuada dos sistemas costeiros, nomeadamente, praias, dunas, arribas, entre outras formações, importantes para a manutenção das zonas litorais. É por isso crucial encontrar-se soluções que impeçam que o mar alcance as zonas costeiras com elevada energia cinética.

Em Portugal, o método mais utilizado para a protecção costeira é o dos esporões. Os esporões são estruturas, geralmente, perpendiculares à costa, cuja função é reter o transporte litoral de areias, de modo a acumular, ou pelo menos, estabilizar uma praia que se encontre em erosão, chamando-o a participar na dissipação da energia das ondas (Gomes, 1977; RGCI, 2007).

Existem, no entanto, problemas associados a este tipo de construções. De um modo geral, a ondulação entra na costa na diagonal, o que resulta num transporte, de sedimentos arrastados pelas correntes, paralelo à linha de costa. Devido à sua disposição transversal, os esporões interrompem a deriva litoral (pelo menos na fase inicial), o que induz à acumulação de areia a barlamar e, conseqüentemente, confere protecção efectiva às construções aí existentes. No entanto, a sotamar, provocam erosão suplementar, o que, normalmente, obriga à construção de outros esporões. Por essa razão, nos trechos costeiros intervencionados existem, geralmente, campos de esporões, isto é, conjuntos, maiores ou menores, de estruturas deste tipo (Santos, 2000; RGCI, 2007; Simioni, Esteves, 2010).

A Figura 1.4 demonstra, como exemplo, o resultado da implementação de esporões na orla costeira algarvia. Neste caso, os sedimentos são transportados de Oeste para Este. Houve a necessidade de proteger a zona da praia mais a Oeste e, como tal, construiu-se um esporão a Oriente da zona em causa. Esse esporão impediu que os sedimentos fossem transportados, em grande parte, para Este. Houve uma retenção das areias a Ocidente do esporão, ou seja, na zona que se queria proteger. Nessa zona, a quantidade de areia aumentou significativamente e, portanto, a erosão diminuiu. O problema é que, imediatamente a Oriente do esporão, ocorreu uma deficiência de abastecimento de areias no local e, conseqüentemente, mais erosão. Para minimizar a erosão houve a necessidade de construir um novo esporão a Oriente e assim sucessivamente. Ou seja, a resolução do problema numa zona agrava a situação nos locais que se situavam mais a Oriente.

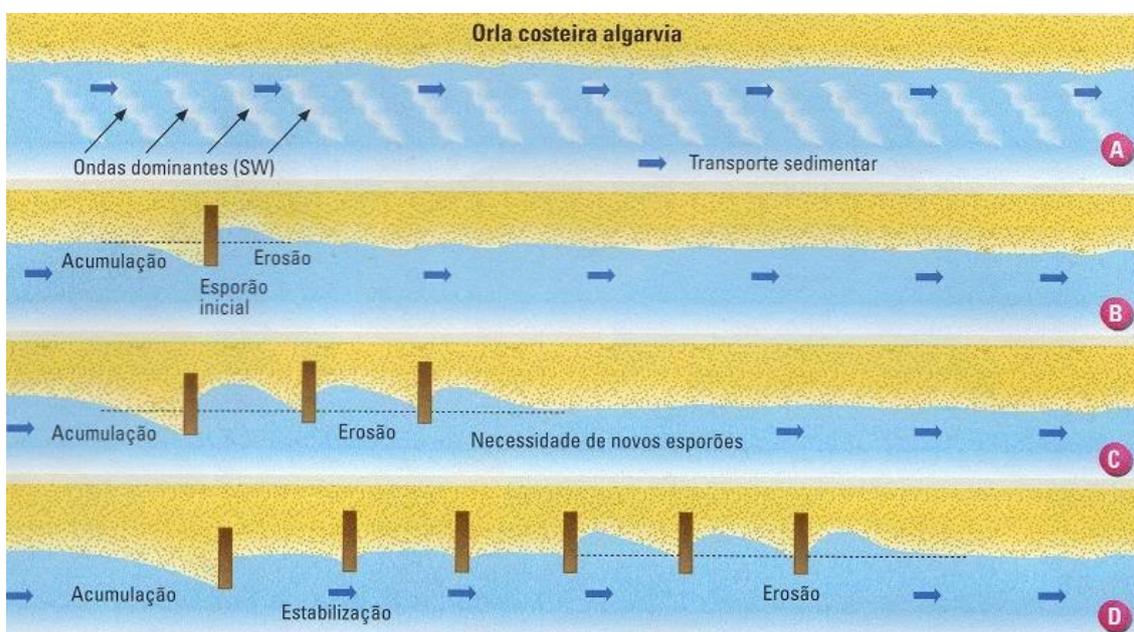


Figura 1.4 – Resultado da implementação de esporões na orla costeira algarvia (Mares, 2010)

Por outro lado, a construção de esporões pode influenciar de uma forma muito negativa a prática de alguns desportos náuticos ("surf", "bodyboard", entre outros) que têm um enorme valor económico para o país. Existem inúmeros casos em Portugal de ondas que foram total ou parcialmente eliminadas devido à construção de esporões, como o Cabedelo do Douro (Porto) e a Ponta Delgada (Madeira) onde, ondas de classe mundial foram totalmente eliminadas (Bicudo, 2009).

A perda de ondas para a prática do "surf" (para nomear apenas uma modalidade) pode ser quantificada em termos do seu impacto económico, que se reflecte em termos nacionais mas, sobretudo, ao nível das comunidades locais. Os exemplos da Ericeira e Peniche são

obrigatórios nesta análise: o posicionamento das entidades locais face à importância do “surf” tem sido uma aposta ganha no desenvolvimento da economia local.

Internacionalmente, o mercado do “surf” representa um volume de negócio calculado em 11 biliões de euros (dados de 2005/2006). Deste valor global, o mercado europeu arrecadou 1,48 biliões de euros, dos quais 1,1 biliões de euros estão alocados aos lucros de empresas sediadas na região francesa da Aquitaine, devido ao facto da França ser o país europeu que mais apostou no “surf” e, conseqüentemente, que mais lucrou com ele (Bicudo, 2009).

Em Portugal, o número de surfistas praticantes situa-se entre os cinquenta e os setenta mil (que praticam “surf” pelo menos uma vez por semana), o que traduz, em termos económicos, um valor global de cento e cinquenta a duzentos milhões de euros anuais representativos das mais-valias económicas do “surf” para Portugal. Indirectamente, pode juntar-se a este valor os benefícios decorrentes do aumento do turismo relacionado com a modalidade, já notório no Litoral Alentejano, mas também na Ericeira e em Peniche (Bicudo, 2009).

Num país com uma costa com uma extensão de 1230 km e onde o número de surfistas tem registado um aumento significativo nos últimos anos, assim como o turismo associado aos desportos de ondas, é muito importante que se procure não só preservar, como, se possível, melhorar as ondas existentes, ou até mesmo, criar novas ondas.

Torna-se assim necessários encontrarem-se novas soluções para a protecção costeira que, por um lado, travem a erosão das praias, sem criar novos problemas, e, por outro lado, não prejudiquem as modalidades desportivas associadas a ondas.

Ao contrário dos esporões, os RAM demonstram ser uma boa solução para estes problemas. Este tipo de estrutura pode funcionar como um quebra-mar submerso, reduzindo a energia das ondas que chega à zona litoral na área de influência do recife artificial podendo, em alguns casos, atenuar os problemas de erosão ou mesmo favorecer a deposição de sedimentos a sotamar da estrutura (Almeida, 2007, ten Voorde *et al.*, 2009; Hiliau e Phillips, 2003; Simioni, Esteves, 2010; ASR Limited, 2011). Como as ondas quebram em cima do recife, existe a possibilidade de direccionar o rebentamento destas.

A outra grande vantagem dos RAM é a possibilidade destes criarem novas ondas surfáveis que beneficiam a prática de desportos de ondas que, como referido anteriormente, têm um forte valor económico associado. Quando não há ondulação suficiente para gerar ondas junto à costa, esses recifes poderão ser utilizados para a prática de mergulho (Ranasingue, 2006; Almeida, 2007; Voorde *et al.*, 2008; Mendonça *et al.*, 2010; ASR Limited, 2011).

O conceito dos RAM foi desenvolvido pelo neozelandês Kerry Black, fundador e director da companhia Amalgamates Solutions and Research Limited (ASR Limited) que comercializa mundialmente os projectos de RAM. Os dois primeiros RAM foram construídos na Austrália, em 1999, em Cable Station (próximo de Perth) e, em 2000, na praia de Narrowneck (Gold Coast).

Entretanto, muitos outros recifes foram realizados pelo mundo, como o de Mount Maunganui na Nova Zelândia, o de Boscombe em Bournemouth (Inglaterra) e o de Kovalam em Kerala (Índia) (Simioni *et al.*, 2011). Estes dois recifes podem ser visualizados na Figuras 1.5 e 1.6.



Figura 1.5 – Recife Artificial Multifuncional de Boscombe em Bournemouth (Inglaterra) (Inside bb, 2009)



Figura 1.6 – Recife Artificial Multifuncional de Kovalam em Kerala (Índia) (ASR Limited, 2011)

Estudos efectuados após a implementação dos recifes demonstram que, de um modo geral, os objectivos foram atingidos (Pattiaratchi, 2003; Turner *et al.*, 2004).

As análises de dados de ondas e imagens obtidas por “webcam”, durante dezasseis meses a partir da construção do recife, realizadas ao RAM de Cable Station, indicaram que o desempenho do recife, a aumentar a qualidade das ondas para o surf, foi igual ou superior ao previsto no projecto (Pattiaratchi, 2003).

Relativamente ao RAM de Narrowneck, utilizando imagens de câmaras do sistema ARGUS, analisaram-se as variações na largura da praia e a ocorrência da rebentação das ondas sobre o recife artificial. Os resultados mostraram que, entre Janeiro e Agosto de 2000, a largura da praia praticamente duplicou decorrente do engorde artificial; posteriormente, observou-se uma alternância entre períodos de erosão entre Fevereiro e Julho e acreção entre Agosto e Janeiro. Após três anos e meio de monitorização, verificou-se um aumento de 60-80 m na largura da praia em relação à praia pré-engorde, sendo 20-30 m a mais do observado em praias adjacentes que não foram engordadas. A análise de imagens obtidas entre Janeiro de 2000 e Agosto de 2001 mostraram que mais ondas quebraram sobre o recife do que sobre o banco arenoso adjacente, efectivamente aumentando a oportunidade de “surf” (Turner *et al.*, 2004).

Em Portugal, existe apenas um projecto de RAM destinado à prática de “surf”, na praia de São Pedro do Estoril (Cascais). O aumento da importância da prática de “surf” no concelho de Cascais nos últimos trinta anos incentivou a Câmara Municipal de Cascais (C.M.C.) a promover um estudo de viabilidade de implementação de um recife artificial para “surf” na zona da praia de São Pedro do Estoril. O recife a construir contribuiria para potenciar a prática de “surf” nesta área, tornando-a um local de preferência para a organização de campeonatos internacionais desta modalidade. Para este efeito, a C.M.C. formalizou, em 2006, um protocolo com o Instituto Superior Técnico e o Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), que compreendia, como componentes principais, a modelação física e numérica da hidrodinâmica na zona do recife (Mendonça *et al.*, 2010).

Entretanto foram realizados vários estudos de forma a perceber a viabilidade do projecto (Custódio, 2008; Mendonça *et al.*, 2010). Resultados sobre o estudo da hidrodinâmica em torno do recife, através de testes realizados laboratorialmente, prevêem que o recife induza boas condições para a prática de surf nesta zona (Mendonça *et al.*, 2010). Um estudo sobre os impactes socioeconómicos da implantação do recife permitiu tirar algumas conclusões caso o recife fosse implementado, das quais se destacam (Custódio, 2008):

- A população, emprego e actividades económicas serão bastante beneficiadas pelo acréscimo de população (surfistas e visitantes/espectadores) afluente à zona e consequente desenvolvimento da economia local associada aos cafés, bares, restaurantes, estacionamento e alojamentos já existentes, bem como à criação de novos espaços com estes serviços. A actividade económica local será também

beneficiada pela realização de eventos competitivos internacionais. Isto irá aumentar o interesse turístico local.

- Prevê-se uma maior afluência de pessoas à praia e zona envolvente, motivadas pelas novas condições criadas pela implantação do recife, que permite uma maior dispersão espaço-temporal das actividades e conseqüente redução do “crowd”. Além dos surfistas que actualmente já utilizam a praia de S. Pedro para a prática do “surf”, esta zona passará a ser frequentada também por surfistas que actualmente o fazem nas outras praias da costa ou vindos de outros locais do país e do estrangeiro. A criação de novas condições permitirá também a realização de eventos envolvendo surfistas mais qualificados.

Concluindo de uma forma resumida, comparativamente aos esporões, os recifes artificiais multifuncionais parecem ser muito mais vantajosos. Ao contrário dos esporões, procuram proteger a costa de uma forma sustentável e sem criar novos problemas, beneficiam a prática de desportos de ondas, assim como outros desportos marítimos (com o impacte económico positivo que daí advém) e não têm o impacto visual negativo associado aos esporões.

1.3.3 Materiais utilizados em recifes artificiais

De acordo com Lukens e Selberg (2004), já foram utilizados vários materiais em recifes artificiais, tais como betão, madeira, conchas e pedra, ou mesmo, plataformas petrolíferas, porta-aviões, barcos e automóveis.

Uma vez que esta dissertação se baseia na utilização de betão, com cinzas de biomassa incorporadas, para a construção de RAM, é neste material que o presente subcapítulo irá incidir.

O betão tem demonstrado uma taxa de sucesso elevada como material de recifes artificiais, tanto em ambientes marinhos como dulciaquícolas, quer seja um betão fabricado especificamente para recifes artificiais, quer sejam resíduos de produtos compostos por betão, como escombros de edifícios, calçadas, estradas ou pontes. A razão para esta elevada taxa de sucesso é a forte compatibilidade do material com o ambiente onde é colocado e para a finalidade para a que se destina. Habitualmente é um material muito durável e estável em aplicações de recife. Kim *et al.* (2008) verificaram que mesmo após uma exposição muito prolongada ao ambiente marinho (entre 18 e 25 anos), os recifes estudados apresentavam boas propriedades químicas.

As principais vantagens e desvantagens do betão como material de recifes artificiais são indicadas seguidamente (Lukens e Selberg, 2004).

Principais vantagens:

- Os materiais de betão são compatíveis com o ambiente marinho;
- O betão é altamente durável, estável e prontamente disponível;
- A flexibilidade do betão permite a possibilidade de desenvolver produtos com uma grande variedade de formas, o que o torna num material ideal para o desenvolvimento de unidades pré-fabricadas;
- O betão fornece superfícies e “habitats” excelentes para a fixação e crescimento de organismos que se desenvolvam directamente nos recifes, que por sua vez, fornecem alimento e refúgio para outros invertebrados e peixes.

Principais desvantagens:

- A grande desvantagem do material em betão é a sua elevada massa, e conseqüente necessidade de equipamento pesado para o transportar. Isso aumenta os custos tanto na fase de transporte em terra como no transporte e colocação no mar;
- A implantação de unidades pré-fabricadas ou grandes peças de betão exige equipamentos pesados no mar, o que representa uma actividade com riscos e muito dispendiosa. Outra desvantagem relacionada com a massa do betão é a possibilidade da zona inferior do recife se poder enterrar na areia;
- Os resíduos de produtos compostos por betão têm cada vez mais formas de valorização e reciclagem, algo que está a reduzir a disponibilidade destes materiais para recifes artificiais em algumas áreas.

A utilização de cinzas em materiais para recifes artificiais é algo que tem vindo a ser proposto (Lukens e Selberg, 2004). Cinzas provenientes da combustão de carvão, óleos e resíduos sólidos urbanos (RSU) foram combinados com cimento, ou outros ligantes, e prensados em “pellets” ou em blocos para utilização como suportes de ostras ou de organismos bentónicos, desde 1970 (Woodhead *et al.*, 1981; Baker, *et al.*, 1995a, 1995b).

No entanto, diferentes cinzas, de diferentes proveniências, têm características diferentes, que devem ser estudadas antes de se considerar a cinza como um material para recifes artificiais. Por exemplo, as cinzas provenientes de uma central a carvão em leito fluidizado geralmente têm teores de enxofre elevados e quantidades elevadas de alcalinidade residual, o que as tornaria menos adequadas para utilização em recifes artificiais. No entanto, outras características, das mesmas cinzas, podem revelar-se como excelentes para serem aplicadas em materiais para a construção de recifes artificiais, como as propriedades pozolânicas das cinzas (Baker *et al.*, 1995b).

A utilização de cinzas em betão, para construção de recifes artificiais, parece assim ser uma boa forma de transformar dois problemas em duas soluções: por um lado valorizar um resíduo

e por outro desenvolver uma protecção costeira eficiente, que ao mesmo tempo promove a biodiversidade e melhora as condições para a prática de desportos aquáticos ligados à utilização de ondas.

1.4 Objectivos da presente dissertação

Os objectivos desta dissertação foram o de se desenvolver formulações de betão, contendo cinzas provenientes de combustão de biomassa, e avaliar a emissão de um conjunto de parâmetros químicos, em dois cenários de lixiviação distintos (um a simular um ambiente marinho e outro a simular um ambiente dulciaquícola). Foram ainda avaliados os níveis ecotoxicológicos dos lixiviados produzidos pelos betões, através do recurso a um conjunto de parâmetros ecotoxicológicos.

Para se atingir estes objectivos gerais, o trabalho foi dividido em seis partes:

1. Caracterização granulométrica das cinzas de fundo e volantes
2. Caracterização química dos digeridos das cinzas de fundo e das cinzas volantes;
3. Caracterização química e ecotoxicológica dos lixiviados das cinzas de fundo e das cinzas volantes;
4. Preparação de diferentes formulações de betão para construção de recifes artificiais;
5. Avaliação da resistência mecânica à compressão das formulações de betão produzidas, após 28, 60 e 90 dias de maturação;
6. Selecção de um conjunto de formulações e caracterização química e ecotoxicológica dos lixiviados dos betões seleccionados.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Como foi indicado previamente, o presente estudo teve como objectivo o desenvolvimento de formulações de betão, contendo cinzas resultantes da combustão de resíduos de biomassa florestal. O programa de trabalho compreendeu duas etapas distintas: 1) a caracterização das cinzas de fundo e volantes resultantes da combustão de resíduos de biomassa florestal; 2) a produção de diferentes formulações de betão e estudo das suas propriedades mecânicas, químicas e ecotoxicológicas. As tarefas compreendidas em cada uma destas etapas do programa de trabalho foram as seguintes:

1. Caracterização das cinzas de fundo e volantes:
 - a. Caracterização granulométrica das cinzas de fundo e volantes;
 - b. Caracterização química dos digeridos das cinzas de fundo e volantes e das respectivas fracções granulométricas mais representativas;
 - c. Caracterização química e ecotoxicológica dos lixiviados das cinzas de fundo e volantes e das respectivas fracções granulométricas mais representativas;

2. Produção de diferentes formulações de betão contendo cinzas resultantes da combustão de resíduos de biomassa florestal:
 - a. Caracterização granulométrica dos agregados finos e grosseiros naturais que foram usados na produção de betão;
 - b. Preparação de diferentes formulações de betão contendo cinzas de fundo e volantes;
 - c. Realização de ensaios de compressão aos betões após 28, 60 e 90 dias de maturação;
 - d. Selecção das formulações com melhor desempenho mecânico e com o mais elevado índice de substituição de cinzas;
 - e. Realização de ensaios de lixiviação que simulassem a exposição dos betões a ambientes dulciaquícolas e marinhos;
 - f. Caracterização química e ecotoxicológica dos lixiviados obtidos nos ensaios indicados na alínea e.

2.1 Proveniência e caracterização das cinzas de fundo e volantes

As cinzas de fundo e volantes estudadas foram produzidas numa central de valorização térmica de resíduos de biomassa florestal, de uma empresa de produção de pasta e de papel. Os resíduos de biomassa utilizados nesta central são compostos por casca de eucalipto e casca de pinheiro (código 1.1.5, segundo o CEN/TS 14961), sem qualquer tipo de pré-tratamento, sendo apenas triturados antes de serem encaminhados para o processo de

combustão. A combustão da biomassa é efectuada numa caldeira com combustão por leito fluidizado borbulhante (LFB), que utiliza areia como agente fluidizante. Após a combustão do material, as cinzas de fundo são retiradas pelo fundo da caldeira e as cinzas volantes são retidas através de filtros de manga que se encontram na linha de tratamento dos gases de exaustão da caldeira.

Após a sua recepção na FCT-UNL, as cinzas foram armazenadas em recipientes de plástico com capacidade de 50 L e vedados com tampas de plástico possuindo um *o-ring* de borracha que permitiu selar hermeticamente as cinzas.

A metodologia adoptada para a caracterização química e ecotoxicológica das cinzas de fundo e volantes encontra-se sintetizada na Figura 2.1.

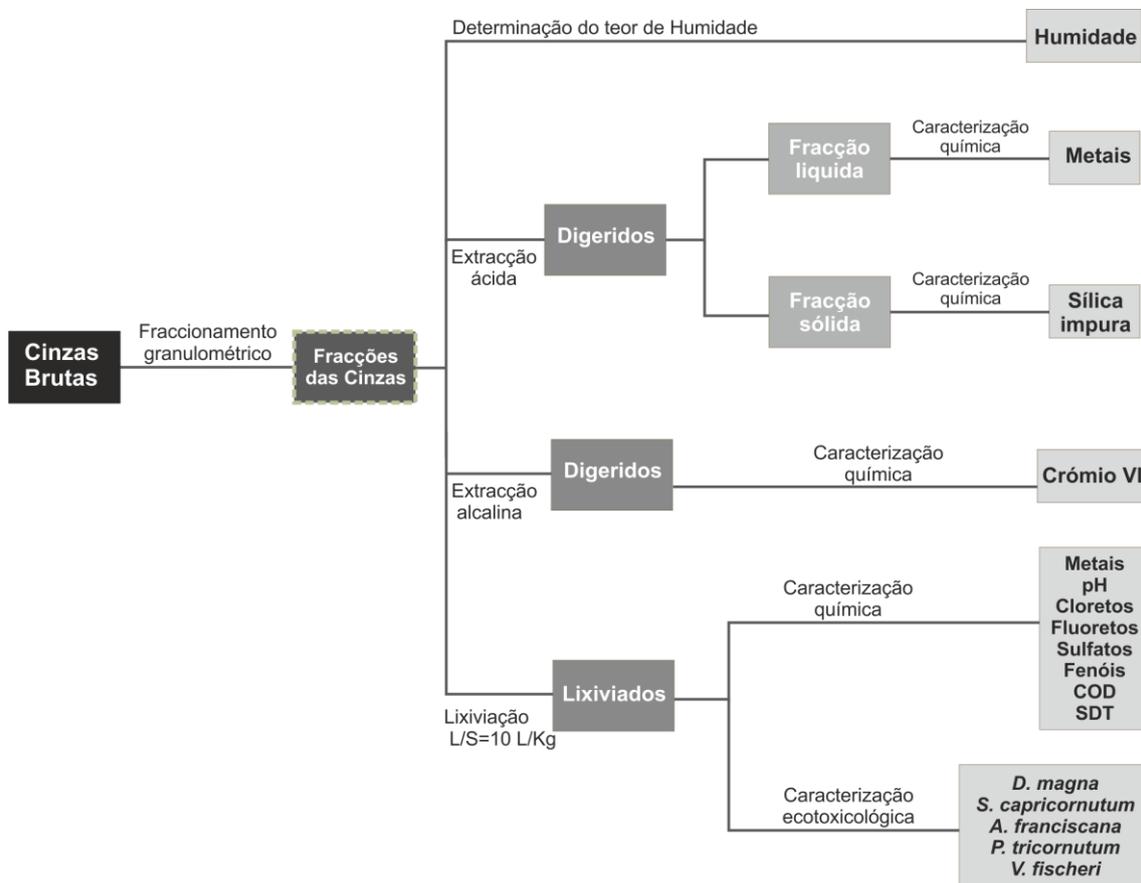


Figura 2.1 – Metodologia para a caracterização química e ecotoxicológica das cinzas de fundo e volantes e respectivas fracções

Como se pode observar na Figura 2.1, a primeira parte do trabalho laboratorial incidiu no estudo da distribuição granulométrica das cinzas de fundo e volantes.

De modo a simplificar a compreensão da linguagem utilizada, as cinzas de fundo e volantes, sem qualquer tipo de fraccionamento, foram designadas como cinzas brutas ou, separadamente, cinzas de fundo brutas e cinzas volantes brutas. Por outro lado, as cinzas de fundo e volantes que foram fraccionadas, de acordo com a sua morfologia, foram designadas por fracções granulométricas das cinzas ou, separadamente, fracções granulométricas das cinzas de fundo e fracções granulométricas das cinzas volantes.

Após a selecção das fracções granulométricas mais representativas das cinzas, foi determinado o teor de humidade nas amostras. As amostras foram ainda submetidas a três ensaios distintos: extracção ácida, extracção alcalina e ensaio de lixiviação com água desionizada. Do ensaio de extracção ácida obteve-se a fracção sólida e a fracção líquida. Na fracção líquida foi quantificado um conjunto de metais e na fracção sólida foi determinado o teor de sílica impura das amostras. O ensaio de extracção alcalina permitiu quantificar o teor de Cr VI. Os lixiviados foram submetidos à caracterização de um conjunto de parâmetros químicos e ecotoxicológicos.

A caracterização dos lixiviados de todas as amostras permitiu ainda classificar as cinzas quanto à sua deposição em aterro, segundo a Decisão do Conselho 2003/33/CE, e quanto à sua ecotoxicidade, segundo o documento francês CEMWE (ADEME, 1998) (Figura 2.2).

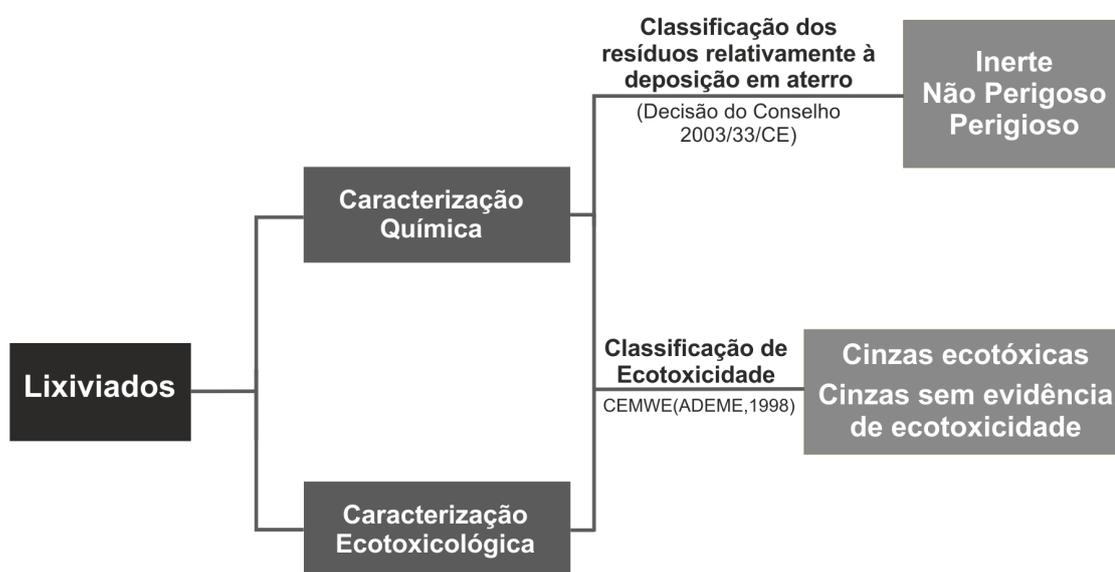


Figura 2.2 – Metodologia para a Classificação das Cinzas

2.1.1 Caracterização granulométrica

A decisão de se estudar diferentes fracções granulométricas das cinzas, e não apenas as cinzas brutas tal como foram recebidas, prendeu-se com a importância de compreender, essencialmente, quatro aspectos:

- a sua distribuição granulométrica;
- a distribuição de um conjunto de parâmetros químicos nas fracções granulométricas das cinzas e qual a sua percentagem de solubilização em condições de lixiviação específicas;
- o comportamento ecotoxicológico dos lixiviados das diferentes fracções granulométricas;
- a relação entre a distribuição granulométrica das cinzas e dos agregados.

O objectivo deste procedimento foi compreender quais as fracções que tinham maior contaminação. Desta foram, caso os betões, com cinzas incorporadas, apresentassem teores elevados de poluentes, sabia-se que fracções das cinzas provocariam esses resultados.

O fraccionamento granulométrico das cinzas de fundo foi realizado através de peneiros da marca Retsch com malhas de 20 μm , 50 μm , 200 μm , 500 μm , 850 μm , 2000 μm , 4000 μm e 10,000 μm (ISO 3310-2, 1999). As cinzas volantes foram fraccionadas através de peneiros da mesma marca, mas com malhas de 20 μm , 50 μm , 200 μm , 500 μm e 850 μm (ISO 3310-2, 1999). A crivagem foi efectuada num agitador mecânico da marca Retsch, modelo AS 200 digit, com uma amplitude de 1,5 mm, durante um período de 90 minutos.

A distribuição granulométrica de cada fracção foi obtida através da massa retida em cada peneiro. Para isso pesaram-se os peneiros antes e depois da peneiração, através de uma balança analítica da marca Kern, modelo PRJ 8900-1M (precisão de $\pm 0,1$ g). As fracções com massa superior a 5% (m/m bh) da massa inicial das cinzas foram consideradas como sendo as mais representativas, tendo sido seleccionadas para o passo de caracterização. As fracções com massa inferior a 5% (m/m bh) da massa inicial das cinzas foram consideradas como não sendo significativas e, como tal, não foram submetidas a qualquer tipo de estudo, tendo sido rejeitadas.

No estudo da caracterização granulométrica das cinzas utilizaram-se dois replicados por cada uma das amostras de cinzas de fundo e volantes.

2.1.2 Determinação da humidade

Após a caracterização granulométrica, foram determinados os teores de humidade nas cinzas de fundo e volantes. Para isso colocaram-se cadinhos numa estufa WTB Binder, modelo E 28, a 103 ± 2 °C, durante um período de 1h. Os cadinhos foram então pesados numa balança analítica Denver Instruments Company, modelo TR-204 (precisão de $\pm 0,1$ mg). De seguida pesaram-se 5 g de amostra húmida para o cadinho previamente tarado. O cadinho com a

amostra húmida foram colocados na estufa, a 103 ± 2 °C, durante um período de 1h. Por fim os cadinhos com as amostras secas foram pesados e utilizou-se a equação 2.1 para calcular a humidade nas amostras.

$$\text{Humidade (\% m/m bh)} = \frac{m \text{ cad (g)} + m \text{ amostra hum (g)} - m \text{ cad+amostra seca (g)}}{m \text{ amostra hum (g)}} \times 100 \quad (2.1)$$

Nesta equação, “m cad” representa a massa do cadinho após ir à estufa, “m amostra hum” representa a massa da amostra húmida, ou seja, antes de ir à estufa e “m cad+amostra seca” representa a massa do cadinho com a amostra seca, ou seja, após irem à estufa.

Para a determinação do teor de humidade, utilizaram-se dois replicados por amostra.

2.1.3 Ensaio de extracção ácida e alcalina e caracterização química dos digeridos

A caracterização química directa das cinzas compreendeu um ensaio de extracção ácida e um ensaio de extracção alcalina das cinzas de fundo e volantes. Como se pode observar na Figura 2.1, dessas extracções resultaram digeridos que foram posteriormente caracterizados, de forma a quantificar o teor de sílica impura e um conjunto de metais existentes nas cinzas.

A extracção ácida foi realizada de acordo com o método US EPA 3051A (1998), utilizando-se 9 ml de HNO₃ concentrado e 3 ml de HCl concentrado por cada toma de 0,5 g de cinza. A digestão ácida das amostras decorreu em vasos de digestão fechados e foi efectuada num micro-ondas, da marca Milestone, modelo Ethos 1600, durante 10 minutos. O programa de digestão ácida das amostras incluiu duas etapas: a primeira etapa foi efectuada com uma potência de 500 W, até se atingir a temperatura de 175°C, durante 5:30 min; na segunda etapa diminuiu-se a potência para 400 W, mantendo-se a mesma temperatura, durante 4:30 min. Este procedimento de digestão foi efectuada em todas as cinzas e suas fracções granulométricas.

Após a digestão das amostras, procedeu-se à filtração dos digeridos, em filtros de fibra de vidro da marca Schleicher & Schuell, modelo GF/C, para balões volumétricos de 100 ml, que foram posteriormente aferidos com água ultra-pura até à marca dos 100 ml. As soluções que se obtiveram nestes balões foram designadas por fracções líquidas dos digeridos, nas quais, através dos métodos referidos na Tabela 2.1, foram determinados os seguintes metais: Arsénio (As), Selénio (Se), Antimónio (Sb), Mercúrio (Hg), Cádmiio (Cd), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Zinco (Zn), Crómio (Cr), Bário (Ba), Molibdénio (Mo), Cálcio (Ca), Alumínio (Al), Ferro (Fe), Magnésio (Mg), Sódio (Na) e Potássio (K).

Tabela 2.1 – Metais analisados nos digeridos e lixiviados das amostras, normas utilizadas, metodologias, princípios dos métodos analíticos e equipamentos

Parâmetro	Norma	Metodologia	Princípios do método analítico	Equipamentos
As, Se, Sb	EN 13656 (2002)	Formação de hidretos e quantificação por EAA	O metal é convertido nos seus hidretos, pelo boro hidreto de sódio, os quais são, posteriormente, aspirados para o atomizador da absorção atômica, sendo a sua quantificação efectuada por EAA, utilizando uma chama alimentada pela mistura de ar e de acetileno	Espectrómetro de absorção atômica, da marca Thermo, modelo M series, acoplado a uma câmara de geração de hidretos, da marca Unicam, modelo VP 90.
Hg	EN 13656 (2002)	Formação de hidretos e quantificação por EAA sem chama, pela técnica do vapor frio	O mercúrio é convertido nos seus hidretos, pelo borohidreto de sódio. Os hidretos são purgados por uma corrente de gás, à temperatura ambiente, sendo a sua quantificação efectuada por EAA sem chama.	Espectrómetro de absorção atômica, da marca Thermo, modelo M series, acoplado a uma câmara de geração de hidretos, da marca Unicam, modelo VP 90.
Al, Ba, Ca, Cr, Mo	EN 13656 (2002)	EAA com chama	Injecção directa da solução num espectrómetro de absorção atômica, utilizando uma chama alimentada pela mistura de ar e de acetileno.	Espectrómetro de absorção atômica, da marca Thermo, modelo M series.
Cd, Cu, Fe, Pb, Mg, Ni, K, Na, Zn	EN 13656 (2002)	EAA com chama	Injecção directa da solução num espectrómetro de absorção atômica, utilizando uma chama alimentada pela mistura de protóxido de azoto e de acetileno.	Espectrómetro de absorção atômica, da marca Thermo, modelo M series.
Cr VI	US EPA 7196A (1992)	Espectrofotometria de absorção molecular	O crómio VI reage com o reagente 1,5-difenilcarbazida, dando origem à formação de um complexo vermelho-violeta que poderá ser quantificado por medição espectrofotométrica, a 540 nm.	Espectrofotómetro UV-VIS, da marca CECIL, modelo 900.

Os filtros, onde ficou retida a fracção sólida dos digeridos, foram colocados em cadinhos de fibra de vidro e a fracção sólida foi submetida a um tratamento térmico, a 1200 °C, durante 10min, num forno micro-ondas da marca CEM, modelo MAS 7000. O material retido no filtro após o tratamento térmico foi denominado por sílica impura.

A extracção alcalina foi realizada de acordo com o método US EPA 3060A (1996), de modo a quantificar-se a concentração de crómio hexavalente (Cr VI) nas cinzas. A metodologia aplicada para a digestão alcalina das amostras foi a seguinte: pesou-se cerca de 2,5 g de amostra e colocou-se num erlenmeyer com a capacidade de 250 ml; adicionou-se 50 ml de uma solução alcalina de digestão (20 g NaOH + 30 g Na₂CO₃ em 1L de água desionizada), 400 mg de MgCl₂ e 0,5 ml de solução tampão de fosfato a 1,0 M (0,5M K₂HPO₄/0,5M KH₂PO₄); as amostras foram digeridas a uma temperatura de 90-95 °C, durante 1h, com agitação constante, numa placa de aquecimento da marca Falc, modelo F 60.

Após a digestão alcalina, as amostras foram filtradas através de membranas filtrantes de acetato de celulose, da marca Schleicher & Schuell, com uma porosidade de 0,45 µm, para novos erlenmeyers com a capacidade de 250 ml. De seguida, ajustou-se o pH das amostras para 7,5±0,5 com uma solução de HNO₃ (5,0 M), transferindo-se as novas soluções para balões volumétricos de 100 ml, que foram, posteriormente, aferidos com água ultra-pura até à marca dos 100 ml. Obteve-se, assim, o digerido resultante da extracção alcalina onde foi quantificado o teor de Cr VI. A metodologia para quantificação do Cr VI encontra-se descrita na Tabela 2.1.

2.1.4 Ensaio de lixiviação

As fracções granulométricas mais representativas das cinzas de fundo e volantes, assim como as cinzas brutas, foram submetidas a um ensaio de lixiviação, de acordo com a norma europeia EN 12457-2, com uma razão líquido/sólido (L/S) de 10 L/kg.

Pesou-se cerca de 105 g de cada uma das fracções, numa balança analítica da marca Denver Instrument, modelo TR-204 (precisão de ±0,1 mg), e adicionou-se a amostra a frascos de vidro, da marca Schott, de 2 L, contendo um volume de água desionizada com uma massa dez vezes superior à massa de amostra (cerca de 1050 ml de água desionizada). A água desionizada utilizada foi retirada de um sistema de purificação de água da marca Millipore, modelo Elix 5.

A lixiviação decorreu com agitação constante, num agitador vertical, de tambor rotativo do tipo topo-base, da marca Heidolph, modelo Reax 20, a uma velocidade de 10 rpm, durante 24 h.

No final do período de agitação, as amostras foram decantadas durante um período de 30 min. Após a decantação, o sobrenadante foi filtrado utilizando membranas filtrantes de acetato de celulose, com uma porosidade de 0,45 µm, da marca Schleicher & Schuell. Uma fracção do lixiviado filtrado foi colocada em frascos de vidro, da marca Schott, de 1 L de capacidade, tendo

sido armazenada a 4°C. A outra fracção foi acidificada com HNO₃ concentrado, até à obtenção de um pH<2. Esta fracção foi armazenada a 4°C.

2.1.5 Caracterização química dos lixiviados

As amostras não acidificadas foram submetidas à seguinte caracterização química: pH, cloretos (Cl⁻), sulfatos (SO₄²⁻), fluoretos (F⁻), compostos fenólicos (fenóis), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos dissolvidos totais (SDT) e crómio hexavalente (Cr VI). Na Tabela 2.2 apresentam-se as normas, os métodos e princípios analíticos utilizados para a caracterização química destes parâmetros, à excepção do Cr VI. A metodologia para a quantificação de Cr VI nos lixiviados foi idêntica à utilizada na quantificação do Cr VI nos digeridos (Tabela 2.1).

A caracterização das amostras acidificadas incluiu o mesmo conjunto de parâmetros analisados nos digeridos líquidos (Tabela 2.1).

Os ensaios de digestão e de lixiviação decorreram com dois replicados por amostra.

2.1.6 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados

A selecção de um conjunto de parâmetros químicos para análise ou classificação não esgota a lista de espécies tóxicas potencialmente existentes nas cinzas de fundo e volantes. Nesse sentido, além da caracterização química, os lixiviados foram ainda submetidos a uma caracterização ecotoxicológica. Dessa forma pôde-se compreender se os lixiviados tinham, ou não, um impacte negativo em diferentes ecossistemas.

Visto o objectivo final do trabalho ser a produção de recifes artificiais, cuja função é proteger a costa das ondas marítimas, as análises realizadas ao longo do projecto, deveriam estar direccionadas para ambientes marinhos. No entanto, uma outra função dos recifes artificiais é a criação de biodiversidade de espécies, no ambiente onde são colocados. Nesse sentido existe a possibilidade de se utilizar recifes artificiais em ambientes dulciaquícolas. Assim, utilizaram-se também alguns organismos dulciaquícolas, para compreender, não só a sua resposta à exposição dos lixiviados, mas também para que se pudessem comparar os resultados obtidos nos organismos marinhos, com os resultados obtidos nos organismos dulciaquícolas.

A caracterização ecotoxicológica dos lixiviados compreendeu cinco bio-indicadores que representavam os ambientes dulciaquícola e marinho. A bactéria *Vibrio fischeri*, a microalga *Phaeodactylum tricornutum* e o microcústáceo *Artemia franciscana* foram seleccionados para representar o efeito dos lixiviados sobre organismos pertencentes ao ambiente marinho. A microalga *Selenastrum capricornutum* e o microcústáceo *Daphnia magna* foram seleccionados para representar o efeito dos lixiviados sobre organismos de ambientes dulciaquícolas. As características dos ensaios ecotoxicológicos encontram-se descritas na Tabela 2.3.

Tabela 2.2 – Parâmetros analisados nos lixiviados, normas utilizadas, metodologias, princípios dos métodos analíticos e equipamentos

Parâmetro	Norma	Metodologia	Princípios do método analítico	Equipamento
pH	ISO 10523 (2008)	Potenciometria	Medição através de um eléctrodo de pH de vidro, com um eléctrodo de referência incorporado e um eléctrodo de temperatura acoplado para a realização da compensação automática do pH, a uma temperatura de 25°C.	Medidor de pH, da marca Crison, modelo micro pH 2001.
Cl ⁻	APHA, <i>et al.</i> (2005)	Volumetria por complexação com nitrato de prata	Os iões cloreto são precipitados pela adição de iões de prata. A adição de um pequeno excesso de iões de prata dá origem à formação de cromato de prata, pela reacção com o indicador cromato de potássio. O cromato de prata apresenta uma coloração vermelho acastanhado, que indica o final da titulação.	Titulação com bureta de vidro (±0,1) sob agitação constante
F ⁻	APHA, <i>et al.</i> (2005)	Colorimetria por recurso ao reagente SPADNS	A quantificação do teor de fluoretos é realizada pela sua reacção com um complexo de zircónio com o reagente corado SPADNS. Esta reacção gera um complexo aniónico incolor de zircónio com flúor. O aumento da concentração de fluoretos promove uma redução da cor do complexo corado zircónio-SPADNS. A quantificação do teor de fluoretos é realizada em função da intensidade da cor, medida a 570 nm, obtida pela reacção do complexo corado com a amostra, quando comparada com uma curva de calibração.	Fotómetro, da marca Palintest, modelo Photometer 7000.
Fenóis	ISO 6439 (1990)	Colorimetria directa	Os compostos fenólicos reagem com a 4-aminoantipirina, na presença de iões ferricianeto, formando uma cor vermelha. Essa coloração é detectada num fotómetro a 520 nm.	Fotómetro, da marca Palintest, modelo Photometer 7000.
COD	APHA, <i>et al.</i> (2005)	Oxidação de combustão e detecção por infra-vermelhos	O COD é determinado pela diferença entre o carbono total dissolvido (CTD) e o carbono inorgânico dissolvido (CID). Ambos são determinados por oxidação a CO ₂ , através de combustão. A quantificação de CO ₂ é realizada por detecção por infra-vermelhos. A determinação do CID envolve uma acidificação prévia da amostra com ácido fosfórico a 25% (v/v).	Analizador de COT, da marca Shimadzu, modelo TOC-5000.
SO ₄ ²⁻	APHA, <i>et al.</i> (2005)	Turbidimetria	Os sais de bário reagem com os sulfatos para formar sulfato de bário insolúvel. O sulfato é observado como turvação na amostra. Essa turvação é quantificada num fotómetro a 520 nm.	Fotómetro, da marca Palintest, modelo Photometer 7000.
SDT	APHA, <i>et al.</i> (2005)	Gravimetria	Evaporação em cadinho de porcelana, em banho-maria, de um determinado volume de lixiviado e quantificação, por gravimetria, da matéria retida no cadinho e seca em estufa a 103±2 °C.	Estufa, da marca WTB Binder, modelo E 28; Banho-Maria, da marca Memert, modelo WB 14; Balança analítica, da marca Denver Instruments Company, modelo TR-204 (precisão de ±0,1 mg).

Tabela 2.3 – Características dos bio-indicadores utilizados, normas, efeitos avaliados, tempos de exposição aos lixiviados e parâmetros quantificados nos ensaios ecotoxicológicos de caracterização dos lixiviados

Bio-indicador	Características	Norma	Efeito avaliado	Tempo de exposição aos lixiviados	Parâmetro quantificado
<i>V. fischeri</i>	Bactéria marinha que se caracteriza pela emissão natural de luz (bioluminescência).	ISO 11348-3 (2007)	Redução da emissão de luz	30min	CE ₅₀ 30min
<i>P. tricornutum</i>	Alga diatomácea marinha que se reproduz assexuadamente.	ISO 10253 (2006)	Redução da taxa específica de crescimento	72h	CE ₅₀ 72h
<i>A. franciscana</i>	Microcrustáceo marinho, semelhante a pequenos camarões, caracterizado por possuir mobilidade própria.	ASTM E1440-91 (2004)	Redução da mobilidade	24h	CE ₅₀ 24h
<i>S. capricornutum</i>	Alga verde unicelular dulciaquícola que se reproduz assexuadamente.	ISO 8692 (2004)	Redução da taxa específica de crescimento	72h	CE ₂₀ 72h
<i>D. magna</i>	Microcrustáceo dulciaquícola que faz parte do zooplâncton desse ecossistema, encontrando-se, por isso, num dos primeiros níveis da cadeias alimentares dos sistemas dulciaquícolas. Caracteriza-se por possuir mobilidade própria.	ISO 6341 (1996)	Redução da mobilidade	48h	CE ₅₀ 48h

O ensaio com o organismo *V. fischeri* foi desenvolvido através do sistema Microtox[®] tendo sido os reagentes e material biológico fornecidos pela empresa Azur Environmental[®]. Os restantes ensaios ecotoxicológicos foram desenvolvidos através de *kits*, da marca Toxkits, que foram fornecidos pela empresa Microbiotests Company.

O princípio destes testes, que seguiu várias normas internacionais (Tabela 2.3), assenta na exposição dos organismos a diferentes concentrações dos lixiviados, durante um certo período de tempo, de modo a se avaliar se essa exposição afecta uma dada característica natural do organismo. O tempo de exposição aos lixiviados e as características naturais avaliadas variaram de organismo para organismo e encontram-se descritos na Tabela 2.3.

Os ensaios realizados com os microrganismos *V. fischeri*, *A. franciscana* e *D. magna* representam ensaios de toxicidade aguda, visto que estes organismos foram expostos aos lixiviados num curto período de tempo, tendo em conta o seu tempo de vida médio.

Os ensaios realizados com microalgas *P. tricornutum* e *S. capricornutum* representam ensaios de toxicidade crónica, visto que estes organismos foram expostos aos lixiviados durante um longo período de tempo, tendo em conta o seu tempo de vida médio.

A quantificação do efeito da exposição dos lixiviados sobre os organismos contemplou a realização de várias etapas, variando estas de organismo para organismo. De uma forma geral as etapas foram as seguintes: activação da cultura; estabelecimento das condições dos ensaios (preparação das amostras testadas e posterior incubação); leitura dos resultados dos ensaios. Na Tabela 2.4 encontram-se descritas as etapas efectuadas durante o trabalho laboratorial, assim como os equipamentos utilizados.

Em todos os ensaios ecotoxicológicos utilizaram-se dois replicados por amostra.

2.1.7 Classificação das cinzas de acordo com a proposta de regulamento CEMWE e a Decisão do Conselho 2003/33/CE

Após a caracterização química e ecotoxicológica dos lixiviados das cinzas, os resultados foram comparados com a Decisão do Conselho 2003/33/CE e com o documento francês CEMWE (ADEME, 1998).

A Decisão do Conselho 2003/33/CE foi utilizada para classificar os resíduos quanto à sua deposição em aterro. Esta classificação foi utilizada como um indicador do nível de perigosidade dos lixiviados.

Tabela 2.4 – Etapas efectuadas durante os ensaios ecotoxicológicos, assim como os equipamentos utilizados

Parâmetro	Activação das culturas	Condições dos ensaios	Leitura dos resultados dos ensaios	Equipamentos
<i>V. fischeri</i>	Colocaram-se as bactérias na solução de reconstituição durante 15-30 min, a $5,5 \pm 1$ °C.	No protocolo “Basic test” utilizou-se uma solução salina (2% NaCl m/v), uma solução de ajustamento osmótico (22% NaCl m/v) e o organismo-teste. O ensaio decorreu a uma temperatura de $15 \pm 0,5$ °C. No protocolo “Whole Effluent Toxicity – (WET)” utilizou-se NaCl no estado sólido, uma solução salina (2% NaCl m/v) e o organismo-teste. O ensaio decorreu a uma temperatura de $15 \pm 0,5$ °C.	Leitura da luz transmitida por bactérias expostas ao lixiviado, e comparação com a luz emitida por bactérias sem exposição aos lixiviados. Essa leitura é feita através da absorvância da luz, a 490nm, após 5, 15 e 30min de exposição.	Sistema da marca Microtox, modelo M 500.
<i>P. tricornutum</i>	Colocaram-se as algas no meio de cultura durante 72 h, a 18-22 °C, com 10000 lux de luz lateral contínua.	Para se obter a concentração inicial de algas pretendida, inoculou-se, da suspensão algal, o equivalente a 10.000 unidades de algas/ml para cada célula de teste. Os ensaios realizaram-se a uma temperatura de 18-22 °C, na presença de uma luz lateral contínua de 10000 lux.	Leitura indirecta da densidade celular, através do registo da absorvância das amostras a 670 nm, em intervalos de 24 h.	Incubadora, da marca Aqualytic, modelo AL185; Espectrofotómetro, da marca Jenway, modelo 6300.
<i>A. franciscana</i>	Colocaram-se os ovos no meio de cultura durante 30 h, a 25 °C, sob 3000-4000 lux de luz contínua.	Utilizaram-se 30 indivíduos, para cada concentração testada, dispondo-os em três compartimentos diferentes da mesma placa de teste. Os ensaios realizaram-se a uma temperatura de 25 °C na ausência de luz.	Contabilização visual dos indivíduos imóveis, em períodos de 24 h.	Incubadora, da marca Aqualytic, modelo AL185.

Tabela 2.4 (continuação)

Parâmetro	Reconstituição dos microrganismos	Condições dos ensaios	Leitura do ensaios	Equipamentos
<i>S. capricornutum</i>	Os aglomerados de microalgas foram diluídos através da solução de diluição. De seguida, as microalgas foram lavadas com água desionizada. Por fim, adicionou-se o meio de cultura às microalgas e agitou-se a solução até se obter uma amostra homogénea - suspensão algal.	Para se obter a concentração inicial de microalgas pretendida, inoculou-se, a partir da suspensão algal, o equivalente a 10.000 algas/ml para cada célula de teste. Os ensaios realizaram-se a uma temperatura de 23 ± 2 °C na presença de uma luz lateral contínua com uma intensidade de 10000 lux.	Leitura indirecta da densidade celular, através da absorvância da luz a 670 nm, em períodos de 24h.	Centrifugadora da marca Selecta, modelo centronic S-577; Incubadora, da marca Aqualytic, modelo AL185; Espectofetómetro, da marca Jenway, modelo 6300.
<i>D. magna</i>	Colocaram-se os efípios no meio de cultura, durante 72 h, a 20-22 °C, com 6000 lux de luz contínua.	Utilizaram-se vinte indivíduos, para cada concentração testada, dispondo-se os indivíduos em quatro compartimentos diferentes da mesma placa de teste. Os ensaios realizaram-se a uma temperatura de 21 ± 1 °C na ausência de luz.	Contabilização visual dos indivíduos imóveis, em períodos de 24 h.	Incubadora, da marca Aqualytic, modelo AL185.

Tal como já foi referido anteriormente, os resíduos são classificados de acordo com os valores-limite definidos na Decisão do Conselho referida anteriormente. Na Tabela 2.5 estão definidos os valores-limite dos parâmetros que foram quantificados na caracterização química dos lixiviados, para a classificação dos resíduos quanto à deposição em aterro, para uma razão L/S de 10 L/kg.

Tabela 2.5 – Valores-limite, definidos na Decisão do Conselho 2003/33/CE, para a classificação dos resíduos quanto à deposição em aterro, para uma razão L/S = 10 L/kg

Parâmetro	Resíduos aceites em aterro (mg/kg bs)		
	Inertes	Não Perigosos	Perigosos
As	0,5	2	25
Ba	20	100	300
Cd	0,04	1	5
Cr	0,5	10	70
Cu	2	50	100
Hg	0,01	0,2	2
Mo	0,5	10	30
Ni	0,4	10	40
Pb	0,5	10	50
Sb	0,06	0,7	5
Se	0,1	0,5	7
Zn	4	50	200
Cl ⁻	800	15000	25000
F ⁻	10	150	500
SO ₄ ²⁻	1000	20000	50000
Fenóis	1	-	-
COD	500	800	1000
STD	4000	60000	100000

O CEMWE (ADEME, 1998) foi utilizado para classificar as cinzas quanto à sua ecotoxicidade. Esta classificação foi utilizada como um indicador dos efeitos de um lixiviado sobre um conjunto de organismos.

Como referido anteriormente, no capítulo 1.2.3, segundo o CEMWE (ADEME, 1998), para se classificar um resíduo quanto à sua ecotoxicidade, deverão ser analisadas, em conjunto, as propriedades químicas e ecotoxicológicas do resíduo em bruto e dos seus lixiviados. No entanto o documento atribui uma maior importância ao estudo dos lixiviados. Este foi, também, o princípio adoptado no projecto, isto porque, tendo em conta que se estão a estudar materiais para recifes artificiais, uma eventual contaminação ambiental surgirá maioritariamente pela

solubilização dos poluentes na água, embora a ingestão do material do recife, por parte de animais, seja possível. Assim, neste projecto, a classificação ecotoxicológica efectuada, incidiu apenas na caracterização dos lixiviados.

No modelo proposto pelo CEMWE (ADEME, 1998), em primeiro lugar caracterizam-se quimicamente os lixiviados das cinzas. A caracterização ecotoxicológica só era realizada caso todos os parâmetros analisados quimicamente apresentem concentrações inferiores aos valores-limite. Caso contrário, o resíduo seria imediatamente classificado como ecotóxico. No caso deste projecto, como não foram analisados todos os parâmetros químicos e ecotoxicológicos referidos no documento, teve de se ajustar o modelo. A Figura 2.3 é o resultado do modelo adoptado.

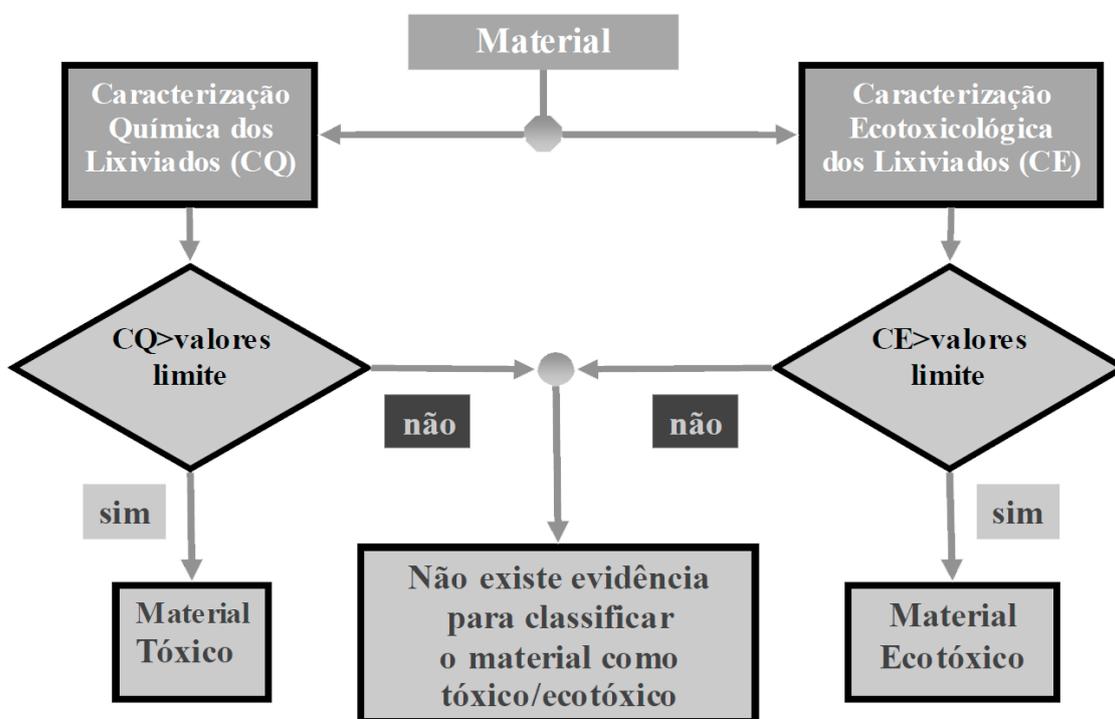


Figura 2.3 – Modelo adoptado para a classificação dos resíduos quanto à sua ecotoxicidade, em oposição ao proposto pelo CEMWE (ADEME, 1998) (Lapa *et al.*, 2002; Barbosa, 2005)

No modelo adoptado, as caracterizações química e ecotoxicológica são realizadas em simultâneo e ambas são encaradas como um critério positivo. O critério positivo é utilizado quando pelo menos um parâmetro químico, ou um teste ecotoxicológico apresenta um resultado positivo. Neste caso, o material deverá ser classificado como ecotóxico. Quando todos os testes químicos e os ensaios ecotoxicológicos apresentam respostas negativas, apenas se poderá concluir que não existem quaisquer evidências de ecotoxicidade no material.

Os valores-limite, relativamente aos parâmetros químicos analisados e aos testes ecotoxicológicos realizados estão descritos na Tabelas 2.6 e 2.7, respectivamente.

Tabela 2.6 – Valores-limite, definidos no CEMWE (ADEME, 1998), relativos aos parâmetros químicos analisados, para a classificação dos resíduos quanto à sua ecotoxicidade

Parâmetro	Valores-limite (mg/l)
As	0,05
Cd	0,2
Cr	0,5
Cr VI	0,1
Cu	0,5
Hg	0,05
Ni	0,5
Pb	0,5
Zn	2
Fenóis	0,1

Tabela 2.7 – Valores-limite, definidos no CEMWE (ADEME, 1998), relativos aos testes ecotoxicológicos, para a classificação dos resíduos quanto à sua ecotoxicidade

Organismo	Valores-limite (%)
<i>V. fischeri</i> (CE ₅₀ 30 min)	10
<i>D. magna</i> (CE ₅₀ 48 h)	10
<i>S. capricornutum</i> (CE ₂₀ 72 h)	0,1

2.2 Produção de diferentes formulações de betão

Como referido anteriormente, a segunda parte do trabalho laboratorial incidiu na produção de diferentes formulações de betão, destinados à construção de recifes artificiais. Os betões produzidos foram caracterizados relativamente às suas propriedades mecânicas, químicas e ecotoxicológicas. Na Figura 2.4 apresenta-se a metodologia utilizada no desenvolvimento das formulações de betão.

Em primeiro lugar foi efectuado o estudo granulométrico dos agregados naturais que foram utilizados na preparação dos betões (brita e areia). Este estudo permitiu compreender as semelhanças e diferenças entre a distribuição granulométrica dos agregados naturais e a distribuição granulométrica das cinzas de fundo e volantes. Após a realização deste estudo, foi definida a constituição das diferentes formulações de betão, considerando os critérios de substituição de agregados naturais e de cimento por cinzas de fundo e cinzas volantes.

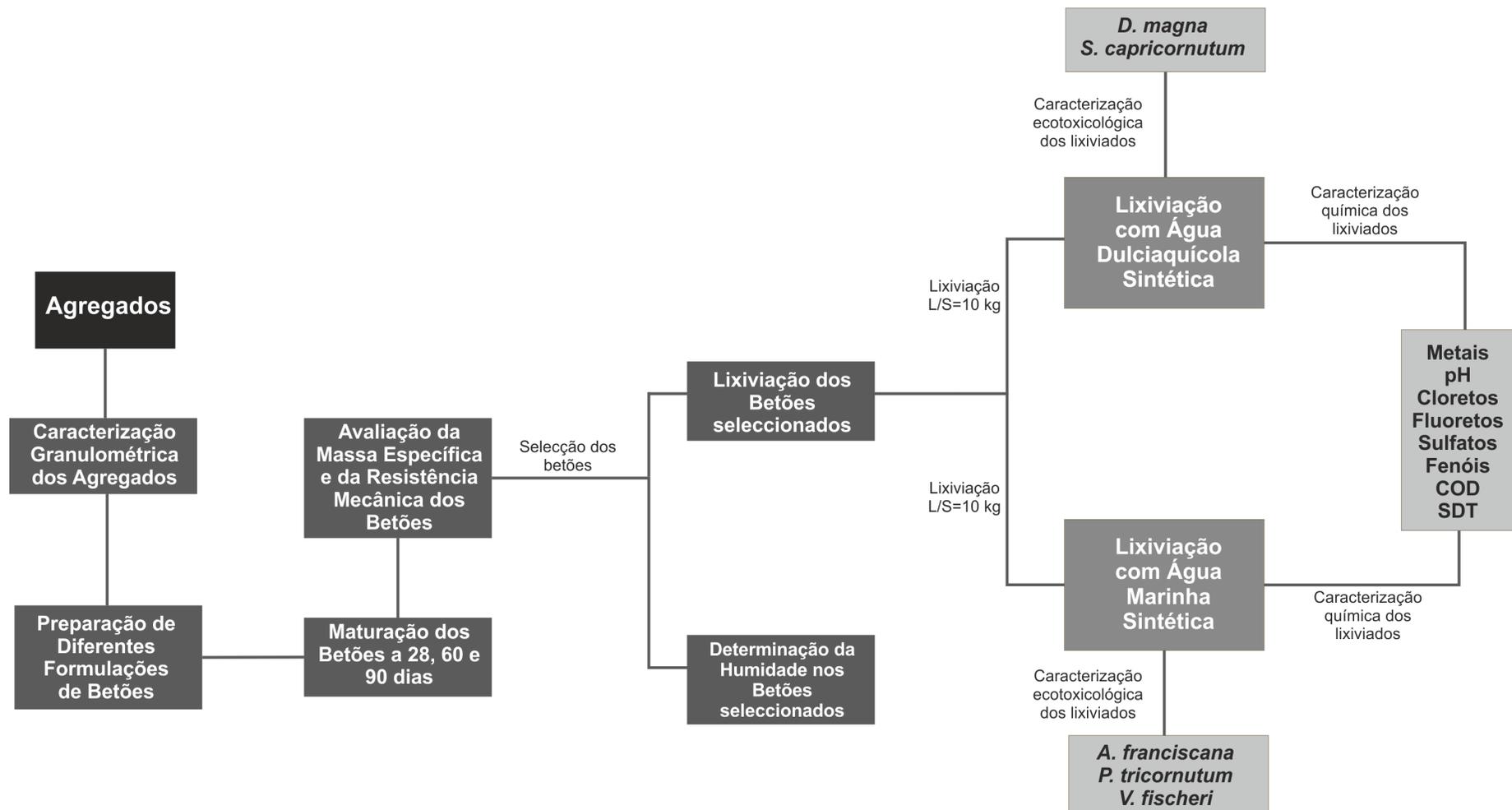


Figura 2.4 – Metodologia para a preparação e caracterização dos betões

As formulações de betão foram posteriormente submetidas a uma avaliação da sua massa específica e resistência mecânica, após 28, 60 e 90 dias de maturação.

A conjugação dos factores de “desempenho mecânico” e do “índice de substituição de agregados naturais por cinzas” permitiu seleccionar, para além da formulação de betão de referência (sem incorporação de cinzas de biomassa), duas formulações de betão contendo cinzas de biomassa. Após a selecção das formulações, foi determinado o seu teor de humidade. As três formulações foram ainda submetidas a ensaios de lixiviação com dois agentes lixiviantes distintos: 1) lixiviação recorrendo a água dulciaquícola sintética como agente lixiviante; e 2) lixiviação com água do mar sintética como agente lixiviante. Estes lixiviados foram caracterizados relativamente a um conjunto de parâmetros químicos e ecotoxicológicos e classificados quanto à sua ecotoxicidade.

2.2.1 Caracterização granulométrica de agregados naturais utilizados na produção de betão

Como agregado grosseiro foi utilizada brita calcária nº 1 produzida pela empresa Fertiplan, Lda, e como agregado fino foi utilizada areia de rio lavada, igualmente produzida pela mesma empresa.

O fraccionamento dos agregados grosseiros naturais foi realizado através de peneiros, da marca Retsch, com malhas de 2000 µm, 4000 µm e 10.000 µm, enquanto no fraccionamento dos agregados finos naturais foram utilizados peneiros, da mesma marca, mas com malhas de 200 µm, 500 µm, 850 µm e 2000 µm (ISO 3310-2, 1999). Tal como na caracterização granulométrica das cinzas, a crivagem foi efectuada num agitador mecânico, da marca Retsch, modelo AS 200 digit, com uma amplitude de 1,5 mm, durante um período de 90 minutos.

Mais uma vez, a distribuição granulométrica de cada fracção foi obtida através da massa retida em cada peneiro. Para isso pesaram-se os peneiros antes e depois da peneiração, através de uma balança da marca Kern, modelo PRJ 8900-1M (precisão de ±0,1g).

No estudo da caracterização granulométrica dos agregados naturais utilizaram-se dois replicados por amostra.

2.2.2 Preparação do betão de referência

Este estudo compreendeu a preparação de um betão de referência no qual foi utilizado, para além dos agregados naturais referidos no ponto anterior, cimento pozolânico do tipo CEM IV/A (V) 32,5 N, produzido pela empresa SECIL. Segundo o catálogo de materiais desta empresa (Secil, 2004), este cimento apresenta uma cor cinzenta, baixo calor de hidratação, elevada

resistência a ataques químicos e elevada resistência mecânica, após 28 dias de maturação ($\geq 32,5$ MPa e ≤ 52 MPa). Este cimento é utilizado no fabrico de betões e argamassas sujeitos a ambientes agressivos, como por exemplo ambientes marítimos.

A formulação do betão de referência não implicou qualquer tipo de substituição, quer do ligante, quer dos agregados naturais, tendo sido adaptado de Nawy (2008). Na Tabela 2.8 encontra-se a formulação proposta por Nawy (2008) e a formulação adaptada que foi desenvolvida para o presente estudo.

Tabela 2.8 – Formulação do betão proposto por Nawy (2008) e formulação adaptada que foi utilizada no presente estudo

Origem da formulação	Cimento	Areia (bh)	Brita (bh)	Água	Razão a/c
Nawy (2008)	26,9 %	21,7 %	45,1 %	6,3 %	0,23
Alteração da formulação proposta por Nawy (2008)	26,9 %	21,7 %	39,3 %	12,1 %	0,45

Verificou-se experimentalmente que o teor de água proposto por Nawy (2008) era insuficiente, pois não permitia a mistura de todos os constituintes utilizados na preparação do betão. Concluiu-se, assim, que a razão água/cimento (a/c) de 0,23, utilizada pelo autor, não se adequava ao material em estudo, pelo que houve necessidade de aumentar a quantidade de água de modo a atingir-se uma razão a/c de 0,45.

O aumento da razão a/c teve em consideração a regulamentação técnica indicada na especificação LNEC E464-2007. De acordo com esta especificação, a razão a/c máxima permitida na preparação de betões, destinados a um cenário de exposição ambiental de submersão permanente por água do mar, é de 0,55. Durante a preparação do betão fresco adoptou-se o procedimento de adição gradual de água até se atingir uma miscibilidade adequada do betão fresco. O aumento do teor de água na formulação de betão foi compensado com a diminuição da percentagem de brita. A ordem de adição dos materiais à cuba de mistura foi a seguinte: água, cimento, brita e areia.

A preparação do betão de referência foi desenvolvida numa betoneira da marca Matest, modelo B025-SP. Na Figura 2.5 apresenta-se a cuba de mistura contendo o betão fresco de referência.

Após se ter atingido a mistura completa e homogénea dos materiais, o betão foi transferido para provetes de plástico cilíndricos, com cerca de 8 cm de altura e 7 cm de diâmetro (Figura 2.6).



Figura 2.5 – Cuba de mistura contendo betão de referência fresco



Figura 2.6 – Provette contendo betão fresco ($\varnothing = 7$ cm; $h = 8$ cm)

Após a colocação do betão fresco nos provetes de plástico, procedeu-se à remoção das bolhas de ar. Os provetes foram agitados por via mecânica, através de um agitador mecânico, da marca Retsch, modelo AS 200 digit, com uma amplitude de 0,3 mm. Este processo decorreu até que se deixasse de observar o aparecimento de bolhas de ar no topo dos provetes. Após este procedimento, os provetes foram seladas com uma tampa plástica. A maturação do betão decorreu numa câmara termostalizada, a 20 ± 1 °C, e no interior dos provetes de plástico.

2.2.3 Preparação das formulações de betão contendo cinzas

Após a preparação da formulação do betão de referência, iniciou-se a preparação das diferentes formulações de betão contendo cinzas de fundo e volantes.

Com base nos resultados obtidos na caracterização granulométrica das cinzas e dos agregados naturais, que são apresentados no capítulo 3, e considerando que as cinzas volantes apresentam algumas propriedades pozolânicas, decidiu-se que as cinzas volantes iriam substituir, parcialmente, o cimento. As cinzas de fundo iriam substituir, parcialmente, a areia e a brita.

Relativamente aos ligantes, definiram-se três níveis de substituição: 10%, 20% e 30% (m/m) de cimento por cinzas volantes.

Relativamente à substituição de agregados naturais por cinzas de fundo, definiram-se três níveis de substituição: 20%, 40% e 80% (m/m) de areia por cinzas de fundo. Devido à distribuição granulométrica das cinzas de fundo, ao se recorrer a esse material na formulação de betão, introduz-se partículas com uma dimensão equiparável à dimensão da brita. Deste modo, ao adicionar-se cinzas de fundo à formulação de betão, reduziu-se a adição de brita.

A substituição de areia por cinzas de fundo foi designada apenas por “substituição de agregados naturais por cinzas de fundo”.

A Tabela 2.9 apresenta as formulações de betão que foram preparadas, incluindo a formulação de referência.

Tabela 2.9 – Percentagens de substituição utilizadas em todas as formulações de betões

Formulações	Substituição de cimento por cinzas volantes (%)	Substituição de agregados naturais por cinzas de fundo (%)
F1 (ref.)	0	0
F2	10	0
F3	10	20
F4	10	40
F5	10	80
F6	20	0
F7	20	20
F8	20	40
F9	20	80
F10	30	0
F11	30	20
F12	30	40
F13	30	80

As condições de armazenamento dos provetes e o tempo de maturação foram idênticos aos aplicados no betão de referência. A Figura 2.7 apresenta os provetes produzidos, na sala de maturação.



Figura 2.7 – Provetes de plástico contendo os betões produzidos, em fase de maturação

2.2.4 Avaliação da massa específica, resistência mecânica e humidade dos betões

Os betões foram submetidos a ensaios de compressão, após 28, 60 e 90 dias de maturação, com o objectivo de se avaliar a evolução da resistência mecânica ao longo do tempo. Os ensaios de compressão foram desenvolvidos de acordo com a norma NP EN 12390-3.

Antes dos ensaios de compressão, os betões (monólitos) foram retirados dos provetes e submetidos a rectificação, de forma a garantir que a base e topo dos monólitos se encontravam planos e que o ângulo entre os planos vertical e horizontal dos monólitos fosse de 90°. Foi ainda determinada a massa, a altura e o diâmetro de cada monólito para se poder calcular a sua massa específica. Através da equação 2.2 calculou-se a massa específica de cada monólito.

$$\text{Massa específica (kg/m}^3\text{)} = \frac{\text{Massa do monólito (kg)}}{\text{Volume do monólito (m}^3\text{)}} \times 1000 \quad (2.2)$$

Os ensaios de compressão foram efectuados numa central de betão do Grupo Mota-Engil, situado no Pragal (Almada), com uma máquina de compressão Form+Test Digimesh, modelo M-10.

Na Figura 2.8, apresentam-se as diferentes etapas do ensaio de compressão dos monólitos.

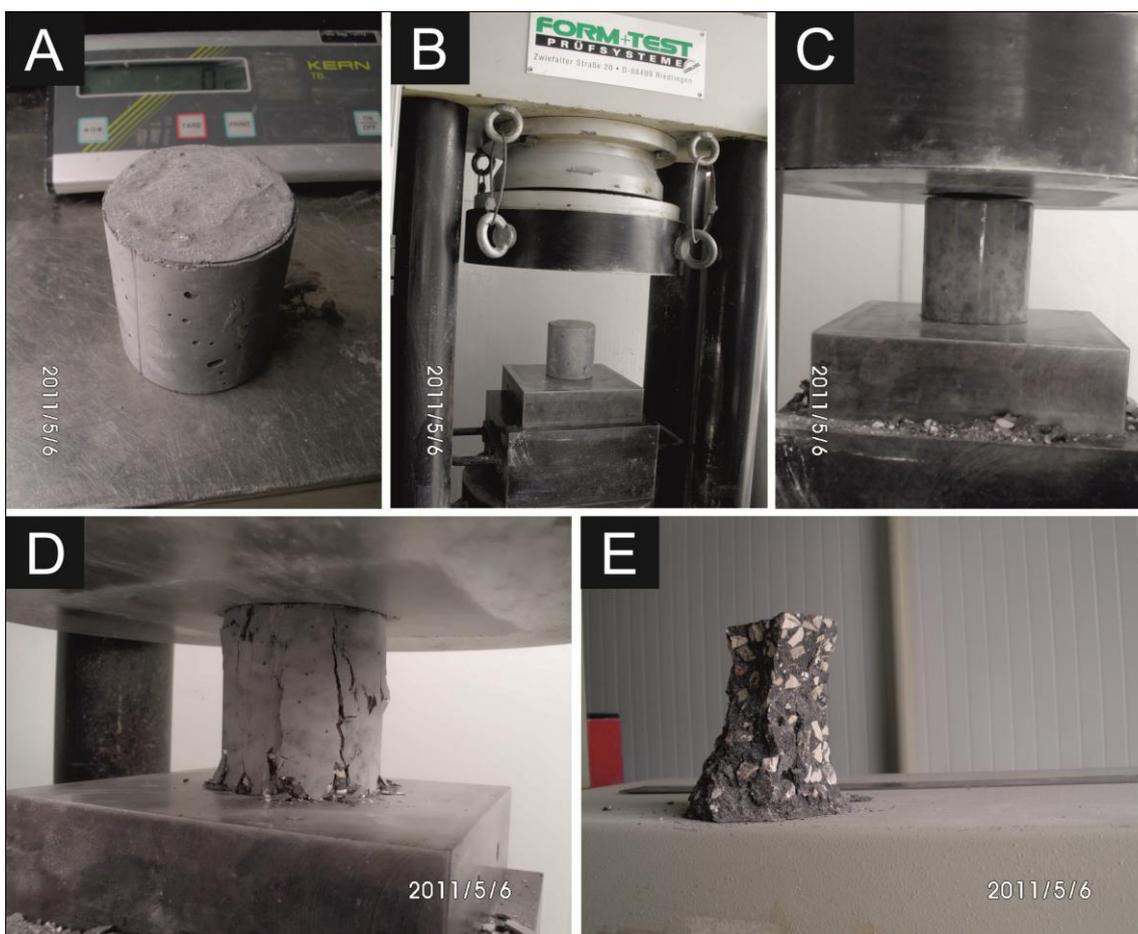


Figura 2.8 – Diferentes etapas do monólito durante os ensaios de compressão: o monólito (A) é colocado na máquina de compressão (B); inicia-se o ensaio de compressão (C) até o monólito se degradar (D); a carga de rotura do monólito é registada e os restos deste (E) são retirados da máquina para posterior determinação do teor de humidade.

A máquina de compressão registou a carga de rotura (N) de cada betão. No entanto pretendia-se saber a tensão de rotura (MPa). Assim, utilizou-se a equação 2.3 para, a partir da carga de rotura e da área da secção de cada monólito, se obter a tensão de rotura de cada betão.

$$\text{Tensão de rotura (MPa)} = \frac{\text{Carga de rotura (N)}}{\text{Área da secção (mm}^2\text{)}} \times 1000 \quad (2.3)$$

Após a realização dos ensaios de compressão sobre os betões, procedeu-se à análise dos resultados destes ensaios de modo a seleccionar as formulações de betão que iriam ser submetidas às caracterizações seguintes. Para além da formulação de referência, foram seleccionadas duas formulações. Os critérios para a selecção das formulações de betão contendo cinzas foram as seguintes: 1) a formulação de betão que apresentasse a maior resistência mecânica; 2) a formulação de betão que permitisse maximizar a relação percentagens de substituição/resistência mecânica.

Finalizados os ensaios de compressão e seleccionadas as formulações, os restos dos betões foram utilizados para determinar o teor de humidade nas formulações seleccionadas. Para isso adoptou-se a mesma metodologia utilizada para determinar a humidade nas cinzas.

Em todos os ensaios mecânicos realizados, utilizaram-se dois replicados por amostra.

2.2.5 Ensaio de lixiviação aos betões e caracterização química e ecotoxicológica dos lixiviados

A última parte do trabalho consistiu no desenvolvimento de ensaios de lixiviação aos betões seleccionados na fase anterior e na caracterização química e ecotoxicológica desses lixiviados. Como o objectivo do trabalho consiste em preparar um material que tenha condições para ser aplicado em ambientes marinhos e dulciaquícolas, permanentemente submerso, efectuou-se ensaios de lixiviação com dois agentes lixiviantes distintos: 1) água dulciaquícola como agente de lixiviação, de forma a simular um ambiente dulciaquícola; 2) água marinha sintética, de forma a simular o ambiente marinho.

A constituição da água dulciaquícola sintética utilizada na lixiviação foi idêntica à composição do meio de cultura utilizado no ensaio ecotoxicológico, com o organismo *D. magna*. A composição da água dulciaquícola sintética foi definida de acordo com a norma ISO 6341 (1996) e foi a seguinte: 64,75 mg/l de NaHCO₃, 294 mg/l de CaCl₂.2H₂O, 5,75 mg/l de KCl, e 123,25 mg/l de MgSO₄.7H₂O.

A constituição da água marinha sintética utilizada na lixiviação foi idêntica à composição dos meios de cultura utilizados nos ensaios ecotoxicológicos, com os organismos *P. tricornutum* e *A. franciscana*. A composição da água marinha sintética foi definida de acordo com o meio ASPM (ISO 10253, 2006) e foi a seguinte: 26,4 g/l de NaCl, 840 mg/l de KCl, 1,67 g/l de CaCl₂, 4,6 g/l de MgCl₂, 5,58 g/l de MgSO₄, 170 mg/l de NaHCO₃ e 30 mg/l de H₃BO₃.

O ensaio de lixiviação decorreu de acordo com a norma europeia EN 12457-2, com uma razão L/S de 10 L/kg. A lixiviação decorreu em recipientes de plástico com a capacidade de 15 L, com agitação constante, numa placa de agitação da marca Stuart®, modelo SB 161-3, durante um período de 24h. A filtração e armazenamento dos lixiviados seguiram a mesma metodologia adoptada na filtração dos lixiviados das cinzas.

Os lixiviados dos betões foram submetidos à mesma caracterização química dos lixiviados das cinzas (Tabela 2.1 e Tabela 2.2).

Para se efectuar a caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos betões, utilizaram-se os organismos de ambiente dulciaquícola (*S. capricornutum* e *D. magna*) quando os lixiviados foram produzidos com a água dulciaquícola sintética, e os organismos de ambientes marinhos (*V. fischeri*, *P. tricornutum* e *A. franciscana*), quando os lixiviados foram produzidos com a água marinha sintética.

As metodologias e normas adoptadas para a caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos betões, foram iguais às utilizadas na caracterização ecotoxicológica dos lixiviados das cinzas (Tabela 2.3 e Tabela 2.4).

Em todos os ensaios químicos e ecotoxicológicos utilizaram-se dois replicados por amostra.

2.2.6 Classificação dos betões de acordo com a proposta de regulamento CEMWE

Após a caracterização química e ecotoxicológica dos lixiviados dos betões, os resultados foram comparados com documento francês CEMWE (ADEME, 1998).

Apesar do documento CEMWE (ADEME, 1998) apenas poder ser utilizado em partículas previamente submetidas a fragmentação, optou-se por utilizar o documento para classificar os betões quanto à sua ecotoxicidade, para que fosse possível comparar a classificação ecotoxicológica dos betões com a classificação ecotoxicológica das cinzas. De qualquer forma, a adopção do CEMWE (ADEME, 1998), para classificar ecotoxicologicamente os betões, deve ser feita com limitações, pois o documento não se destina à classificação de materiais monolíticos.

O modelo utilizado para a classificação dos betões, quanto à sua ecotoxicidade, foi o mesmo utilizado na classificação das cinzas (Figura 2.3) e os valores-limite foram os apresentados nas Tabelas 2.6 e 2.7.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se os resultados da caracterização das cinzas de biomassa e suas fracções e, ainda, a caracterização dos betões produzidos a partir destas cinzas.

A apresentação e discussão destes dados foram divididas em dois subcapítulos: um relativo às cinzas (de fundo e volantes) e outro relativo aos betões.

3.1 Caracterização das cinzas de fundo e volantes

3.1.1 Caracterização granulométrica

A primeira análise realizada foi a caracterização granulométrica das cinzas. Como referido na metodologia, apenas as fracções com uma percentagem acima dos 5% (m/m bh) foram seleccionadas para os ensaios químicos e ecotoxicológicos.

A Figura 3.1 apresenta a distribuição granulométrica das cinzas de fundo.

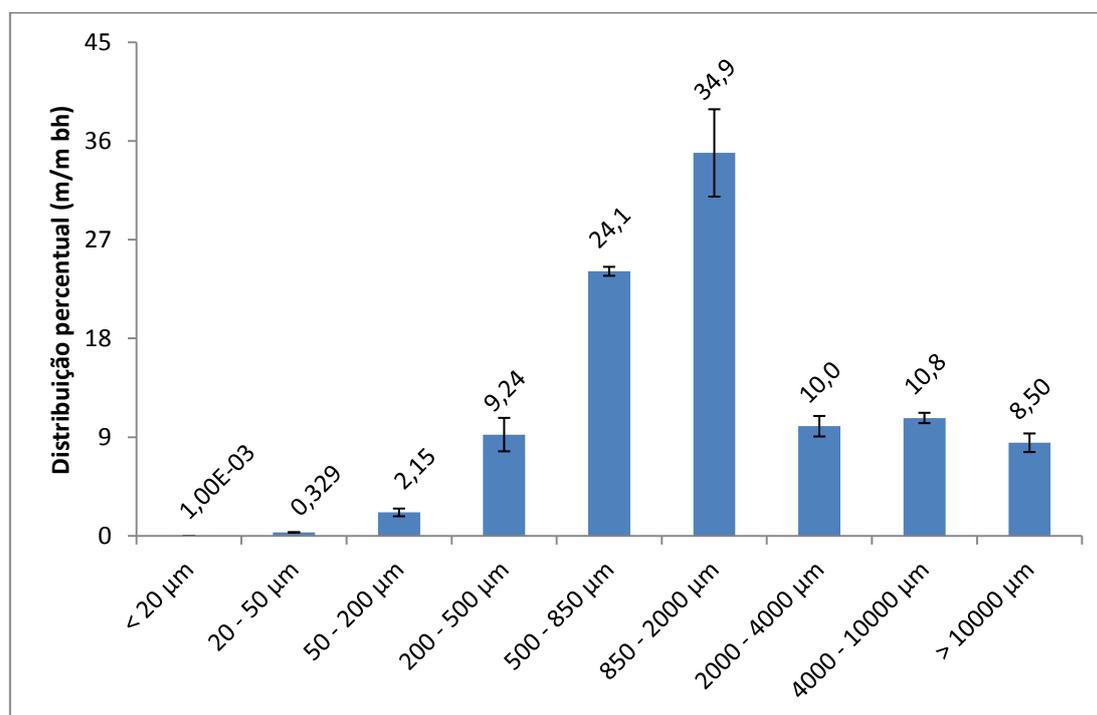


Figura 3.1 – Distribuição granulométrica das cinzas de fundo

As fracções mais representativas foram a fracção 500-850 µm, com 24,1% (m/m bh) da massa total e a fracção 850-2000 µm, com 34,9% (m/m bh). Todas as outras fracções seleccionadas

apresentaram uma percentagem de cerca de 10% (m/m bh) ou inferior a este valor. Assim, nas cinzas de fundo, as fracções seleccionadas para a realização dos ensaios seguintes foram as seguintes: 200 – 500 μm , 500 – 850 μm , 850 – 2000 μm , 2000 – 4000 μm , 4000 – 10000 μm e >10000 μm .

A Figura 3.2 apresenta a distribuição granulométrica das cinzas volantes.

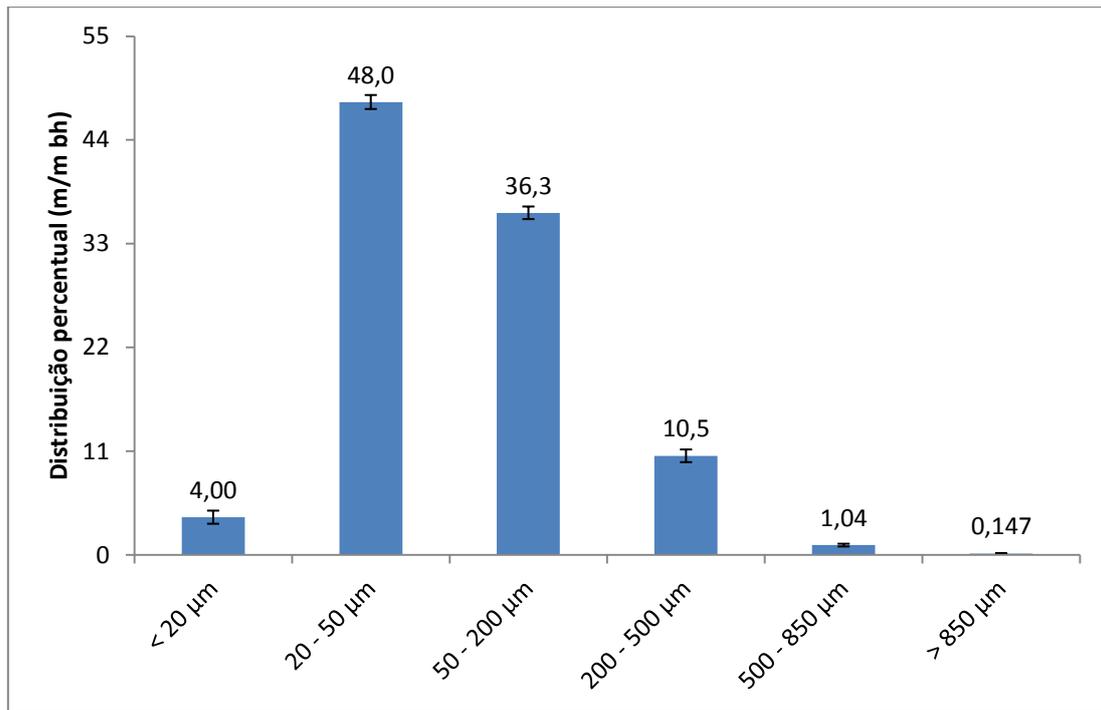


Figura 3.2 – Distribuição granulométrica das cinzas volantes

As fracções mais representativas das cinzas volantes foram a 20-50 μm , com 48,0% (m/m bh) da massa total de cinzas volantes, e a fracção 50 – 200 μm com uma percentagem de 36,3% (m/m bh). Para os estudos subsequentes foi ainda seleccionada a fracção 200 – 500 μm , a qual apresentou um valor de 10,5% (m/m bh).

Verificou-se que, para o conjunto de fracções seleccionadas, as percentagens mássicas decresceram com o aumento da dimensão das partículas. As fracções das cinzas volantes seleccionadas para os ensaios seguintes foram as seguintes: 20 – 50 μm , 50 – 200 μm e 200 – 500 μm .

Outros estudos publicados indicam resultados semelhantes aos obtidos nesta dissertação. Segundo Dahl *et al.* (2009) as partículas inferiores a 74 μm representaram 91% (m/m bh) da massa total das cinzas volantes analisadas por estes autores, enquanto que, nas cinzas de fundo, as partículas entre 500 e 1000 μm representaram 45,7% (m/m bh) da sua massa total. O

estudo desenvolvido por Singh *et al.* (2011) demonstrou que 90% (m/m bh) da massa das cinzas volantes era inferior a 135 μm .

3.1.2 Teores de humidade

Na tabela 3.1 apresentam-se os teores de humidade nas cinzas de fundo e volantes.

Tabela 3.1 – Teores de humidade nas cinzas de biomassa e fracções mais representativas (n = 2 replicados \pm Desvio Padrão - DP; % m/m bh)

	Teor de humidade
CF Brutas	$2,00 \times 10^{-2}$ ($\pm 1,56 \times 10^{-3}$)
CF 200-500 μm	0,272 ($\pm 0,023$)
CF 500-850 μm	$9,27 \times 10^{-2}$ ($\pm 1,57 \times 10^{-2}$)
CF 850-2000 μm	0,801 ($\pm 0,115$)
CF 2000-4000 μm	0,494 ($\pm 0,035$)
CF 4000-10000 μm	0,721 ($\pm 0,106$)
CF >10000 μm	0,112 ($\pm 0,003$)
CV Brutas	0,188 ($\pm 0,025$)
CV 20-50 μm	0,115 ($\pm 0,015$)
CV 50-200 μm	0,159 ($\pm 0,010$)
CV 200-500 μm	0,382 ($\pm 0,020$)

Verificou-se que o teor de humidade nas cinzas era muito semelhante em todas as fracções de ambas as cinzas (de fundo e volantes). Em todas elas, a humidade foi sempre inferior a 1% m/m bh, concluindo-se que não existia praticamente nenhuma humidade nas fracções das cinzas de fundo e volantes.

3.1.3 Caracterização química dos digeridos e lixiviados das cinzas relativamente a um conjunto de metais

Como referido anteriormente, foram quantificados, nos digeridos e lixiviados das cinzas de fundo e volantes, dezanove metais.

Devido ao elevado número de metais quantificados, decidiu-se categorizá-los de acordo com a sua concentração. Assim, seguiu-se o critério de Chandler *et al.* (1997) para classificar os

metais quanto à sua concentração. O critério utilizado foi o seguinte: metais com concentrações inferiores a 1000 mg/kg bs, foram designados como metais vestigiais; metais com concentrações entre 1000 e 10000 mg/kg bs, foram designados como metais minoritários; metais com concentrações superiores a 10000 mg/kg bs, foram designados como metais majoritários. Saliente-se que nesta classificação, as concentrações acima transcritas referem-se apenas aos metais presentes nas cinzas e não aos metais presentes nos lixiviados das cinzas. Assim, apenas as concentrações de metais nos digeridos podem ser tidas em conta nesta classificação. A categorização dos metais foi definida apenas em função do seu teor nas cinzas de fundo e volantes brutas, e não nas suas fracções.

3.1.3.1 Metais vestigiais nas cinzas de fundo

Dos dezanove metais caracterizados, catorze foram classificados como metais vestigiais, ou seja, mais de 73% dos metais presentes nas cinzas de fundo eram metais vestigiais. A Tabela 3.2 indica quais os metais vestigiais caracterizados e as suas concentrações nos digeridos e lixiviados das cinzas de fundo. É ainda referida a percentagem de solubilização de cada metal.

As concentrações de mercúrio, cádmio, cobre, níquel, chumbo e crómio, nas cinzas de fundo, foram muito reduzidas. Tanto nos digeridos como nos lixiviados, as concentrações destes metais encontravam-se abaixo do limite de quantificação dos métodos utilizados para cada metal. Nesse sentido, foi também impossível calcular a percentagem de solubilização.

Apesar da concentração de crómio total, nos digeridos e lixiviados das cinzas de fundo, ter ficado abaixo do limite de quantificação, foi possível quantificar a concentração de crómio hexavalente, tanto nos digeridos como nos lixiviados. As concentrações de Cr VI nos digeridos das cinzas de fundo foram relativamente baixas, com valores inferiores a 0,9 mg/kg bs em todas as fracções. Notou-se uma tendência para as concentrações de Cr VI decrescerem com o aumento da dimensão das partículas.

Relativamente aos lixiviados, estes também apresentaram concentrações de Cr VI reduzidas, com valores próximos dos 0,25 mg/kg bs, em praticamente todas as fracções. Mas, apesar dos lixiviados apresentarem concentrações reduzidas de Cr VI, as percentagens de solubilização foram elevadas, principalmente nas fracções relativas às maiores dimensões das partículas. A percentagem de solubilização, nestas fracções, situou-se em torno de 90%. Conclui-se assim que o Cr VI é um elemento muito lixiviável. As percentagens de solubilização apresentaram uma tendência de aumento com o incremento da dimensão granulométrica das fracções.

A quantificação de Cr e Cr VI permitiu, igualmente, determinar o intervalo da percentagem de Cr VI nos digeridos e nos lixiviados. Essa relação encontra-se apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.2 – Concentrações de um conjunto de metais vestigiais nos digeridos, lixiviados e respectiva percentagem de solubilização, nas cinzas de fundo (n = 2 replicados ± Desvio Padrão - DP; mg/kg bs excepto Sb, Hg, As e Se expressos em µg/kg bs e % solubilização expressa em percentagem; n.a.: não aplicável)

		CF Brutas	CF 200 - 500 µm	CF 500 - 850 µm	CF 850 - 2000 µm	CF 2000 - 4000 µm	CF 4000 - 10000 µm	CF >10000 µm
Sb	Digeridos	186 (±20)	275 (±16)	175 (±19)	165 (±31)	86,7 (±1,1)	63,9 (±7,4)	27,0 (±3,5)
	Lixiviados	13,3 (±1,0)	7,34 (±0,65)	19,1 (±1,9)	18,4 (±3,1)	9,19 (±1,09)	4,42 (±0,12)	15,8 (±1,0)
	% solubilização	7,15	2,67	10,9	11,1	10,6	6,92	58,3
Hg	Digeridos	< 470 (n.a.)	< 252 (n.a.)	< 243 (n.a.)	< 242 (n.a.)	< 229 (n.a.)	<163 (n.a.)	< 98,1 (n.a.)
	Lixiviados	< 12,0 (n.a.)	< 12,0 (n.a.)	< 12,0 (n.a.)	< 12,1 (n.a.)	< 12,1 (n.a.)	< 12,1 (n.a.)	< 12,0 (n.a.)
	% solubilização	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)
As	Digeridos	798 (±18)	1479 (±285)	16734 (±183)	931 (±56)	650 (±3)	643 (±53)	84,1 (±7,5)
	Lixiviados	< 3,20 (n.a.)	< 3,21 (n.a.)	< 3,20 (n.a.)	< 3,23 (n.a.)	< 3,21 (n.a.)	< 3,22 (n.a.)	< 3,19 (n.a.)
	% solubilização	< 0,401	< 0,217	< 0,191	< 0,347	< 0,494	< 0,501	< 3,79
Se	Digeridos	3101 (±41)	4267 (±361)	3410 (±177)	2866 (±89)	1654 (±18)	1536 (±269)	771 (±58)
	Lixiviados	< 9,10 (n.a.)	< 9,13 (n.a.)	< 9,11 (n.a.)	< 9,17 (n.a.)	< 9,14 (n.a.)	< 9,17 (n.a.)	< 9,07 (n.a.)
	% solubilização	< 0,293	< 0,214	< 0,267	< 0,320	< 0,553	< 0,597	< 1,18
Cd	Digeridos	< 12,6 (n.a.)	< 6,69 (n.a.)	< 6,44 (n.a.)	< 6,42 (n.a.)	< 5,95 (n.a.)	< 5,11 (n.a.)	< 2,15 (n.a.)
	Lixiviados	< 0,320 (n.a.)	< 0,321 (n.a.)	< 0,320 (n.a.)	< 0,323 (n.a.)	< 0,321 (n.a.)	< 0,322 (n.a.)	< 0,319 (n.a.)
	% solubilização	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)

Tabela 3.2 (Continuação)

		CF Brutas	CF 200 - 500 μm	CF 500 - 850 μm	CF 850 - 2000 μm	CF 2000 - 4000 μm	CF 4000 - 10000 μm	CF >10000 μm
Cu	Digeridos	< 16,1 (n.a.)	< 8,58 (n.a.)	< 8,26 (n.a.)	< 8,23 (n.a.)	< 7,63 (n.a.)	< 6,55 (n.a.)	< 2,75 (n.a.)
	Lixiviados	< 0,410 (n.a.)	< 0,411 (n.a.)	< 0,410 (n.a.)	< 0,413 (n.a.)	< 0,412 (n.a.)	< 0,413 (n.a.)	< 0,409 (n.a.)
	% solubilização	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)
Cr	Digeridos	< 19,6 (n.a.)	< 10,5 (n.a.)	< 10,1 (n.a.)	< 10,1 (n.a.)	< 9,30 (n.a.)	< 7,99 (n.a.)	< 3,36 (n.a.)
	Lixiviados	< 0,500 (n.a.)	< 0,501 (n.a.)	< 0,500 (n.a.)	< 0,504 (n.a.)	< 0,502 (n.a.)	< 0,504 (n.a.)	< 0,498 (n.a.)
	% solubilização	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)
Cr VI	Digeridos	0,856 ($\pm 0,081$)	0,513 ($\pm 0,057$)	0,819 ($\pm 0,067$)	0,872 ($\pm 0,101$)	0,418 ($\pm 0,050$)	0,346 ($\pm 0,009$)	$6,73 \times 10^{-2}$ ($\pm 0,09 \times 10^{-2}$)
	Lixiviados	0,248 ($\pm 0,017$)	0,243 (<0,001)	0,220 ($\pm 0,008$)	0,243 ($\pm 0,018$)	0,235 ($\pm 0,018$)	0,259 ($\pm 0,047$)	$5,94 \times 10^{-2}$ ($\pm 0,85 \times 10^{-2}$)
	% solubilização	29,0	47,3	26,8	27,9	56,3	75,0	88,2
Ni	Digeridos	< 24,7 (n.a.)	< 13,2 (n.a.)	< 12,7 (n.a.)	< 12,7 (n.a.)	< 11,7 (n.a.)	< 10,1 (n.a.)	< 4,3 (n.a.)
	Lixiviados	< 0,630 (n.a.)	< 0,632 (n.a.)	< 0,630 (n.a.)	< 0,635 (n.a.)	< 0,633 (n.a.)	< 0,635 (n.a.)	< 0,628 (n.a.)
	% solubilização	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)
Zn	Digeridos	30,3 ($\pm 2,4$)	43,3 ($\pm 0,3$)	38,1 ($\pm 1,6$)	27,0 ($\pm 2,9$)	10,1 ($\pm 1,8$)	9,82 ($\pm 0,86$)	5,92 ($\pm 0,62$)
	Lixiviados	< 0,130 (n.a.)	< 0,130 (n.a.)	< 0,130 (n.a.)	< 0,131 (n.a.)	< 0,131 (n.a.)	< 0,131 (n.a.)	< 0,130 (n.a.)
	% solubilização	< 0,429	< 0,300	< 0,341	< 0,486	< 1,30	< 1,33	< 2,19

Tabela 3.2 (Continuação)

		CF Brutas	CF 200 - 500 μm	CF 500 - 850 μm	CF 850 - 2000 μm	CF 2000 - 4000 μm	CF 4000 - 10000 μm	CF >10000 μm
Pb	Digeridos	< 33,5 (n.a.)	< 20,9 (n.a.)	< 20,1 (n.a.)	< 20,1 (n.a.)	< 18,6 (n.a.)	< 16,0 (n.a.)	< 6,72 (n.a.)
	Lixiviados	< 1,00 (n.a.)	< 1,00 (n.a.)	< 1,00 (n.a.)	< 1,01 (n.a.)	< 1,00 (n.a.)	< 1,01 (n.a.)	< 1,00 (n.a.)
	% solubilização	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)
Mo	Digeridos	< 38,4 (n.a.)	< 20,6 (n.a.)	< 19,8 (n.a.)	< 19,6 (n.a.)	< 18,2 (n.a.)	< 15,7 (n.a.)	< 6,58 (n.a.)
	Lixiviados	1,98 ($\pm 0,15$)	< 0,981 (n.a.)	1,55 ($\pm 0,15$)	1,35 ($\pm 0,20$)	1,95 ($\pm 0,28$)	3,03 ($\pm 0,34$)	2,36 ($\pm 0,42$)
	% solubilização	> 5,16	(n.a.)	> 7,83	> 6,91	> 10,7	> 19,3	> 35,9
Ba	Digeridos	< 62,6 (n.a.)	< 32,5 (n.a.)	< 32,1 (n.a.)	< 32,2 (n.a.)	< 29,8 (n.a.)	< 25,6 (n.a.)	< 10,8 (n.a.)
	Lixiviados	4,83 ($\pm 0,51$)	5,04 ($\pm 0,12$)	3,63 ($\pm 0,26$)	2,41 ($\pm 0,04$)	< 1,61 (n.a.)	< 1,61 (n.a.)	< 1,59 (n.a.)
	% solubilização	> 7,71	> 15,5	> 11,3	> 7,50	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)
Na	Digeridos	283 (± 15)	231 (± 37)	439 (± 24)	413 (± 58)	339 (± 19)	78,0 ($\pm 9,0$)	68,9 ($\pm 6,6$)
	Lixiviados	13,7 ($\pm 2,5$)	39,9 ($\pm 4,0$)	13,3 ($\pm 1,6$)	24,4 ($\pm 2,4$)	27,7 ($\pm 1,9$)	39,7 ($\pm 3,5$)	34,2 ($\pm 2,0$)
	% solubilização	4,84	17,3	3,03	5,89	8,17	50,9	49,6

Tabela 3.3 – Fração de Cr VI relativamente ao Cr total nos digeridos e lixiviados das cinzas de fundo

	Fração de Cr VI relativamente ao Cr total (%)	
	Digeridos	Lixiviados
CF Brutas	> 4,37	> 49,7
CF 200 - 500 μm	> 4,89	> 48,5
CF 500 - 850 μm	> 8,11	> 44,0
CF 850 - 2000 μm	> 8,63	> 48,2
CF 2000 - 4000 μm	> 4,49	> 46,8
CF 4000 - 10000 μm	> 4,33	> 51,5
CF >10000 μm	> 2,00	> 11,9

Nos digeridos das cinzas de fundo, a percentagem mínima de Cr VI no Cr total, foi de 8% em algumas fracções, mas nos lixiviados este valor aumentou para 50%. Isto significa que, na maioria das fracções das cinzas de fundo, mais de metade do Cr total existente nos lixiviados das cinzas de fundo era composta por Cr VI. Como o crómio existe na natureza, maioritariamente, como crómio VI e crómio III (Sussulini e Arruda, 2006), o restante crómio existente nos digeridos e lixiviados das cinzas de fundo deverá ser essencialmente Cr III, embora possam existir limitações associadas à solubilidade e adsorção do Cr VI.

As concentrações de arsénio, selénio e zinco encontravam-se acima do limite de quantificação nos digeridos, mas não nos lixiviados. O arsénio, selénio e zinco apresentaram uma percentagem de solubilização reduzida. De facto, em praticamente todas as fracções destes metais, as percentagens de solubilização estiveram abaixo dos 0,5%.

A concentração destes três metais, nos digeridos, tendeu a diminuir com o aumento da dimensão granulométrica das cinzas. De entre estes três metais, o zinco foi o metal que se apresentou em maiores concentrações, nas cinzas de fundo, com valores a atingirem mais de 40 mg/kg bs.

Ao contrário do que se verificou nos metais referidos anteriormente, as concentrações de molibdénio e bário encontravam-se acima dos limites de quantificação nos lixiviados, excepto nas fracções com maior dimensão de partículas, onde não se detectou bário. Nos digeridos, o teor de cada um destes elementos encontrava-se abaixo do limite de quantificação.

No caso do molibdénio, a concentração tendeu a aumentar com o aumento da dimensão da granulometria das fracções. No bário sucedeu o oposto, razão pela qual o teor de bário se encontrava abaixo do limite de quantificação nas fracções de maior dimensão granulométrica. Em termos de percentagens de solubilização, nas fracções de maior dimensão granulométrica,

o molibdénio apresentou valores superiores a cerca de 35,9%, o que demonstra que nessas fracções o molibdénio era fortemente lixiviável. No que diz respeito ao bário, as maiores percentagens de solubilização foram registadas nas fracções relativas às menores dimensões, com valores superiores a 15,5%.

Os únicos metais que foram possíveis de quantificar, quer nos digeridos, quer nos lixiviados, foram o antimónio e o sódio. O teor de antimónio era relativamente reduzido, tanto nos digeridos como nos lixiviados. As percentagens de solubilização foram de cerca de 10%, tendo a fracção mais elevada das cinzas de fundo apresentado um valor de 58,3%.

O sódio apresentou as maiores concentrações de entre todos os metais vestigiais, tanto nos digeridos, como nos lixiviados das cinzas de fundo. Nos digeridos, esses valores atingiram resultados acima dos 400 mg/kg bs e, nos lixiviados, foram obtidas concentrações muito perto dos 40 mg/kg bs. As fracções de maior dimensão das cinzas de fundo apresentaram valores de percentagem de solubilização de cerca de 50%.

Em ambos os metais, a sua concentração, nos digeridos, tendeu a diminuir com o aumento da dimensão da granulometria das fracções. Relativamente aos lixiviados, notou-se uma tendência para as concentrações de sódio aumentarem com o aumento da dimensão da granulometria das fracções.

Dahl *et al.* (2009) também estudaram as características químicas das cinzas de fundo e volantes provenientes de uma central de biomassa com leito fluidizado borbulhante utilizando resíduos florestais como combustível. Muitos dos metais por eles assinalados foram também estudados nesta dissertação. De uma forma geral, os resultados obtidos na presente dissertação foram semelhantes aos resultados apresentados por Dahl *et al.* (2009).

3.1.3.2 Metais minoritários nas cinzas de fundo

O grupo dos metais minoritários, nas cinzas de fundo, era constituído por quatro metais: potássio, ferro, alumínio e magnésio. A Tabela 3.4 apresenta as concentrações de cada um destes metais nos digeridos e lixiviados das cinzas de fundo, bem como a correspondente percentagem de solubilização.

De um modo geral, todos os metais apresentam concentrações nas cinzas de fundo brutas semelhantes e na ordem de 3500 mg/kg bs, embora os valores tenham variado entre fracções.

Já nos lixiviados, as concentrações variaram de elemento para elemento. O ferro foi o único metal cuja concentração se encontrava abaixo do limite de quantificação. O magnésio, apesar de ter sido quantificado, apresentou valores muito reduzidos e inferiores a 0,5 mg/kg bs, em praticamente todas as fracções. Também o alumínio apresentou concentrações reduzidas nos lixiviados das cinzas de fundo, com valores em torno dos 4 mg/kg bs.

Tabela 3.4 – Concentrações dos metais minoritários nos digeridos, lixiviados e respectiva percentagem de solubilização, nas cinzas de fundo (n = 2 replicados ± DP; mg/kg bs excepto % solubilização expressa em percentagem; n.a.: não aplicável)

		CF Brutas	CF 200 - 500 µm	CF 500 - 850 µm	CF 850 - 2000 µm	CF 2000 - 4000 µm	CF 4000 - 10000 µm	CF >10000 µm
K	Digeridos	3419 (±119)	4137 (±350)	3016 (±106)	1725 (±181)	1299 (±43)	474 (±48)	243 (±15)
	Lixiviados	104 (±8)	232 (±3)	82,5 (±9,4)	112 (±7)	349 (±4)	276 (±5)	141 (±7)
	% solubilização	3,06	5,60	2,74	6,51	26,9	58,3	57,9
Fe	Digeridos	3560 (±340)	5349 (±125)	2823 (±534)	2071 (±358)	678 (±39)	1473 (±34)	615 (±15)
	Lixiviados	< 0,600 (n.a.)	< 0,602 (n.a.)	< 0,600 (n.a.)	< 0,605 (n.a.)	< 0,603 (n.a.)	< 0,604 (n.a.)	< 0,598 (n.a.)
	% solubilização	< 1,69x10 ⁻²	< 1,13x10 ⁻²	< 2,13x10 ⁻²	< 2,92x10 ⁻²	< 8,90x10 ⁻²	< 4,10x10 ⁻²	< 9,72x10 ⁻²
Al	Digeridos	3737 (±277)	6815 (±932)	4102 (±394)	3145 (±275)	1837 (±273)	782 (±109)	152 (±2)
	Lixiviados	3,92 (±0,05)	3,82 (±0,21)	4,12 (±0,04)	4,17 (±0,35)	3,90 (±0,28)	4,13 (±0,82)	13,5 (±0,3)
	% solubilização	0,105	5,60x10 ⁻²	0,100	0,132	0,212	0,529	8,88
Mg	Digeridos	4627 (±432)	4717 (±23)	4845 (±711)	3159 (±554)	2155 (±172)	914 (±81)	186 (±12)
	Lixiviados	0,495 (±0,047)	9,78x10 ⁻² (±0,74x10 ⁻²)	6,35x10 ⁻² (±0,47x10 ⁻²)	0,321 (±0,034)	0,163 (±0,008)	0,452 (±0,006)	2,67 (±0,43)
	% solubilização	1,07x10 ⁻²	2,07x10 ⁻³	1,31x10 ⁻³	1,02x10 ⁻²	7,55x10 ⁻³	4,95x10 ⁻²	1,43

Devido às baixas concentrações destes metais nos lixiviados, a percentagem de solubilização também foi muito baixa, com valores inferiores a 1% em praticamente todas as fracções. As excepções verificaram-se na fracção >10000 μm , para o alumínio e magnésio.

Concluiu-se que o ferro, o alumínio e o magnésio são metais com reduzida mobilidade, nestas condições de lixiviação.

Relativamente ao potássio, este apresentou concentrações diferentes dos outros metais minoritários, nos lixiviados. Os lixiviados das cinzas de fundo apresentaram concentrações de potássio até 349 mg/kg bs, sendo o seu valor médio de cerca de 104 mg/kg bs (cinzas brutas). Esses valores originaram percentagens de solubilização muito mais significativas do que as verificadas nos metais anteriormente referidos. Mais uma vez, as fracções com maior dimensão foram aquelas que apresentaram as maiores percentagens de solubilização, com os valores muito próximos dos 60%. O potássio revelou-se assim como um metal muito solúvel em água.

Tal como sucedeu nos elementos vestigiais, verificou-se uma tendência para, nos digeridos, as concentrações dos metais minoritários, diminuírem com o aumento da granulometria das fracções e, nos lixiviados, as concentrações aumentarem com o aumento da granulometria das fracções. Isto resultou também em percentagens de solubilização mais altas nas fracções com maior granulometria.

3.1.3.3 Metais maioritários nas cinzas de fundo

Na categoria dos metais maioritários (Tabela 3.5), apenas se incluiu o cálcio, uma vez que as suas concentrações nos digeridos das cinzas se situaram acima de 10000 mg/kg bs.

Tabela 3.5 – Concentrações dos metais maioritários nos digeridos, lixiviados e respectiva percentagem de solubilização, nas cinzas de fundo (n = 2 replicados \pm DP; g/kg bs excepto % solubilização expressa em percentagem)

	Ca		
	Digeridos	Lixiviados	% solubilização
CF Brutas	14,9 ($\pm 0,1$)	1,30 ($\pm 0,04$)	8,72
CF 200 - 500 μm	17,8 ($\pm 1,0$)	1,51 ($\pm 0,19$)	8,44
CF 500 - 850 μm	17,2 ($\pm 2,5$)	0,789 ($\pm 0,007$)	4,58
CF 850 - 2000 μm	10,6 ($\pm 0,2$)	0,928 ($\pm 0,074$)	8,77
CF 2000 - 4000 μm	6,07 ($\pm 1,13$)	1,43 ($\pm 0,13$)	23,5
CF 4000 - 10000 μm	2,38 ($\pm 0,02$)	1,53 ($\pm 0,21$)	64,4
CF >10000 μm	2,00 ($\pm 0,01$)	1,52 ($\pm 0,07$)	76,0

O cálcio foi o metal em maior concentração quer nos digeridos, quer nos lixiviados, das cinzas de fundo. Como se pode observar na Tabela 3.5, em algumas fracções, as suas concentrações foram superiores a 17 g/kg bs nos digeridos e 1,5 g/kg nos lixiviados. O facto de se terem obtido elevadas concentrações de cálcio e um pH muito alcalino, pode indicar que o pH foi controlado pela presença de Ca(OH)_2 (Gori *et al.*, 2011).

Devido às elevadas concentrações nos lixiviados, o cálcio apresentou percentagens de solubilização muito altas, principalmente nas fracções com dimensão granulométrica mais elevada. Na fracção $>10000 \mu\text{m}$, este elemento atingiu um valor de 76,0%, o que ilustra bem a capacidade de lixiviação deste metal. Verificou-se, mais uma vez, a tendência para as percentagens de solubilização aumentarem com o aumento da dimensão granulométrica das partículas constituintes de cada uma das fracções.

Tal como verificado na generalidade dos metais quantificados, a concentração de cálcio, nos digeridos, tendeu a diminuir com o aumento das fracções granulométricas. Já nos lixiviados, a concentração de cálcio tendeu a aumentar com o aumento da dimensão granulométrica. No entanto, tal como verificado para os metais sódio e potássio, a fracção de 200-500 μm apresentou concentrações mais elevadas do que as fracções de dimensão superior. Também as percentagens de solubilização foram mais elevadas nesta fracção.

3.1.3.4 Metais vestigiais nas cinzas volantes

Os metais vestigiais encontrados nas cinzas de fundo e nas cinzas volantes foram, praticamente, os mesmos. Dos catorze metais classificados como vestigiais nas cinzas de fundo, apenas o sódio foi classificado de forma diferente nas cinzas volantes. Assim, os metais vestigiais das cinzas volantes foram os seguintes: antimónio, mercúrio, arsénio, selénio, cádmio, cobre, crómio, crómio hexavalente, níquel, zinco, chumbo, molibdénio e bário. As concentrações de cada metal nos digeridos e lixiviados das cinzas volantes, assim como a respectiva percentagem de solubilização, encontram-se apresentados na Tabela 3.6.

Ao contrário do que se verificou nas cinzas de fundo, apenas dois metais ficaram abaixo dos limites de quantificação quer nos digeridos, que nos lixiviados. Esses metais foram o cádmio e o níquel. Por essa razão, nestes metais não foi possível calcular a percentagem de solubilização.

Tal como nas cinzas de fundo, o selénio e o zinco apenas foram possíveis de quantificar nos digeridos das cinzas volantes. No entanto, foi igualmente possível quantificar mercúrio, crómio e chumbo.

Tabela 3.6 – Concentrações dos metais vestigiais nos digeridos, lixiviados e respectiva percentagem de solubilização, nas cinzas volantes (n = 2 replicados \pm DP; mg/kg bs excepto Sb, Hg, As e Se expressos em μ g/kg bs e % solubilização expressa em percentagem; n.a.: não aplicável)

		CV Brutas	CV 20 - 50 μ m	CV 50 - 200 μ m	CV 200 - 500 μ m
Sb	Digeridos	514 (\pm 79)	967 (\pm 111)	578 (\pm 64)	329 (\pm 42)
	Lixiviados	6,66 (\pm 0,59)	6,33 (\pm 0,42)	10,9 (\pm 1,6)	14,6 (\pm 1,3)
	% solubilização	1,30	0,655	1,88	4,42
Hg	Digeridos	< 503 (n.a.)	408 (\pm 70)	598 (\pm 108)	477 (\pm 45)
	Lixiviados	< 12,0 (n.a.)	< 12,0 (n.a.)	< 12,0 (n.a.)	< 12,1 (n.a.)
	% solubilização	(n.a.)	< 2,94	< 2,01	< 2,54
As	Digeridos	6273 (\pm 916)	11236 (\pm 126)	5595 (\pm 149)	1986 (\pm 178)
	Lixiviados	8,90 (\pm 0,4)	3,41 (\pm 0,3)	22,6 (\pm 2,9)	9,38 (\pm 0,6)
	% solubilização	0,142	$3,04 \times 10^{-2}$	0,405	0,472
Se	Digeridos	1612 (\pm 154)	3170 (\pm 364)	567 (\pm 57)	< 170 (n.a.)
	Lixiviados	< 9,12 (n.a.)	< 9,11 (n.a.)	< 9,12 (n.a.)	< 9,14 (n.a.)
	% solubilização	< 0,566	< 0,287	< 1,61	(n.a.)
Cd	Digeridos	< 13,4 (n.a.)	< 6,43 (n.a.)	< 6,44 (n.a.)	< 5,98 (n.a.)
	Lixiviados	< 0,321 (n.a.)	< 0,320 (n.a.)	< 0,321 (n.a.)	< 0,321 (n.a.)
	% solubilização	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)
Cu	Digeridos	33,1 (\pm 2,3)	47,0 (\pm 0,4)	27,5 (\pm 1,6)	8,96 (\pm 0,17)
	Lixiviados	0,990 (\pm 0,008)	0,992 (\pm 0,03)	0,987 (\pm 0,007)	0,980 (\pm 0,004)
	% solubilização	2,99	2,11	3,58	10,9
Cr	Digeridos	48,6 (\pm 3,7)	59,0 (\pm 0,8)	43,9 (\pm 1,7)	10,2 (\pm 0,9)
	Lixiviados	< 0,500 (n.a.)	< 0,501 (n.a.)	< 0,501 (n.a.)	< 0,502 (n.a.)
	% solubilização	< 1,03	< 0,850	< 1,14	< 4,92
Cr VI	Digeridos	0,687 (\pm 0,110)	0,954 (\pm 0,033)	0,866 (\pm 0,001)	0,513 (\pm 0,033)
	Lixiviados	0,330 (\pm 0,041)	0,467 (\pm 0,026)	0,368 (\pm 0,008)	0,269 (\pm 0,018)
	% solubilização	48,1	48,9	42,5	52,3
Ni	Digeridos	< 26,4 (n.a.)	< 12,7 (n.a.)	< 12,7 (n.a.)	< 11,8 (n.a.)
	Lixiviados	< 0,631 (n.a.)	< 0,631 (n.a.)	< 0,631 (n.a.)	< 0,633 (n.a.)
	% solubilização	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)	(n.a.)
Zn	Digeridos	142 (\pm 3)	167 (\pm 4)	117 (\pm 2)	54,3 (\pm 4,5)
	Lixiviados	< 0,130 (n.a.)	< 0,130 (n.a.)	< 0,130 (n.a.)	< 0,131 (n.a.)
	% solubilização	< $9,17 \times 10^{-2}$	< $7,80 \times 10^{-2}$	< 0,111	< 0,241

Tabela 3.6 (continuação)

		CV Brutas	CV 20 - 50 µm	CV 50 - 200 µm	CV 200 - 500 µm
Pb	Digeridos	< 41,9 (n.a.)	61,7 (2,3)	27,9 (0,5)	< 18,7 (n.a.)
	Lixiviados	< 1,00 (n.a.)	< 1,00 (n.a.)	< 1,00 (n.a.)	< 1,00 (n.a.)
	% solubilização	(n.a.)	< 1,62	< 3,58	(n.a.)
Mo	Digeridos	< 41,1 (n.a.)	< 19,7 (n.a.)	< 19,7 (n.a.)	< 18,3 (n.a.)
	Lixiviados	< 0,982 (n.a.)	2,43 (±0,24)	1,52 (±0,09)	< 0,984 (n.a.)
	% solubilização	(n.a.)	> 12,3	> 7,69	(n.a.)
Ba	Digeridos	248 (±8)	306 (±6)	141 (±7)	< 29,9 (n.a.)
	Lixiviados	29,8 (±0,1)	37,7 (±2,9)	11,3 (±0,9)	< 1,61 (n.a.)
	% solubilização	12,1	12,3	8,00	(n.a.)

Desses metais, o zinco foi aquele que apresentou as concentrações mais elevadas nos digeridos das cinzas volantes, com valores até 167 mg/kg bs. Por seu lado, o mercúrio e o selênio foram os que apresentaram as menores concentrações, com valores inferiores a 1000 µg/kg bs em praticamente todas as fracções.

O chumbo e o crómio apresentaram valores similares, de cerca de 50 mg/kg bs. Tal como sucedeu nas cinzas de fundo, apesar da concentração de crómio total ter ficado abaixo do limite de quantificação nos lixiviados, o crómio hexavalente foi quantificado tanto nos digeridos como nos lixiviados das cinzas volantes.

As concentrações de Cr VI foram reduzidas, com valores inferiores a 1 mg/kg bs, nos digeridos, e inferiores a 0,5 µg/kg bs, nos lixiviados, em todas as fracções. Verificou-se uma pequena tendência para as concentrações de Cr VI decrescerem com o aumento da granulometria das fracções, tanto nos digeridos, como nos lixiviados.

As percentagens de solubilização foram na ordem de 50% inferiores à solubilização observada nas cinzas de fundo.

Relativamente à relação entre o Cr total e o Cr VI, esta encontra-se apresentada na Tabela 3.7.

Nos digeridos das cinzas volantes foi possível determinar a fracção exacta de Cr VI relativamente ao Cr total. Verificou-se uma tendência para a fracção de Cr VI aumentar com o aumento da dimensão das fracções granulométricas nos digeridos das cinzas volantes.

Já nos lixiviados das cinzas volantes, os resultados mostram-se bem diferentes, com percentagens elevadas de Cr VI relativamente ao Cr total, ao contrário do que se verificou nos digeridos. Na fracção mais baixa das cinzas volantes, CF 200 - 500 µm, a percentagem mínima

de Cr VI existente no Cr total foi de 93,1%. Assim, tal como verificado nas cinzas de fundo, conclui-se que a praticamente todo o crómio que foi lixiviado era constituído por crómio VI.

Tabela 3.7 – Fração de Cr VI relativamente ao Cr total nos digeridos e lixiviados das cinzas volantes

	Fração de Cr VI relativamente ao Cr total (%)	
	Digeridos	Lixiviados
CV Brutas	1,41	> 66,1
CV 20 - 50 µm	1,62	> 93,1
CV 50 - 200 µm	1,97	> 73,4
CV 200 - 500 µm	5,03	> 53,5

O molibdénio foi o único metal vestigial que foi possível quantificar nos lixiviados, mas não nos digeridos das cinzas volantes. Tal como nas cinzas de fundo, as concentrações nos lixiviados foram reduzidas, com valores inferiores a 2,5 mg/kg bs. No entanto, as percentagens de solubilização foram relativamente significativas, com algumas fracções a atingirem valores superiores a 12%.

Finalmente, o antimónio, o arsénio, o cobre e o bário foram os metais vestigiais que foram passíveis de serem quantificados nos digeridos e lixiviados das cinzas volantes.

O antimónio e o selénio foram os metais vestigiais que apresentaram as concentrações mais reduzidas nos digeridos e lixiviados. No entanto, o antimónio apresentou concentrações inferiores às do selénio, relativamente aos digeridos. Enquanto que para o antimónio as concentrações estiveram sempre abaixo dos 1000 µg/kg bs, para o selénio estas chegaram a atingir valores superiores a 11000 µg/kg bs. Já nos lixiviados, estes valores foram muito mais reduzidos e relativamente semelhantes em ambos os metais, com valores na ordem de 10 µg/kg bs. As percentagens de solubilização também foram reduzidas, com valores inferiores a 0,5% no selénio, e até 4,42% no antimónio. Notou-se uma tendência de aumento das percentagens de solubilização com o aumento da granulometria das cinzas.

Relativamente ao cobre, este apresentou concentrações relativamente baixas, nunca ultrapassando os 50 mg/kg bs, nos digeridos, e tendo sido sempre inferior a 1 mg/ks bs nos lixiviados. Isso traduziu-se em percentagens de solubilização relativamente baixas, a rondar os 2%. A excepção ocorreu na fracção mais elevada das cinzas volantes, onde se obteve uma percentagem de solubilização de 10,9%. Observou-se assim uma tendência para a percentagem de solubilização aumentar com a dimensão da granulometria das fracções.

O bário foi o metal vestigial com as maiores concentrações quantificadas, chegando a atingir valores de 306 mg/kg bs, nos digeridos, e quase 40 mg/kg bs, nos lixiviados. As percentagens de solubilização rondaram os 12% em praticamente todas as fracções.

Tal como foi observado nas cinzas de fundo, os metais vestigiais quantificados nos digeridos das cinzas volantes apresentaram uma tendência para diminuir com o aumento da granulometria das fracções. Mas, ao contrário do que se verificou nas cinzas de fundo, esta tendência foi também observada nos lixiviados das cinzas volantes. Estes comportamentos foram também verificados por Dahl (2009). Também as percentagens de solubilização tenderam a aumentar com a granulometria das fracções.

Verificou-se também um aumento das concentrações de metais vestigiais, relativamente às cinzas de fundo, tanto nos digeridos, como nos lixiviados. Praticamente todos os metais vestigiais eram metais pesados. De acordo com Steenari *et al.* (1999a), os metais pesados são muitas vezes volatilizados durante a combustão, o que resulta em concentrações mais elevadas desses metais nas cinzas volantes, comparativamente às cinzas de fundo.

De um modo geral, os resultados obtidos foram semelhantes aos de outros autores (Dahl *et al.*, 2009; Singh *et al.*, 2011), embora se tenham verificado algumas diferenças, que eram à partida esperadas, visto que as cinzas de biomassa dependem, significativamente, da temperatura de combustão, do tipo de caldeira utilizada, do mecanismo de remoção das cinzas volantes, assim como do tipo de combustível utilizado na caldeira (Steenari *et al.*, 1999a).

3.1.3.5 Metais minoritários nas cinzas volantes

Ao contrário do que se verificou nas cinzas de fundo, o grupo dos metais minoritários, nas cinzas volantes, foi apenas constituído pelo elemento sódio.

A Tabela 3.8 apresenta as concentrações de sódio quantificadas nos digeridos e lixiviados das cinzas volantes, assim como as suas percentagens de solubilização.

Tabela 3.8 – Concentrações de sódio nos digeridos, lixiviados e respectiva percentagem de solubilização, nas cinzas volantes (n = 2 replicados ± DP; mg/kg bs excepto % solubilização expressa em percentagem)

	Na		
	Digeridos	Lixiviados	% solubilização
CV Brutas	1953 (±269)	338 (±13)	17,3
CV 20 - 50 µm	1957 (±298)	578 (±40)	29,6
CV 50 - 200 µm	1879 (±55)	285 (±38)	15,2
CV 200 - 500 µm	530 (±44)	366 (±19)	69,0

As concentrações de sódio nas cinzas volantes foram mais elevadas do que as verificadas nas cinzas de fundo, tanto nos digeridos, como nos lixiviados. Nos digeridos, algumas fracções apresentaram concentrações muito perto dos 2000 mg/kg bs, enquanto que, nos lixiviados, esse valor atingiu os 578 mg/kg bs, na fracção granulométrica de menor dimensão, 20-50 µm. Notou-se uma tendência, tanto nos digeridos, como nos lixiviados, para um decréscimo das concentrações de sódio com o aumento da dimensão das partículas de cinzas.

Relativamente às percentagens de solubilização, estas foram relativamente elevadas, principalmente na fracção granulométrica mais elevada das cinzas volantes, 200-500 µm, a qual apresentou uma percentagens de solubilização de 69,0%. Concluiu-se assim que o sódio é um metal muito solúvel nas condições de lixiviação utilizadas, pelo facto de ser um metal alcalino e estar presente nas cinzas de resíduos florestais na forma de sais e óxidos muito solúveis (Steenari *et al.*, 1999a).

3.1.3.6 Metais maioritários nas cinzas volantes

Relativamente ao grupo dos metais maioritários nas cinzas volantes, além do cálcio foram também incluídos neste grupo o potássio, o ferro, o alumínio e o magnésio.

Os resultados obtidos para estes metais encontram-se na Tabela 3.9.

Os teores de potássio, ferro, e magnésio, nas cinzas volantes, foram cerca de cinco vezes superiores aos teores desses metais nas cinzas de fundo. Para o cálcio, esse aumento foi de cerca de três vezes. O alumínio foi o metal onde se verificou o maior aumento, de aproximadamente 7,5 vezes. Os resultados de magnésio e sódio obtidos foram semelhantes aos de outros autores (Dahl *et al.*, 2009; Steenari *et al.*, 1999a; Singh *et al.*, 2011).

O cálcio foi o metal que apresentou as maiores concentrações de todos os metais. Este facto pode ser devido ao teor deste elemento na constituição da madeira. Também o magnésio e o potássio são nutrientes essenciais para a planta, logo seria previsível observar-se elevadas concentrações nas cinzas (Dahl *et al.*, 2009; Steenari *et al.*, 1999a; Steenari *et al.*, 1999b; Singh *et al.*, 2011).

Em todos os casos, as concentrações dos metais maioritários, nos digeridos das cinzas volantes, decresceram com o aumento da granulometria das fracções.

Em relação aos lixiviados das cinzas volantes, verificou-se que, tal como havia acontecido nas cinzas de fundo, o ferro e o magnésio apresentaram-se com concentrações muito baixas, inferiores a 1 mg/kg bs. Isto resultou em percentagens de solubilização inferiores a 0,01%, o que demonstra que o magnésio e o ferro apresentavam fraca mobilidade.

Tabela 3.9 – Concentrações dos metais maioritários nos digeridos, lixiviados e respectiva percentagem de solubilização, nas cinzas volantes (n = 2 replicados \pm DP; mg/kg bs excepto % solubilização expressa em percentagem)

		CV Brutas	CV 20 - 50 μm	CV 50 - 200 μm	CV 200 - 500 μm
K	Digeridos	17529 (\pm 1372)	23663 (\pm 1158)	14497 (\pm 1456)	3752 (\pm 88)
	Lixiviados	1132 (\pm 26)	4253 (\pm 94)	1030 (\pm 64)	315 (\pm 33)
	% solubilização	6,46	18,0	7,11	8,40
Fe	Digeridos	17696 (\pm 1265)	18561 (\pm 72)	17352 (\pm 1046)	8072 (\pm 257)
	Lixiviados	< 0,601	< 0,601	< 0,601	< 0,603
	% solubilização	< $3,40 \times 10^{-3}$	< $3,24 \times 10^{-3}$	< $3,46 \times 10^{-3}$	< $7,47 \times 10^{-3}$
Al	Digeridos	27913 (\pm 4298)	35861 (\pm 106)	27604 (\pm 1216)	7890 (\pm 453)
	Lixiviados	26,5 (\pm 3,7)	5,12 (\pm 0,78)	14,6 (\pm 0,1)	179 (\pm 12)
	% solubilização	$9,49 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^{-2}$	$5,29 \times 10^{-2}$	2,27
Mg	Digeridos	22317 (\pm 2128)	28038 (\pm 385)	9888 (\pm 920)	5197 (\pm 4)
	Lixiviados	0,175 (\pm 0,021)	< $3,04 \times 10^{-2}$ (n.a.)	$4,66 \times 10^{-2}$ (\pm 0,21 $\times 10^{-2}$)	0,176 (\pm 0,035)
	% solubilização	$7,84 \times 10^{-4}$	< $1,08 \times 10^{-4}$	$4,71 \times 10^{-4}$	$3,39 \times 10^{-3}$
Ca	Digeridos	43576 (\pm 6103)	58550 (\pm 3896)	37202 (\pm 5952)	7852 (\pm 398)
	Lixiviados	7635 (\pm 9)	9911 (\pm 264)	6052 (\pm 179)	2647 (\pm 190)
	% solubilização	17,5	16,9	16,3	33,7

Observou-se teores de alumínio reduzidos nos lixiviados das cinzas volantes. Apenas a fracção com maior granulometria, 200 - 500 μm , apresentou concentrações um pouco mais elevadas, com um valor de 179 mg/kg bs. Ainda assim, esse resultado foi reduzido, resultando numa percentagem de solubilização inferior a 3%. Todas as outras fracções apresentaram percentagens de solubilização inferiores a 0,1%.

Em meios alcalinos, a superfície de muitos minerais é carregada negativamente, atraindo os iões positivos dos metais. Assim, a adsorção nas superfícies dos minerais pode ser uma razão para as baixas concentrações de metais nos lixiviados (Steenari *et al.*, 1999a).

Finalmente, o potássio e o cálcio foram os metais maioritários que apresentaram as maiores concentrações nos lixiviados das cinzas volantes, sobressaindo, mais uma vez, o cálcio. O potássio atingiu uma concentração máxima de 4253 mg/kg bs, enquanto que o cálcio quase

atingiu os 10000 mg/kg bs. Em ambos os casos, a maior concentração foi obtida na fracção mais reduzida das cinzas volantes, apresentando uma tendência de decréscimo com o aumento da granulometria das cinzas.

De referir a enorme discrepância entre as concentrações de potássio nos lixiviados das cinzas de fundo e nos lixiviados nas cinzas volantes. O seu teor, nas cinzas volantes, foi quase onze vezes superior ao observado nas cinzas de fundo. Esta diferença resulta do facto do potássio presente na biomassa florestal ser facilmente volatilizado durante a combustão e, como tal, ser retido mais facilmente nas cinzas volantes (Ying-Hua, 1991; Misra *et al.*, 1993). Esta situação, juntamente com o facto do potássio estar associado a sais muito solúveis, resulta em concentrações deste elemento muito elevadas nos lixiviados das cinzas volantes (Steenari *et al.*, 1999b).

As percentagens de solubilização do potássio e do cálcio também se mostraram elevadas, com o K a atingir valores até 18,0% e o Ca até 33,7%. À excepção do alumínio e do magnésio, as concentrações dos metais maioritários nos lixiviados tenderam a decrescer com o aumento da granulometria das fracções. Outros estudos mostraram resultados semelhantes aos obtidos na presente dissertação (Eriksson, 1998; Steenari *et al.*, 1999b).

3.1.4 Caracterização química dos digeridos relativamente à sílica impura

O conteúdo de sílica impura foi bastante elevado, quer nas cinzas de fundo, quer nas cinzas volantes. No entanto, como se pode verificar nas Figuras 3.3 e 3.4, as cinzas de fundo obtiveram resultados superiores às cinzas volantes. Enquanto nas cinzas volantes as percentagens estiveram entre 56,5% (CV 20-50 μm) e 85,5% bs (CV 200-500 μm), nas cinzas de fundo, praticamente todas as fracções apresentaram resultados superiores a 90% bs, indicando que as cinzas de fundo eram constituídas, na quase totalidade, por sílica impura. Estes resultados podem ser explicados pelo facto do leito utilizado na combustão da biomassa ser composto por areia e também porque durante a recolha, transporte e transformação dos resíduos florestais, a biomassa é contaminada com partículas do solo, normalmente, poeiras, areia e pequenas pedras, o que explica as grandes percentagens de sílica impura nas cinzas, principalmente nas cinzas de fundo (Dahl *et al.*, 2009). Outra explicação, para as elevadas percentagens de sílica impura nas cinzas de biomassa está relacionada com o facto dos tecidos das plantas conterem $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na sua estrutura (Hart, 1990). Após a combustão da biomassa, essa sílica surge maioritariamente nas cinzas.

Nas cinzas de fundo não se verificaram diferenças significativas entre fracções, em termos das concentrações de sílica impura. Nas cinzas volantes notou-se, claramente, uma tendência para as concentrações de sílica impura aumentarem com o aumento das fracções granulométricas.

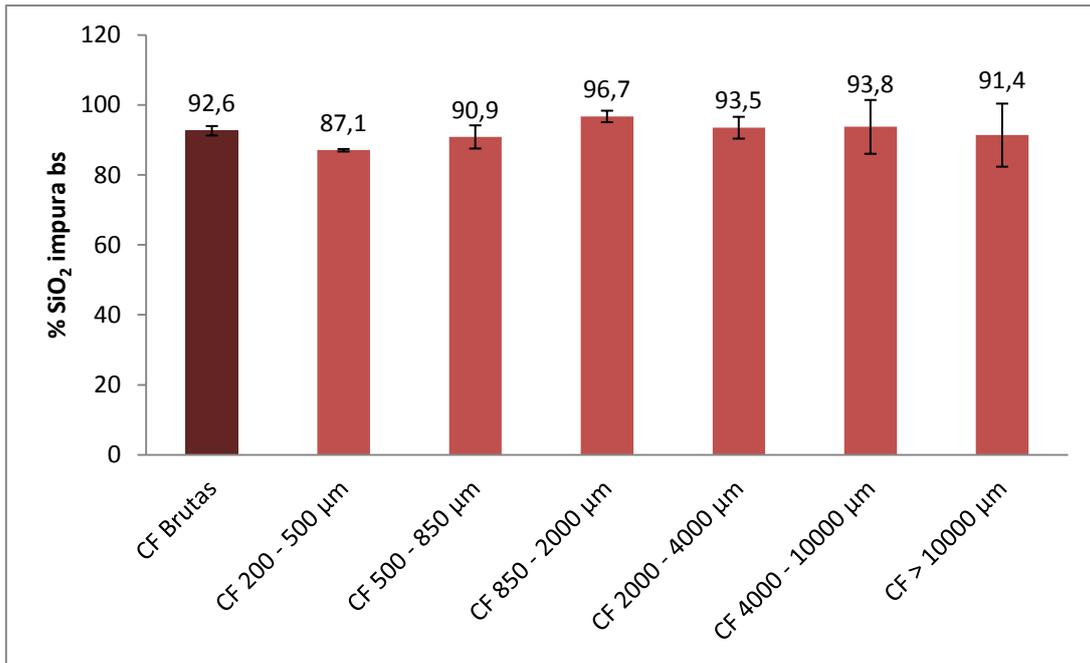


Figura 3.3 – Percentagem de sílica impura nas diferentes frações granulométricas das cinzas de fundo

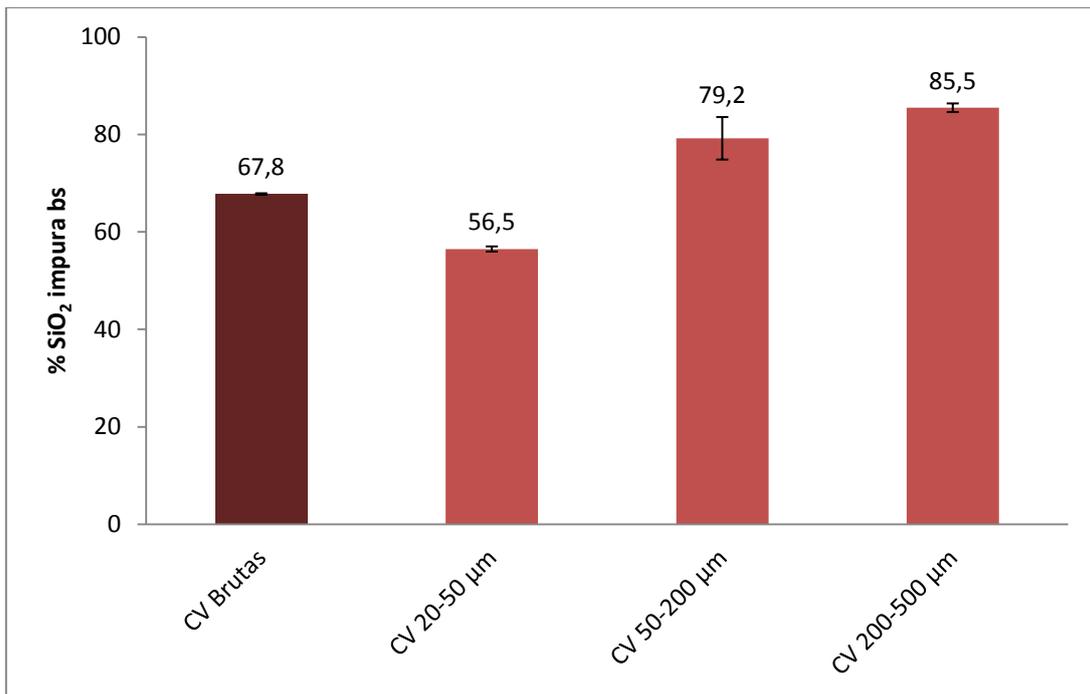


Figura 3.4 – Percentagem de sílica impura nas diferentes frações granulométricas das cinzas volantes

Outros autores verificaram resultados semelhantes em estudo similares (Martins *et al.*, 2007; Singh *et al.*, 2011)

3.1.5 Caracterização química dos lixiviados relativamente a um conjunto de parâmetros não metálicos

Os lixiviados foram caracterizados relativamente a um conjunto de parâmetros não metálicos, nomeadamente: pH, cloretos, fluoretos, compostos fenólicos, sulfatos, Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Sólidos Dissolvidos Totais (SDT). Na Tabela 3.10 apresentam-se os resultados da caracterização dos lixiviados das cinzas de biomassa e das fracções mais representativas, relativamente a estes parâmetros.

De acordo com os dados indicados na Tabela 3.10 conclui-se que tanto os lixiviados das cinzas de fundo como os lixiviados das cinzas volantes apresentaram um pH extremamente alcalino, a rondar o valor 13, embora os valores de pH dos lixiviados das cinzas de fundo tenham sido ligeiramente superiores aos valores dos lixiviados das cinzas volantes. Apesar dos valores de pH serem muito semelhantes em todas as fracções dos lixiviados das cinzas de fundo e volantes, ocorre uma ligeira tendência para o pH decrescer com o aumento da granulometria das cinzas. Os resultados obtidos estão em concordância com os resultados de outros autores (Steenari *et al.*, 1999a; Lapa, 2004; Dahl *et al.*, 2009; Gori *et al.*, 2011).

Estes valores resultam da forte presença de metais alcalinos e alcalino-terrosos nos lixiviados, que formam óxidos e hidróxidos (Singh *et al.*, 2011; Van Herck *et al.*, 2001; Gori *et al.*, 2011). Como a água desionizada apresenta um poder tampão muito reduzido, esses hidróxidos facilmente aumentam o pH do lixiviado.

Observou-se ainda que algumas fracções das cinzas de fundo apresentaram valores de pH um pouco mais baixos do que as restantes fracções (>10000 µm). Esta diferença pode dever-se a diferentes tempos de exposição ao CO₂ atmosférico, desde a filtração dos lixiviados, e respectivo armazenamento, até à medição do pH desses lixiviados. Apesar dos lixiviados terem sido armazenados em recipientes fechados, à medida que iam sendo utilizados para as respectivas medições, naturalmente, ficavam expostos ao CO₂ atmosférico. A exposição ao CO₂ atmosférico provoca a carbonatação de alguns óxidos e hidróxidos presentes nos lixiviados, conduzindo à diminuição do valor do pH (Lapa, 2004).

Em todas as fracções das cinzas de fundo e volantes, as concentrações dos fenóis foram inferiores aos limites de quantificação, o que indica uma reduzida concentração de compostos fenólicos nos lixiviados das cinzas.

Observaram-se, igualmente, concentrações reduzidas de fluoretos em praticamente todas as fracções dos dois tipos de cinzas. No entanto, o teor de fluoretos nas cinzas volantes foi ligeiramente mais elevado do que nas cinzas de fundo. Duas fracções das cinzas de fundo apresentaram concentrações mais elevadas: a fracção 200-500 µm (55,2 mg/kg db) e a fracção >10000 µm (22,2 mg/kg db).

Tabela 3.10 – Caracterização dos lixiviados das cinzas de biomassa e frações mais representativas, relativamente a um conjunto de parâmetros não metálicos (n = 2 replicados ± DP; mg/kg bs excepto pH que se encontra expresso na escala Sorensen; n.a.: não aplicável)

	pH	Fenóis	F ⁻	COD	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SDT
CF Brutas	12,3 (<0,1)	< 0,500 (n.a.)	1,50 (±0,12)	48,3 (±5,3)	105 (±15)	17998 (±2508)	26263 (±480)
CF 200-500 µm	13,4 (<0,1)	< 0,501 (n.a.)	55,2(±7,1)	48,7 (±0,6)	90,3 (<0,1)	18487 (±1008)	31311 (±3096)
CF 500-850 µm	13,3 (<0,1)	< 0,500 (n.a.)	1,00 (±0,14)	49,0 (±5,3)	120 (±18)	17027 (±999)	28238 (±3134)
CF 850-2000 µm	13,4 (<0,1)	< 0,504 (n.a.)	1,26 (±0,16)	45,9 (±4,6)	101 (±17)	17865 (±2019)	29189 (±60)
CF 2000-4000 µm	13,3 (<0,1)	< 0,502 (n.a.)	1,00 (<0,01)	41,2 (±2,6)	95,4 (±7,1)	14243 (±1000)	29255 (±91)
CF 4000-10000 µm	13,0 (<0,1)	< 0,504 (n.a.)	6,04 (±1,00)	41,0 (<0,1)	1128 (±180)	6782 (±983)	23301 (±1784)
CF >10000 µm	12,0 (±0,1)	< 0,498 (n.a.)	22,2 (±0,4)	34,8 (±2,1)	3040 (±75)	2828 (±404)	24749 (±2468)
CV							
CV Brutas	12,3 (<0,1)	< 0,501 (n.a.)	6,52 (±0,35)	64,6 (±5,0)	80,2 (<0,1)	10293 (±504)	28658 (±1192)
CV 20-50 µm	12,9 (<0,1)	< 0,501 (n.a.)	4,76 (±0,71)	67,9 (±2,0)	75,1 (±7,1)	11253 (<1)	35385 (±1501)
CV 50-200 µm	12,7 (<0,1)	< 0,501 (n.a.)	7,26 (<0,01)	54,8 (±5,8)	80,1 (<0,1)	8773 (±502)	16689 (±1162)
CV 200-500 µm	12,2 (<0,1)	< 0,502 (n.a.)	< 0,502 (n.a.)	67,0 (±3,9)	201 (±27)	4167 (±514)	8154 (±170)

O parâmetro COD traduz a fracção de carbono orgânico solúvel em água. Reflecte, portanto, o teor de matéria orgânica inqueimada que é lixiviada a partir de uma amostra de cinza. Em termos ambientais, teores elevados de COD poderão contribuir para a acidez da água (Thurman, 1985; Neto, 2006) e conduzir a uma transferência elevada de material orgânico para uma massa de água, com as implicações ambientais desse facto. No entanto, o parâmetro COD pode apresentar outro papel, visto que este afecta a complexação, solubilidade e mobilidade de metais (Perdue *et al.*, 1976; Driscoll *et al.*, 1988; Lapa, 2004; Neto, 2006). Assim, alguns metais poderão associar-se ao carbono orgânico e tornarem-se mais facilmente lixiviáveis.

Tanto nas cinzas de fundo como nas cinzas volantes obtiveram-se concentrações baixas de COD. Nas cinzas brutas as concentrações foram inferiores a 50 mg/ks bs em todas as fracções, verificando-se uma tendência para as concentrações diminuírem com o aumento da granulometria das fracções. Nas cinzas volantes os valores foram ligeiramente superiores, com concentrações ligeiramente inferiores a 70 mg/kg bs em todas as fracções.

Tal como o verificado nos fluoretos e no COD, as concentrações de sulfatos também foram reduzidas em praticamente todas as amostras. A excepção aconteceu nas fracções com maiores dimensões granulométricas, nas cinzas de fundo. A fracção 4000-10000 μm apresentou uma concentração cerca de dez vezes superior às outras fracções, enquanto a fracção >10000 μm apresentou uma concentração cerca de trinta vezes superior às outras fracções das cinzas de fundo. Os resultados demonstraram que as cinzas de fundo continham concentrações de sulfatos ligeiramente superiores às das cinzas volantes e que em ambas as cinzas a concentração de sulfatos tendia a aumentar com o aumento da dimensão das partículas.

Em ambas as cinzas, as fracções relativas às partículas com menor dimensão foram as que apresentaram as maiores concentrações de cloretos (18487 mg/kg bs nas cinzas de fundo e 11253 mg/kg bs nas cinzas volantes). Assim, de um modo geral, as cinzas de fundo apresentaram concentrações de cloretos superiores às concentrações observadas nas cinzas volantes. Em ambos os casos, as concentrações de cloretos diminuíram com o aumento da dimensão das partículas.

As maiores concentrações de SDT foram encontradas nas fracções relativas à menor dimensão das partículas (31311 mg/kg bs na fracção CF 200-500 μm e 35385 mg/kg bs na fracção CV 20-50 μm). Verificou-se que com o aumento da dimensão da partícula as concentrações de SDT diminuíram.

3.1.6 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados

Os resultados relativos à caracterização ecotoxicológica dos lixiviados das cinzas de fundo e volantes encontram-se apresentados na Tabela 3.11.

Relativamente aos organismos marinhos ensaiados (*V. fischeri*, *P. tricornutum* e *A. franciscana*), a bactéria *V. fischeri* foi aquela que apresentou a maior sensibilidade à exposição aos lixiviados. Isso verificou-se tanto nas cinzas de fundo, como nas cinzas volantes, com valores de CE_{50} 30min inferiores a 1% em praticamente todas as fracções de ambas as cinzas. A excepção surgiu na fracção $>10000 \mu\text{m}$ das cinzas de fundo, onde não foi detectada ecotoxicidade.

Já a microalga marinha *P. tricornutum*, apesar de ter apresentado uma menor sensibilidade que a bactéria *V. fischeri*, relativamente às fracções de menor dimensão das cinzas de fundo apresentou valores de CE_{50} 72h perto dos 12%, o que indica a presença de alguma ecotoxicidade. Já nas fracções de maior dimensão de partículas verificou-se uma redução da ecotoxicidade. Verificou-se uma tendência para a redução da ecotoxicidade com o aumento da dimensão das partículas das cinzas de fundo e volantes.

Por fim, o microcrustáceo *A. franciscana* foi o organismo marinho menos sensível à exposição aos lixiviados das cinzas. Em praticamente todas as fracções, tanto nas cinzas de fundo como nas cinzas volantes, verificou-se níveis muito reduzidos de ecotoxicidade. A fracção que obteve o menor CE_{50} 48h foi a fracção das cinzas de fundo relativa ao intervalo 850-2000 μm , com um valor de 63,5%. Todas as outras fracções apresentaram uma CE_{50} 48h mais elevada, indicando reduzida ecotoxicidade.

Analisando os resultados obtidos para os organismos dulciaquícolos, os organismos *S. capricornutum* e *D. magna* apresentaram-se muito sensíveis à exposição aos lixiviados.

Nas cinzas de fundo, ambos os organismos apresentaram concentrações efectivas (CE_{20} 72h, no caso da microalga, e CE_{50} 24h, no caso do microcrustáceo) semelhantes, na ordem dos 5-6%, embora tenham existido algumas excepções. A mais evidente observou-se na fracção $>10000 \mu\text{m}$, onde ambos os organismos obtiveram concentrações efectivas acima da maior concentração quantificável. Isso indicou que, apesar dos lixiviados das cinzas de fundo apresentarem níveis de ecotoxicidade elevados, a fracção $>10000 \mu\text{m}$ demonstrou não possuir qualquer ecotoxicidade.

Já nas cinzas volantes, apesar de ambos os organismos terem mostrado uma grande sensibilidade à exposição aos lixiviados, essa sensibilidade foi mais evidente para a microalga *S. capricornutum*. A microalga obteve concentrações efectivas inferiores a 2,5%, enquanto na *D. magna* se atingiu um valor máximo de 13,5%. De qualquer forma, as cinzas volantes demonstraram ser muito ecotóxicas, relativamente a estes dois organismos.

Tabela 3.11 – Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados das cinzas de fundo e volantes (n = 2 replicados ± DP; resultados expressos em % de lixiviados; n.a.: não aplicável)

	<i>V. fischeri</i> [CE ₅₀ 30min]	<i>P. tricorutum</i> [CE ₅₀ 72h]	<i>A. franciscana</i> [CE ₅₀ 24h]	<i>S. capricornutum</i> [CE ₂₀ 72h]	<i>D. magna</i> [CE ₅₀ 48h]
CF Brutas	< 1,00 (n.a.)	34,4 (±4,0)	81,2 (±2,9)	5,49 (±0,01)	8,54 (±1,61)
CF 200-500 µm	< 1,00 (n.a.)	18,7 (±1,6)	70,1 (±3,8)	6,97 (±1,25)	5,55 (±1,03)
CF 500-850 µm	< 1,00 (n.a.)	12,3 (±1,9)	67,1 (±5,8)	18,1 (±2,6)	5,79 (±1,09)
CF 850-2000 µm	< 1,00 (n.a.)	40,1 (±6,7)	63,5 (±3,6)	5,23 (±0,50)	6,38 (±1,05)
CF 2000-4000 µm	< 1,00 (n.a.)	26,1 (±3,2)	78,5 (±2,5)	5,38 (±0,87)	8,39 (±0,69)
CF 4000-10000 µm	2,09 (±0,1)	45,6 (±1,9)	83,4 (±3,6)	12,9 (±1,2)	19,0 (±1,4)
CF >10000 µm	> 99,0 (n.a.)	> 80,0 (n.a.)	> 90,0 (n.a.)	> 80,0 (n.a.)	> 95,0 (n.a.)
CV Brutas	< 1,00 (n.a.)	25,4 (±1,9)	> 90,0 (n.a.)	2,38 (±0,21)	11,6 (±1,5)
CV 20-50 µm	< 1,00 (n.a.)	30,3 (±1,3)	86,3 (±1,1)	2,42 (±0,35)	6,80 (±0,55)
CV 50-200 µm	< 1,00 (n.a.)	61,7 (±1,9)	84,5 (±0,7)	1,52 (±0,04)	13,5 (±2,0)
CV 200-500 µm	< 1,00 (n.a.)	43,4 (±3,1)	> 90,0 (n.a.)	1,63 (±0,08)	3,99 (±0,02)

Comparativamente aos organismos marinhos, os organismos dulciaquícolas mostraram ser mais sensíveis à exposição aos lixiviados.

Segundo as empresas que desenvolveram e comercializaram os testes utilizados nestes ensaios (Azur Environmental e Microbiotests Company), todos os organismos estão adaptados a ambientes com um pH entre 6,5 e 8,5. Fora deste intervalo, manifesta-se a actividade do ião H^+ ou do ião OH^- sobre estes organismos, pelo que este parâmetro actua, em termos de ecotoxicidade, como qualquer outro parâmetro físico-químico. Esse pode ser um dos motivos que conduziram a uma maior sensibilidade dos organismos à exposição aos lixiviados das cinzas de fundo e volantes.

3.1.7 Classificação das cinzas de acordo com a proposta de regulamento CEMWE e a Decisão do Conselho 2003/33/CE

A Tabela 3.12 apresenta a classificação de cada fracção das cinzas de fundo e volantes, quer em termos de deposição em aterro (Decisão do Conselho 2003/33/CE), quer em termos de ecotoxicidade (CEMWE), e quais os parâmetros que conduziram a essa classificação.

Atendendo à classificação segundo a deposição em aterro, as fracções de menor dimensão das cinzas de fundo (200-500 μm , 500-850 μm e 850-2000 μm), assim como as cinzas de fundo brutas, foram classificadas como resíduos perigosos, devido à concentração de cloretos nos lixiviados. Também os cloretos, entre outros parâmetros, foram os responsáveis por classificar as restantes fracções das cinzas de fundo (2000-4000 μm , 4000-10000 μm e >10000 μm) e todas as fracções das cinzas volantes como resíduos não perigosos.

Tal como referido acima, outros parâmetros foram também responsáveis por classificar algumas fracções como não perigosas. No entanto, esses parâmetros variaram, conforme a fracção e a cinza analisada.

Desses parâmetros, os SDT foram aqueles que se destacaram pois conduziram à classificação de todas as fracções das cinzas volantes e de fundo como resíduos não perigosos.

Relativamente à análise dos parâmetros químicos comparativamente ao CEMWE (ADEME, 1998), todos os parâmetros apresentaram concentrações abaixo dos valores-limite indicados no regulamento francês (Tabela 2.6). Nesse sentido e tendo em conta apenas a caracterização química dos lixiviados das cinzas de fundo e volantes, estas cinzas não poderiam ser classificadas como ecotóxicas.

Tabela 3.12 – Classificação das cinzas de fundo e volantes de acordo com a Decisão do Conselho 2003/33/CE e com o regulamento francês CEMWE (ADEME, 1998)

Amostras	Decisão do Conselho 2003/33/CE		CEMWE (ADEME, 1998)	
	Classificação	Identificação do parâmetro que classifica o material	Classificação	Parâmetro
CF Brutas	Perigoso	Cl ⁻	Ecotóxico	<i>V. fischeri</i> , <i>D. magna</i>
CF 200-500 µm	Perigoso	Cl ⁻	Ecotóxico	<i>V. fischeri</i> , <i>D. magna</i>
CF 500-850 µm	Perigoso	Cl ⁻	Ecotóxico	<i>V. fischeri</i> , <i>D. magna</i>
CF 850-2000 µm	Perigoso	Cl ⁻	Ecotóxico	<i>V. fischeri</i> , <i>D. magna</i>
CF 2000-4000 µm	Não Perigoso	Cl ⁻ , SDT, Mo, Hg, Cd, Ni, Pb	Ecotóxico	<i>V. fischeri</i> , <i>D. magna</i>
CF 4000-10000 µm	Não Perigoso	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , SDT, Mo, Hg, Cd, Ni, Pb	Ecotóxico	<i>V. fischeri</i>
CF >10000 µm	Não Perigoso	Cl ⁻ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻ , SDT, Mo, Hg, Cd, Ni, Pb	Sem evidências de ecotoxicidade	n.a.
CV Brutas	Não Perigoso	Cl ⁻ , SDT, Ba, Mo, Hg, Cd, Ni, Pb	Ecotóxico	<i>V. fischeri</i>
CV 20-50 µm	Não Perigoso	Cl ⁻ , SDT, Ba, Mo, Hg, Cd, Ni, Pb	Ecotóxico	<i>V. fischeri</i> , <i>D. magna</i>
CV 50-200 µm	Não Perigoso	Cl ⁻ , SDT, Mo, Hg, Cd, Ni, Pb	Ecotóxico	<i>V. fischeri</i>
CV 200-500 µm	Não Perigoso	Cl ⁻ , SDT, Mo, Hg, Cd, Ni, Pb	Ecotóxico	<i>V. fischeri</i> , <i>D. magna</i>

Relativamente aos resultados dos ensaios ecotoxicológicos, alguns organismos foram sensíveis à exposição aos lixiviados de ambas as cinzas, originando concentrações efectivas mais baixas do que as estipuladas no CEMWE (ADEME, 1998) (Tabela 2.7). Como tal, praticamente todas as fracções de ambas as cinzas foram classificadas como ecotóxicas. Apenas na fracção das cinzas de fundo >10000 µm não foi encontrada qualquer evidência de ecotoxicidade.

Assim, todas as fracções das cinzas de fundo e volantes (há excepção da fracção das cinzas de fundo >10000 µm) revelaram ecotoxicidade, pelo que se concluiu que essas fracções eram ecotóxicas.

Como referido anteriormente, a bactéria *V. fischeri* foi o organismo que apresentou mais evidências de sensibilidade quando exposta aos lixiviados de ambas as cinzas. Como descrito na Tabela 3.11, este organismo foi responsável por classificar todas as fracções das cinzas de fundo e volantes (à excepção da fracção CF >10000 µm) como ecotóxicas.

Também o microcrustáceo *D. magna* evidenciou uma grande sensibilidade aos lixiviados de muitas fracções das cinzas de fundo e volantes sendo, igualmente responsável, por classificar algumas dessas fracções como ecotóxicas.

3.2 Caracterização dos betões

3.2.1 Caracterização granulométrica dos agregados naturais

Como referido anteriormente, para a preparação de betão é necessária a utilização de agregados finos e grosseiros.

Considerando que no presente trabalho se pretendia substituir parcialmente os agregados naturais por cinzas de fundo, foi necessário realizar-se a sua caracterização granulométrica. Só assim se podiam comparar as distribuições granulométricas das cinzas de fundo e dos agregados naturais e assim saber que fracções das cinzas de fundo eram granulometricamente semelhantes à areia e que fracções das cinzas de fundo eram granulometricamente semelhantes à brita.

As Figuras 3.5 e 3.6 representam a distribuição granulométrica dos agregados finos e grosseiros naturais.

Nos agregados grosseiros naturais verificou-se que praticamente toda a massa (83,8%) estava contida na fracção 4000-10000 µm. A fracção >10000 µm continha apenas uma percentagem mássica de 15,2%. Todas as outras fracções ficaram com percentagens abaixo de 1%. Nas cinzas de fundo, 19,3% da sua massa era composta por partículas com granulometria superior

a 4000 μm (10,8 % na fracção 4000-10000 μm e 8,5% na fracção >10000 μm), pelo que a substituição de agregados grosseiros naturais por cinzas de fundo foi reduzida.

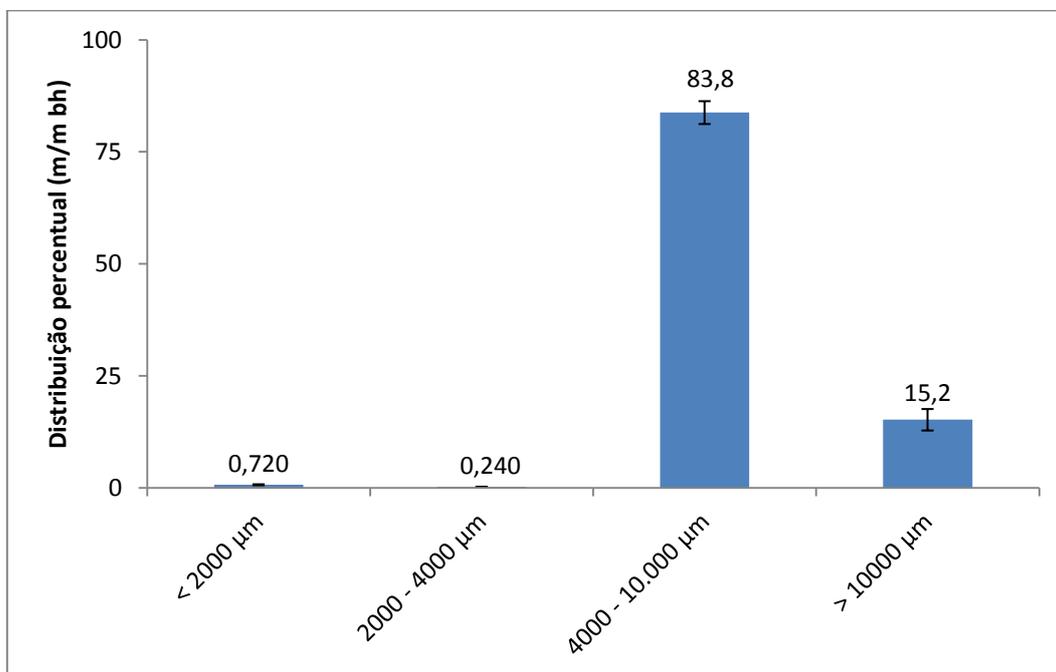


Figura 3.5 – Distribuição granulométrica dos agregados grosseiros naturais (brita calcária n° 1)

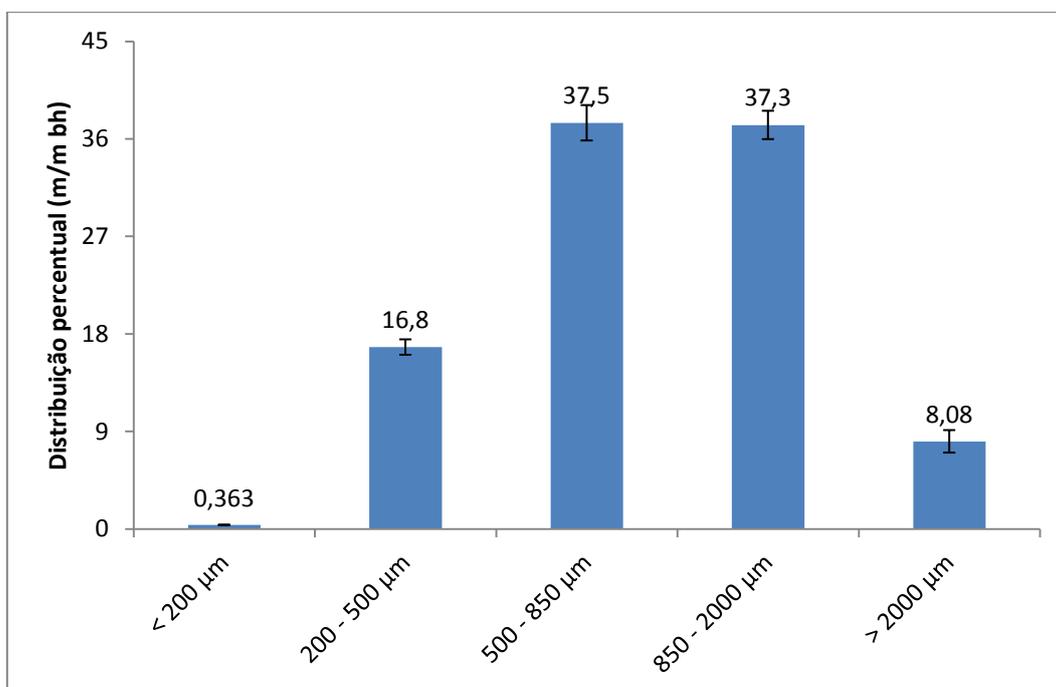


Figura 3.6 – Distribuição granulométrica dos agregados finos naturais (areia do rio)

Em relação aos agregados finos naturais, encontrou-se uma maior diversidade mássica entre fracções. As fracções mais significativas foram a de 500-850 μm e a de 850-2000 μm , com percentagens mássicas de 37,5% e 37,3%, respectivamente. Como referido no capítulo 3.1.1 também nas cinzas de fundo foram estas as fracções mais significativas, com percentagens semelhantes às verificadas nos agregados finos naturais.

As fracções 200-500 μm e >2000 μm apresentaram percentagens mássicas significativas, com valores de 16,8% e 8,08% respectivamente. Também estas fracções obtiveram valores semelhantes às cinzas de fundo.

Verificou-se assim que a distribuição granulométrica dos agregados finos naturais era muito semelhante à distribuição granulométrica das fracções entre 200 μm e 4000 μm das cinzas de fundo (Figura 3.1). Já a distribuição granulométrica dos agregados grosseiros naturais era muito semelhante à distribuição granulométrica das fracções superiores a 4000 μm das cinzas de fundo (Figura 3.1). Assim, os agregados finos naturais podiam ser substituídos pelas fracções entre 200 μm e >2000 μm das cinzas de fundo e os agregados grosseiros naturais podiam ser substituídos pelas fracções superiores a 4000 μm das cinzas de fundo. Desta forma, ambos os agregados naturais (finos e grosseiros) poderiam ser substituídos, ao mesmo tempo, apenas em partes diferentes.

Como já referido anteriormente, na caracterização granulométrica das cinzas de fundo as fracções inferiores a 200 μm foram consideradas não significativas e, como tal, não foram caracterizadas química e ecotoxicologicamente. Também na distribuição granulométrica dos agregados naturais essas fracções foram praticamente inexistentes. Decidiu-se assim que, aquando a substituição de cinzas de fundo por agregados naturais, apenas se iriam utilizar as fracções das cinzas de fundo com granulometria acima de 200 μm .

Tendo em conta a Figura 3.1, verifica-se que 80,7% (m/m bh) das cinzas de fundo são constituídas por partículas inferiores a 4000 μm (ou seja, com características semelhantes aos agregados finos naturais) e apenas 19,3% das cinzas de fundo são constituídas por partículas superiores a 4000 μm (ou seja, com características semelhantes aos agregados grosseiros naturais). No entanto, como as fracções inferiores a 200 μm (que equivalem a 2,48% (m/m bh) da massa total das cinzas de fundo) foram retiradas das cinzas de fundo, a percentagem de cinzas de fundo constituídas por partículas inferiores a 4000 μm (ou seja, de 200 μm a 4000 μm), passou de 80,7% (m/m bh) para 78,3% (m/m bh), tendo em conta a massa total das cinzas de fundo (ou seja, de <20 μm a >10000 μm). Mas como a massa total das cinzas passou a contabilizar apenas as partículas superiores a 200 μm (ou seja, de 200 μm a >10000 μm), em vez das fracções quantificadas inicialmente (de <20 μm a >10000 μm), as percentagens de cada fracção foram alteradas tendo em conta a equação 3.1.

$$\% \text{ final da fracção (m/m bh)} = \frac{\% \text{ inicial da fracção (m/m bh)} \times 100\%}{97,5\%} \quad (3.1)$$

Nesta equação, 100% corresponde à percentagem inicial da massa total das cinzas de fundo (entre <20 µm e >10000 µm) e 97,5% corresponde à percentagem inicial da massa de cinzas de 200 µm a >10000 µm, ou seja todas as fracções excluindo as fracções inferiores a 200 µm.

Assim, a percentagem de cinzas de fundo constituídas por partículas inferiores a 4000 µm (ou seja, de 200 µm a 4000 µm), passou de 78,3% (m/m bh) para 80,3% (m/m bh) e a percentagem, de cinzas de fundo constituídas por partículas superiores a 4000 µm (ou seja, de 4000 µm a >10000 µm), passou de 19,3% (m/m bh) para 19,7% (m/m bh), mais uma vez, tendo em consideração as fracções das cinzas de fundo superiores a 200 µm como massa total.

Definiu-se então que, quando se promovesse a substituição de agregados finos e grosseiros naturais por cinzas de fundo, 80,3% das cinzas de fundo substituiriam agregados finos naturais e 19,7% substituiriam agregados grosseiros naturais.

3.2.2 Formulações dos betões

Como referido na Tabela 2.9, foram elaboradas treze formulações diferentes, com diferentes percentagens de substituição de cimento por cinzas volantes e areia e brita calcária por cinzas de fundo, utilizando-se uma razão a/c de 0,45 (Tabela 2.8). A Tabela 3.13 apresenta a percentagem de cada componente utilizado nas diferentes formulações de betões que foram preparadas e ensaiadas na presente dissertação.

Tabela 3.13 – Composição das formulações dos betões (% m/m bh)

Código da Formulação	Ligantes		Agregados			Água	Total
	Cinzas Volantes	Cimento	Cinzas de Fundo	Areia	Brita		
F1 (ref.)	0,0	26,9	0,0	21,7	39,3	12,1	100,0
F2	2,7	24,2	0,0	21,7	39,3	12,1	100,0
F3	2,7	24,2	5,4	17,4	38,2	12,1	100,0
F4	2,7	24,2	10,9	13,0	37,1	12,1	100,0
F5	2,7	24,2	21,7	4,3	35,0	12,1	100,0

Tabela 3.13 (continuação)

Código da Formulação	Ligantes		Agregados			Água	Total
	Cinzas Volantes	Cimento	Cinzas de Fundo	Areia	Brita		
F6	5,4	21,5	0,0	21,7	39,3	12,1	100,0
F7	5,4	21,5	5,4	17,4	38,2	12,1	100,0
F8	5,4	21,5	10,9	13,0	37,1	12,1	100,0
F9	5,4	21,5	21,7	4,3	35,0	12,1	100,0
F10	8,1	18,8	0,0	21,7	39,3	12,1	100,0
F11	8,1	18,8	5,4	17,4	38,2	12,1	100,0
F12	8,1	18,8	10,9	13,0	37,1	12,1	100,0
F13	8,1	18,8	21,7	4,3	35,0	12,1	100,0

3.2.3 Caracterização física dos diferentes betões

Após a maturação das diferentes formulações de betões, estes foram caracterizados relativamente a duas características físicas: massa específica e resistência mecânica à compressão. Assim, aos 28, 60 e 90 dias de maturação, foi calculada a massa específica dos monólitos que seriam posteriormente sujeitos aos ensaios de compressão.

Os resultados da massa específica e resistência mecânica dos betões encontram-se descritos neste capítulo.

3.2.3.1 Avaliação da massa específica

A primeira caracterização realizada aos betões foi o cálculo da sua massa específica, através da massa, altura e diâmetro de cada monólito.

A Figura 3.7 apresenta os resultados da massa específica dos diversos betões.

De uma forma geral, verificou-se que as massas específicas dos monólitos eram muito semelhantes com valores entre os 2137 e os 2254 kg/m³. Não foram observadas diferenças significativas entre as diferentes formulações, concluindo-se que não existiu nenhuma relação entre as diferentes percentagens de substituição e a massa específica dos betões. No entanto, o betão de referência, F1, ao fim dos 90 de dias de maturação, foi o betão que apresentou a massa específica mais elevada de todas as formulações propostas. Ainda assim, a diferença entre a massa específica do betão de referência e a dos restantes betões foi reduzida.

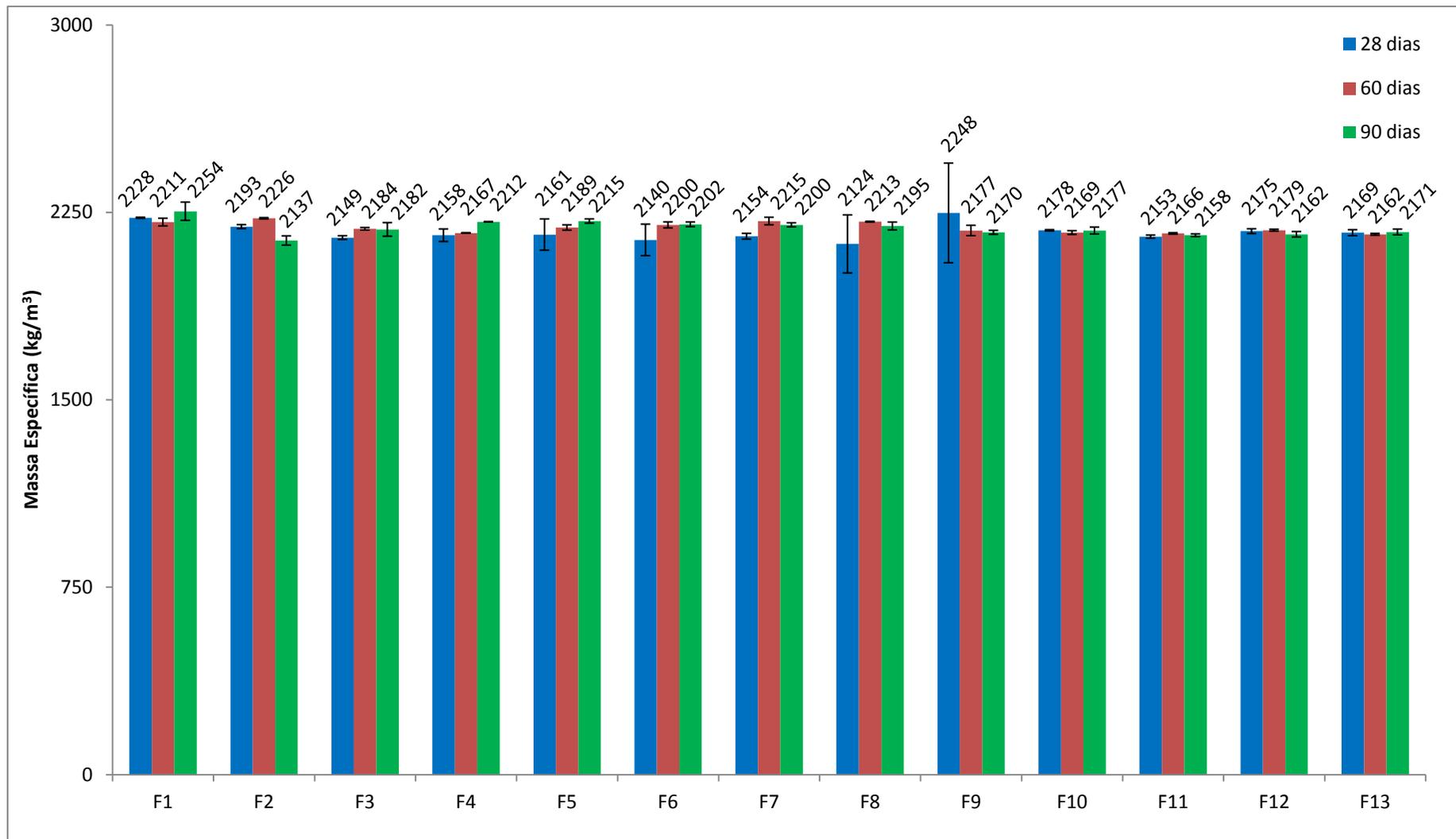


Figura 3.7 – Massa específica das formulações dos betões após 28, 60 e 90 dias de maturação

Segundo Lamond e Pielert (2006) um betão classificado como normal apresenta uma massa específica entre 2320 e 2480 kg/m³ e os betões leves apresentam uma massa específica de 1840 kg/m³. Assim, concluiu-se que os betões desenvolvidos apresentaram massas específicas próximas do limite inferior do betão normal.

3.2.3.2 Avaliação da resistência mecânica

A Figura 3.8 apresenta os resultados das tensões de rotura obtidas para cada uma das formulações de betão, após 28, 60 e 90 dias de maturação.

É visível uma diferença significativa entre as tensões de rotura dos betões nos diferentes períodos de maturação. Observou-se uma tendência de aumento das tensões de rotura com o aumento do tempo de maturação.

Tendo em conta a informação da Tabela 2.9 e considerando os três tipos de substituição de cimento por cinzas volantes (10, 20 e 30%) como grupos distintos, obtém-se um primeiro grupo com as formulações F2, F3, F4 e F5 (10% de substituição), um segundo grupo com as formulações F6, F7, F8 e F9 (20% de substituição) e, finalmente, um terceiro grupo com as formulações F10, F11, F12 e F13 (30% de substituição). Tendo em consideração cada um desses grupos, as formulações que apresentaram as maiores tensões de rotura foram aquelas que tiveram uma percentagem de substituição de agregados naturais por cinzas de fundo de 40% (formulações F4, F8 e F12). Isto verificou-se em todos os grupos referidos acima. No primeiro grupo (F4), esse valor foi até superior ao quantificado no betão de referência (F1).

Conclui-se assim que, entre os três tipos de substituição de agregados naturais por cinzas de fundo, a substituição de 40% seria a mais indicada.

Relativamente à substituição de cimento por cinzas volantes, verificou-se que ao aumentar-se a percentagem de substituição, a tensão de rotura apresentou uma tendência de diminuição. No entanto, no primeiro grupo, com apenas 10% de cimento a ser substituído por cinzas volantes, os resultados foram superiores aos verificados no betão de referência. Concluiu-se assim que a substituição de 10% de cimento por cinzas volantes seria, não só benéfica em termos económicos e ambientais, mais também em termos mecânicos.

De referir também que, apesar de, como referido no capítulo 2.2.2 o catálogo das características do cimento utilizado (Secil, 2004) indicar que o cimento era caracterizado por uma elevada resistência mecânica, após 28 dias de maturação, ($\geq 32,5$ e ≤ 52 MPa), na realidade, esses resultados apenas foram atingidos ao fim dos 90 dias de maturação e, ainda assim, das treze formulações elaboradas, apenas três obtiveram estes resultados: F2, F3 e F4. Em todas essas fracções substituiu-se 10% de cimento por cinzas volantes.

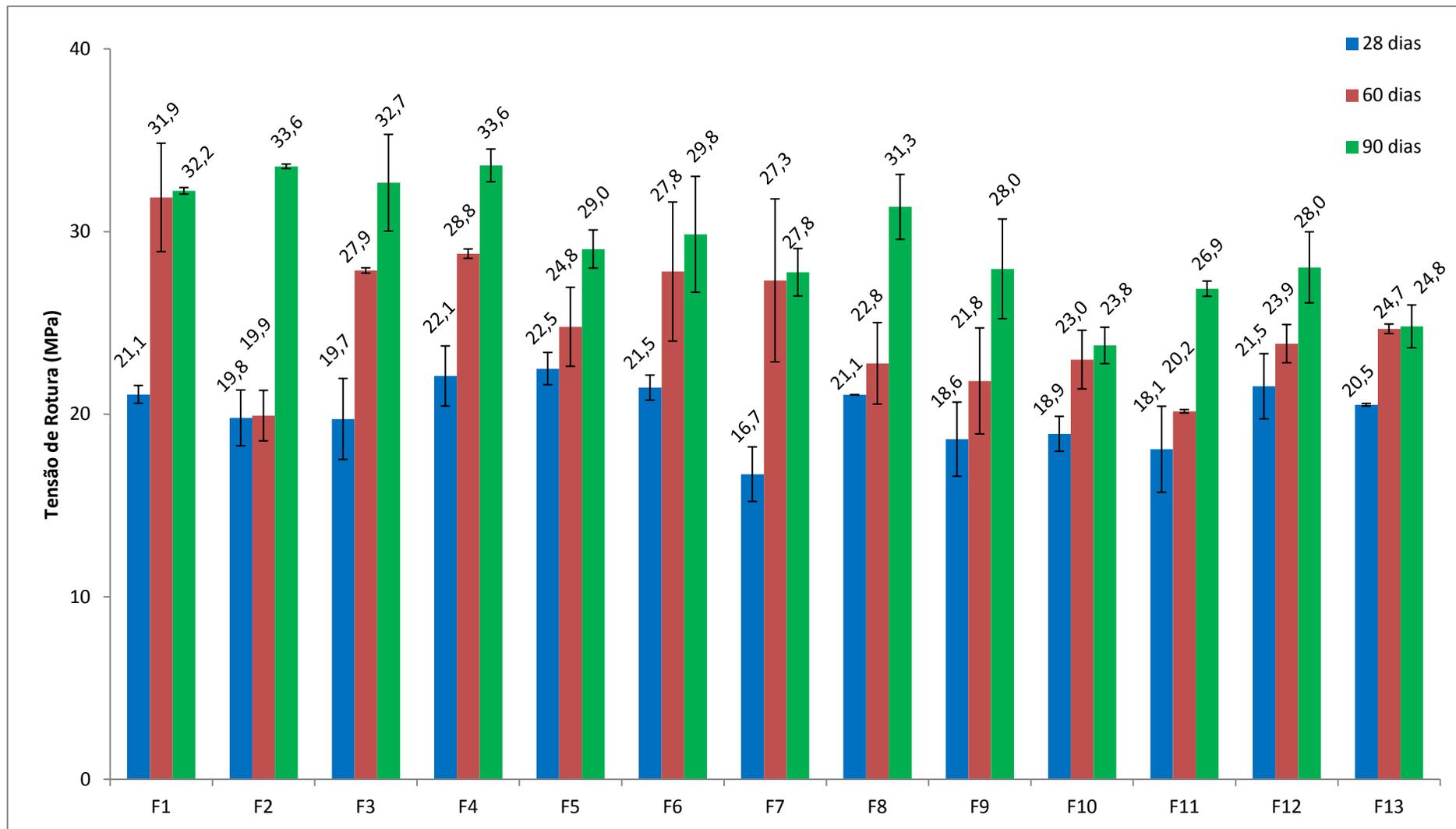


Figura 3.8 – Resistência à compressão das formulações de betão após 28, 60 e 90 dias de maturação

A formulação de referência que, aos 28 dias de maturação deveria ter uma resistência mecânica mínima de 32,5 MPa, apenas atingiu um valor de 21,1 MPa. Só aos 90 dias de maturação se atingiu uma resistência de 32,2 MPa, o que, ainda assim, foi ligeiramente inferior ao referido no catálogo das características do cimento. Este valor, relativamente reduzido, pode estar relacionado com a razão a/c relativamente elevada aplicada (0,45) e/ou com a quantidade e a qualidade mecânica dos agregados naturais que foram utilizados.

Comparando os resultados obtidos com os de outros autores, verificou-se que as tensões de rotura obtidas nas formulações preparadas na presente dissertação foram inferiores ao esperado.

Bouzoubaâ *et al.* (2001) obtiveram resistências mais altas do que as que foram obtidas nesta dissertação. O autor utilizou cimento Portland do tipo III, com uma razão a/c de 0,42, tendo obtido tensões de rotura de 50,4 MPa após 90 dias de maturação.

Rajamma *et al.* (2009) utilizaram o mesmo tipo de cinzas volantes utilizadas neste trabalho, apesar de ter utilizado um cimento diferente (Portland, tipo I (42,5R)). Aplicando uma razão a/c de 0,55 e com 10% de substituição de cimento por cinzas volantes, Rajamma *et al.* (2009) obtiveram tensões de rotura de 35,8 MPa, aos 28 dias de maturação, valor inferior ao expectável para o tipo de cimento utilizado. Nos seus estudos verificaram que o aumento das percentagens de substituição conduziu a uma diminuição da resistência mecânica dos betões.

Sata *et al.* (2012) obtiveram resistências de 53,5 MPa, ao fim de 90 dias de maturação, ao substituir 20% de cimento Portland do tipo I, por cinzas de cascas de arroz, tendo utilizado uma razão a/c de 0,50.

As diferenças entre as resistências obtidas nesta dissertação e as resistências obtidas pelos autores acima referidos podem ter ocorrido por diversos factores. Os mais óbvios são os diferentes tipos de cimento utilizados. No entanto, outros factores, como as condições de maturação (temperatura, exposição ao ar, submersão dos monólitos, etc), a quantidade e a qualidade mecânica dos agregados naturais utilizados, poderão ter influenciado a resistência mecânica dos betões produzidos na presente dissertação.

As diferenças indicadas acima entre os resultados obtidos na presente dissertação e os dados existentes na bibliografia poderiam sugerir que o problema também poderia estar associado com os diferentes tipos de cinzas utilizadas nos diferentes estudos. Contudo, este pressuposto deixa de fazer sentido quando se analisa os resultados das tensões de rotura obtidas no betão de referência, as quais não atingiram também os valores esperados relativamente ao cimento que foi utilizado neste trabalho.

Deduz-se que os valores de resistência à compressão deverão estar relacionados com a razão a/c e/ou com a quantidade e a resistência mecânica dos agregados naturais utilizados na presente dissertação. Possivelmente, com uma razão a/c menor, com a utilização de outra

distribuição mássica dos agregados finos e grosseiros e com a utilização de agregados grosseiros naturais com maior resistência mecânica poder-se-ia obter tensões de rotura mais elevadas.

Também a utilização de outro cimento (tipo I) poderia aumentar a resistência dos betões. No entanto, o âmbito deste trabalho não era o de se obter um cimento com uma elevada resistência mecânica, mas sim um betão com uma resistência mecânica normal e que se adaptasse bem aos ataques químicos característicos do mar. Segundo Nawy (2008), um betão com uma “resistência normal” apresenta uma tensão de rotura entre 20 e 40 MPa, pelo que, utilizando o critério deste autor, aquele objectivo do presente trabalho foi atingido.

Como referido anteriormente, de todas as formulações elaboradas, foram seleccionadas, para os estudos subsequentes, duas formulações, para além da formulação de referência, de acordo com os dois critérios seguintes: a) a formulação que apresentasse a tensão de rotura mais elevada e b) a formulação que apresentasse a melhor relação percentagem de substituição/tensão de rotura.

Tendo em conta estes critérios, a primeira formulação seleccionada foi a F4, ou seja, com 10% de substituição de cimento por cinzas volantes e 40% de substituição de agregados naturais por cinzas de fundo. Esta formulação foi a que apresentou a tensão de rotura mais elevada, com um valor de 33,6 MPa, tendo sido superior à tensão de rotura do betão de referência.

Tendo em conta o critério percentagem de substituição/tensão de rotura, decidiu-se seleccionar a formulação que, de entre os betões com 30% de substituição de cimento por cinzas volantes, apresentasse a tensão de rotura mais elevada. Assim, a formulação escolhida foi a F12. Nesta formulação substituiu-se 30% de cimento por cinzas volantes e 40% de agregados naturais por cinzas de fundo, tendo-se obtido uma tensão de rotura de 28,0 MPa.

Em suma, as formulações escolhidas para serem submetidas a um ensaio de lixiviação e posterior caracterização química e ecotoxicológica dos lixiviados foram as formulações F1 (referência), F4 e F12.

3.2.4 Caracterização físico-química dos betões seleccionados

Estando concluída a avaliação da resistência mecânica dos betões elaborados, e seleccionados aqueles com melhores características, procedeu-se à sua lixiviação em água dulciaquímica sintética e em água marinha sintética, para posterior caracterização química e ecotoxicológica dos lixiviados.

Foi previamente efectuada uma avaliação da massa específica e dos teores de humidade dos monólitos que foram submetidos a lixiviação.

Neste capítulo apresentam-se os resultados da massa específica e dos teores de humidade dos monólitos seleccionados, assim como a caracterização dos parâmetros metálicos e não metálicos presentes nos lixiviados dos betões seleccionados.

3.2.4.1 Avaliação da massa específica

Na Figura 3.9 apresentam-se os resultados das massas específicas dos betões seleccionados para a lixiviação com água dulciaquícola sintética e com água marinha sintética. Os betões apresentaram massas específicas muito semelhantes entre si.

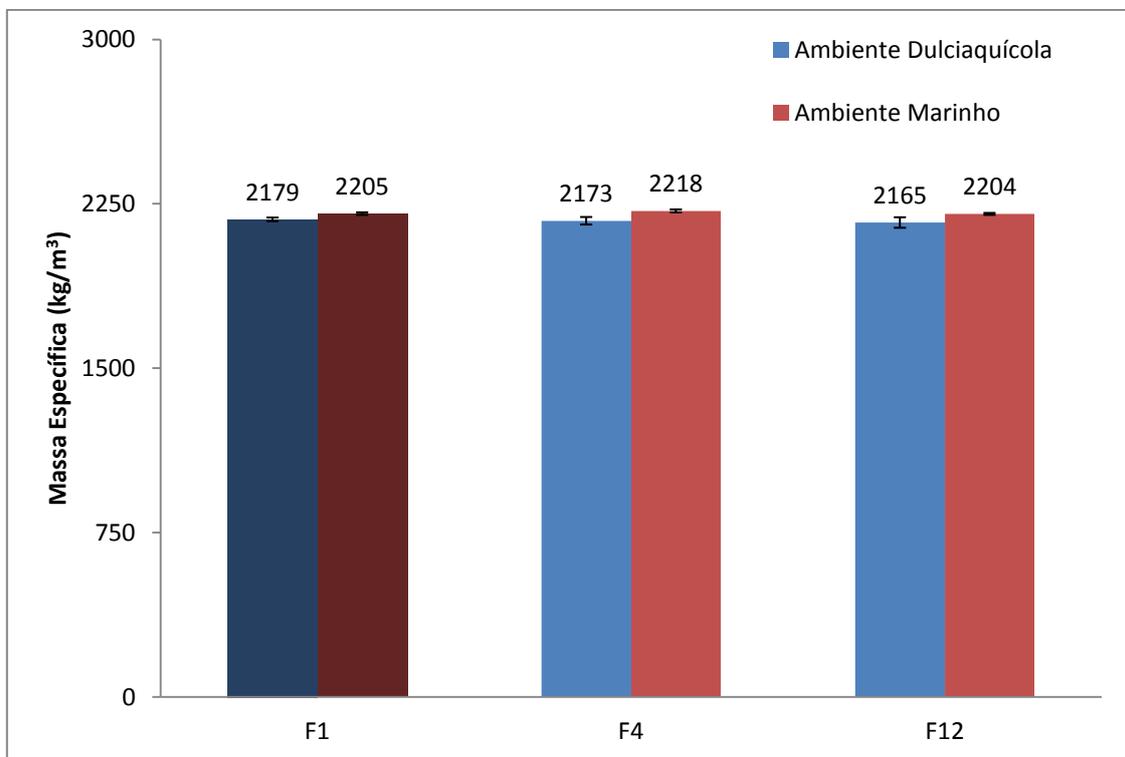


Figura 3.9 – Massa específica dos betões seleccionados para lixiviação

As massas específicas dos monólitos utilizados na lixiviação foram semelhantes às massas específicas dos monólitos utilizados nos ensaios de tensão de rotura, após 90 dias de maturação. Apenas os monólitos F1 utilizados para lixiviação apresentaram massas específicas ligeiramente inferiores aos monólitos utilizados na compressão.

Ainda assim, verificou-se uma ligeira diferença de massas específicas entre monólitos com a mesma formulação. Os monólitos utilizados para a lixiviação com água marinha sintética tiveram todas as massas específicas superiores aos monólitos utilizados para a lixiviação com água dulciaquícola sintética.

A diferença de resultados entre os diversos monólitos pode estar relacionada com dois factores. O primeiro factor reside no facto dos monólitos utilizados na compressão terem sido submetidos a rectificação, ao contrário dos monólitos utilizados para lixiviação. A rectificação dos monólitos permitiu medir a sua altura com mais rigor. O segundo facto está relacionado com a natural heterogeneidade de cada monólito.

3.2.4.2 Teores de humidade

Na tabela 3.14 apresentam-se os teores de humidade nas formulações seleccionadas.

Tabela 3.14 – Teores de humidade nas formulações seleccionadas (n = 2 replicados \pm Desvio Padrão - DP; % m/m bh)

	F1	F4	F12
Teor de humidade	9,42 ($\pm 0,16$)	9,72 ($\pm 0,10$)	9,60 ($\pm 0,19$)

Todas as formulações apresentaram teores de humidade semelhantes, ligeiramente inferiores a 10% m/m bh Tendo em conta que se utilizou 12,1% m/m bh de água em todas as formulações elaboradas, os resultados obtidos sugerem que a água não quantificada na humidade é a que se encontra na estrutura do cimento que, a 103 ± 2 °C, não evapora.

3.2.4.3 Caracterização química dos lixiviados relativamente a um conjunto de parâmetros não metálicos

Na Tabela 3.15 apresentam-se os resultados da caracterização dos lixiviados dos betões seleccionados, relativamente aos parâmetros não metálicos. De referir que os resultados apresentados reflectem a emissão a partir dos betões, dado que foi deduzida a concentração de cada parâmetro existente no agente lixiviante (água doce sintética e água do mar sintética).

De modo a simplificar a escrita, utilizou-se a designação de “lixiviados dulciaquícolas” para referir os lixiviados provenientes do ensaio de lixiviação que simulou o ambiente dulciaquícola e “lixiviados marinhos” para referir os lixiviados provenientes do ensaio de lixiviação que simulou o ambiente marinho.

De acordo com os dados indicados na Tabela 3.15, verificou-se que o pH dos lixiviados dulciaquícolas foi de cerca de 10, ou seja, ligeiramente superior ao pH das águas naturais que, segundo Tucker e D’Abramo (2008), varia entre 6 e 8.5.

Tabela 3.15 – Caracterização dos lixiviados dos betões seleccionados relativamente a um conjunto de parâmetros não metálicos (n = 2 replicados ± DP; mg/kg bs excepto pH o qual se encontra expresso na escala Sorensen; n.a.: não aplicável)

	F1 Dulciaquícola	F4 Dulciaquícola	F12 Dulciaquícola		F1 Marinho	F4 Marinho	F12 Marinho
pH	10,3 (±0,1)	10,4 (±0,2)	10,1 (±0,1)		8,04 (±0,20)	8,14 (±0,08)	8,02 (±0,04)
Fenóis	< 0,544 (n.a.)	< 0,553 (n.a.)	< 0,553 (n.a.)		< 0,544 (n.a.)	< 0,554 (n.a.)	< 0,553 (n.a.)
F ⁻	< 0,544 (n.a.)	< 0,553 (n.a.)	< 0,553 (n.a.)		< 0,544 (n.a.)	< 0,554 (n.a.)	< 0,553 (n.a.)
COD	< 10,9 (n.a.)	< 11,1 (n.a.)	< 11,1 (n.a.)		< 10,9 (n.a.)	< 11,1 (n.a.)	< 11,1 (n.a.)
SO ₄ ²⁻	49,0 (±5,1)	38,7 (±4,8)	71,9 (±9,1)		36,1 (±2,5)	51,1 (±5,3)	44,2 (±3,8)
SDT	1175 (±184)	597 (±94)	730 (±82)		1796 (±111)	1033 (±129)	2750 (±349)
Cl ⁻	547 (±54)	438 (< 1)	360 (< 1)		505 (±31)	617 (±36)	612 (±22)

Relativamente ao ambiente marinho, a água do mar é caracterizada por ter um grande poder tampão. Por essa razão, e sabendo que o pH da água do mar é de, aproximadamente, 8,2 (Haye *et al.*, 2011), os resultados obtidos foram muito satisfatórios, pois os lixiviados marinhos, apresentaram um pH muito próximo de 8. Concluiu-se assim, que os betões não influenciaram o pH dos lixiviados marinhos.

Tanto nos lixiviados dulciaquícolas, como nos lixiviados marinhos, os resultados foram semelhantes nos três betões estudados. Isto indica que não houve qualquer relação entre o pH dos lixiviados e as diferentes composições dos betões.

Em todas as formulações e para ambos os agentes de lixiviação, as concentrações dos compostos fenólicos, fluoretos e COD foram inferiores aos limites de quantificação dos métodos utilizados, o que indica uma reduzida concentração destes parâmetros nos lixiviados dos betões.

Os únicos parâmetros não metálicos quantificados nos lixiviados dos betões foram os sulfatos, os SDT e os cloretos, os quais são parâmetros correntemente emitidos a partir de betões. As concentrações destes parâmetros foram muito semelhantes nos lixiviados dulciaquícolas e marinhos.

Tanto nos lixiviados dulciaquícolas, como nos lixiviados marinhos, as concentrações desses parâmetros foram reduzidas. Nos lixiviados dulciaquícolas, o lixiviado da formulação de referência (F1) foi aquele que obteve as concentrações mais elevadas de SDT e cloretos (1175 mg SDT/kg bs e 547 mg Cl⁻/kg bs) o que indica que a presença destes parâmetros não foi induzida pelas cinzas incorporadas nos betões. Relativamente aos sulfatos, a formulação F12 foi aquela que obteve a concentração mais elevada com 71,9 mg/kg bs, um valor ligeiramente superior ao das outras formulações.

Nos lixiviados marinhos, de um modo geral, na formulação de referência as concentrações destes parâmetros foram ligeiramente inferiores às das outras formulações. De qualquer forma os valores foram muito similares entre formulações. As concentrações mais altas de sulfatos e cloretos foram encontradas nos lixiviados da formulação F4, com 51,1 mg SO₄²⁻/kg bs e 617 mg Cl⁻/kg bs. O lixiviado da formulação F12 continha a concentração mais alta de SDT, com 2750 mg/kg bs.

3.2.4.4 Caracterização química dos lixiviados relativamente a um conjunto de metais

A Tabela 3.16 indica as concentrações de todos os metais caracterizados nos lixiviados dos betões. De referir que, para a quantificação destes parâmetros se subtraiu a concentração de cada parâmetro induzida pelos agentes lixiviantes (água dulciaquícola sintética e água marinha

sintética), de forma a quantificar-se, apenas, a concentração de cada parâmetro induzida pelo betão.

Na caracterização química dos metais nos lixiviados dos betões seleccionados, obtiveram-se resultados muito semelhantes aos verificados nos parâmetros não metálicos, quando comparados com os resultados dos lixiviados das cinzas. Ou seja, não foi possível quantificar a concentração da maioria dos metais, por estas se encontrarem abaixo do limite de quantificação. Os metais cuja concentração ficou abaixo dos limites de quantificação foram os seguintes: arsénio, antimónio, selénio, cobre, zinco, bário, mercúrio, cádmio, molibdénio, chumbo, níquel, alumínio, ferro, magnésio e crómio.

Tal como referido acima, concluiu-se que, praticamente todos os metais analisados tiveram as suas concentrações abaixo dos limites de quantificação. Alguns destes metais já se tinham encontrado abaixo do limite de quantificação, aquando a sua caracterização nos lixiviados das cinzas, como o mercúrio, o cádmio ou o cobre.

No entanto, em vários outros metais, que tinham sido quantificados nos lixiviados das cinzas, e até tinham sido responsáveis por classificar algumas fracções das cinzas como não perigosas (bário e molibdénio, por exemplo), as suas concentrações ficaram abaixo do limite de quantificação nos lixiviados dos betões. Assim, concluiu-se que a incorporação das cinzas nos betões não provocou o aumento das concentrações de metais nos lixiviados.

Tal como sucedeu nos lixiviados das cinzas, apesar da concentração de crómio total ter ficado abaixo do limite de quantificação, o crómio hexavalente foi quantificado, tanto nos lixiviados dulciaquícolas como nos lixiviados marinhos dos betões. Apesar de, nos lixiviados das cinzas, as concentrações de Cr VI já terem sido baixas, nos lixiviados dos betões estes valores baixaram num factor de cerca de mil, com valores inferiores a 2 µg/kg bs nos lixiviados dulciaquícolas e inferiores a 1 µg/kg bs nos lixiviados marinhos.

Além do Cr VI, os únicos metais que se encontraram acima do limite de quantificação nos lixiviados dos betões foram o sódio, o potássio e o cálcio. A presença destes metais nos lixiviados dos betões era esperada pois, além de estarem presentes no cimento, foram os metais mais predominantes nos lixiviados das cinzas. Ainda assim, as concentrações destes metais foram muito reduzidas.

Nos lixiviados dulciaquícolas não se verificou uma tendência para o aumento da concentração de metais com o aumento das percentagens de substituição de cinzas de fundo e volantes. Em alguns casos o betão F1 teve concentrações mais baixas do que os betões F4 e F12 (Na e Ca) mas, noutros casos, sucedeu o oposto (K). Para existir uma relação entre a concentração de metais presentes nos lixiviados e a utilização de cinzas nos betões, o betão F12 teria sempre de ter maiores concentrações de metais do que as outras formulações, pois foi o betão que teve as maiores percentagens de substituição. Como isso não se verificou, concluiu-se que as cinzas não tiveram efeito nas concentrações destes metais nos lixiviados dos betões.

Tabela 3.16 – Caracterização dos lixiviados dos betões seleccionados relativamente a um conjunto de metais (n = 2 replicados ± DP; mg/kg bs excepto Sb, Hg, As, Se, Cr VI e Mg cujos valores se encontram expressos em µg/kg bs; n.a.: não aplicável)

	F1 Dulciaquícola	F4 Dulciaquícola	F12 Dulciaquícola	F1 Marinho	F4 Marinho	F12 Marinho
As	< 3,48 (n.a.)	< 3,54 (n.a.)	< 3,54 (n.a.)	< 3,48 (n.a.)	< 3,55 (n.a.)	< 3,54 (n.a.)
Sb	< 3,26 (n.a.)	< 3,32 (n.a.)	< 3,32 (n.a.)	< 3,26 (n.a.)	< 3,33 (n.a.)	< 3,32 (n.a.)
Se	< 9,90 (n.a.)	< 10,1 (n.a.)	< 10,1 (n.a.)	< 9,90 (n.a.)	< 10,1 (n.a.)	< 10,1 (n.a.)
Cu	< 0,446 (n.a.)	< 0,454 (n.a.)	< 0,453 (n.a.)	< 0,446 (n.a.)	< 0,455 (n.a.)	< 0,453 (n.a.)
Zn	< 0,141 (n.a.)	< 0,144 (n.a.)	< 0,144 (n.a.)	< 0,141 (n.a.)	< 0,144 (n.a.)	< 0,144 (n.a.)
Ba	< 1,74 (n.a.)	< 1,77 (n.a.)	< 1,77 (n.a.)	< 1,74 (n.a.)	< 1,77 (n.a.)	< 1,77 (n.a.)
Hg	< 13,1 (n.a.)	< 13,3 (n.a.)	< 13,3 (n.a.)	< 13,1 (n.a.)	< 13,3 (n.a.)	< 13,3 (n.a.)
Cd	< 0,348 (n.a.)	< 0,354 (n.a.)	< 0,354 (n.a.)	< 0,348 (n.a.)	< 0,355 (n.a.)	< 0,354 (n.a.)
Mo	< 1,07 (n.a.)	< 1,08 (n.a.)	< 1,08 (n.a.)	< 1,07 (n.a.)	< 1,09 (n.a.)	< 1,08 (n.a.)
Pb	< 1,09 (n.a.)	< 1,11 (n.a.)	< 1,11 (n.a.)	< 1,09 (n.a.)	< 1,11 (n.a.)	< 1,11 (n.a.)
Ni	< 0,686 (n.a.)	< 0,697 (n.a.)	< 0,697 (n.a.)	< 0,686 (n.a.)	< 0,698 (n.a.)	< 0,696 (n.a.)
Cr	< 0,544 (n.a.)	< 0,553 (n.a.)	< 0,553 (n.a.)	< 0,544 (n.a.)	< 0,554 (n.a.)	< 0,553 (n.a.)
Cr VI	1,98 (0,11)	1,66 (0,20)	1,69 (0,13)	0,26 (< 0,01)	0,35 (0,01)	7,70 x10 ⁻² (0,07 x10 ⁻²)
Al	< 3,70 (n.a.)	< 3,76 (n.a.)	< 3,76 (n.a.)	< 3,70 (n.a.)	< 3,77 (n.a.)	< 3,76 (n.a.)
Fe	< 0,653 (n.a.)	< 0,664 (n.a.)	< 0,664 (n.a.)	< 0,653 (n.a.)	< 0,665 (n.a.)	< 0,663 (n.a.)
Mg	< 32,6 (n.a.)	< 33,2 (n.a.)	< 33,2 (n.a.)	< 32,6 (n.a.)	< 33,3 (n.a.)	< 33,2 (n.a.)
Na	24,0 (0,2)	10,1 (1,3)	9,80 (0,22)	58,5 (9,3)	24,8 (0,78)	22,5 (0,86)
K	67,0 (0,7)	83,9 (1,3)	97,2 (0,2)	131 (13)	109 (15)	87 (9)
Ca	271 (51)	215 (17)	147 (21)	772 (105)	511 (52)	364 (36)

Nos lixiviados marinhos, as concentrações de sódio, potássio e cálcio, foram, de um modo geral, ligeiramente superiores às concentrações quantificadas nos lixiviados dulciaquícolos. No entanto, as concentrações mais elevadas foram sempre quantificadas no lixiviado da formulação de referência F1, indicando, mais uma vez, que as cinzas não tiveram qualquer influência na presença destes metais nos lixiviados.

3.2.5 Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos betões seleccionados

A Tabela 3.17 apresenta os resultados da caracterização ecotoxicológica realizada aos lixiviados dulciaquícolos.

Tabela 3.17 – Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dulciaquícolos dos monólitos seleccionados (n = 2 replicados ± DP; resultados expressos em % de lixiviado)

	<i>S. capricornutum</i> [CE ₂₀ 72h]	<i>D. magna</i> [CE ₅₀ 48h]
F1 Dulciaquícola	> 80,0	39,9 (2,0)
F4 Dulciaquícola	> 80,0	36,3 (1,3)
F12 Dulciaquícola	> 80,0	51,3 (6,1)

No ensaio com o microcrustáceo *D. magna* obtiveram-se valores de CE₅₀ 48h de cerca de 40% nos betões F1 e F4 e acima dos 50% no betão F12, indicando uma ecotoxicidade reduzida dos lixiviados, relativamente a este organismo. No ensaio com a microalga *S. capricornutum* todos os betões obtiveram CE₂₀ 72h acima da maior concentração testada, indicando a inexistência de qualquer nível de ecotoxicidade.

A Tabela 3.18 apresenta os resultados da caracterização ecotoxicológica realizada aos lixiviados que simulavam o ambiente marinho.

Neste caso, todos os organismos obtiveram concentrações efectivas acima do valor máximo quantificável, o que significa que não foi detectada qualquer ecotoxicidade nos lixiviados.

Após a caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos betões, concluiu-se que os betões não promoveram ecotoxicidade significativa nos lixiviados, tanto no ambiente dulciaquícola, como no ambiente marinho.

Tabela 3.18 – Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados marinhos dos monólitos seleccionados (n = 2 replicados ± DP; resultados expressos em % de lixiviado)

	<i>V. fischeri</i> [CE ₅₀ 30min]	<i>P. tricornutum</i> [CE ₅₀ 72h]	<i>A. franciscana</i> [CE ₅₀ 24h]
F1 Marinho	> 99,0	> 80,0	> 90,0
F4 Marinho	> 99,0	> 80,0	> 90,0
F12 Marinho	> 99,0	> 80,0	> 90,0

3.2.6 Classificação dos betões seleccionados quanto à ecotoxicidade

No presente capítulo classificam-se os betões quanto à sua ecotoxicidade, de acordo com a proposta de regulamento francês CEMWE (ADEME, 1998). Apesar do documento CEMWE (ADEME, 1998) apenas poder ser aplicado a materiais granulares, decidiu-se utilizar o documento para classificar os betões quanto à sua ecotoxicidade.

A Tabela 3.19 indica a classificação de cada formulação seleccionada em termos de ecotoxicidade, e quais os parâmetros que levaram a essa classificação.

Tabela 3.19 – Classificação dos betões quanto à ecotoxicidade e indicação dos parâmetros que conduziram à classificação; n.a.: não aplicável)

Amostras	Classificação	Parâmetro
F1 Dulciaquícola	Sem evidências de ecotoxicidade	n.a.
F4 Dulciaquícola	Sem evidências de ecotoxicidade	n.a.
F12 Dulciaquícola	Sem evidências de ecotoxicidade	n.a.
<hr/>		
F1 Marinho	Sem evidências de ecotoxicidade	n.a.
F4 Marinho	Sem evidências de ecotoxicidade	n.a.
F12 Marinho	Sem evidências de ecotoxicidade	n.a.

No que diz respeito à classificação baseada na caracterização química, em todos os parâmetros analisados, as suas concentrações encontravam-se abaixo dos valores-limite do CEMWE (ADEME, 1998), que classificam os materiais como ecotóxicos (Tabela 2.6). Na análise ecotoxicológica, os organismos não foram sensíveis à exposição aos lixiviados dos betões, originando concentrações efectivas mais altas do que as estipuladas no CEMWE

(ADEME, 1998) (Tabela 2.7). Estes resultados foram iguais para os betões que simulam o ambiente dulciaquícola e os betões que simulam o ambiente marinho.

Concluiu-se assim que não foi encontrada qualquer evidência de ecotoxicidade nos lixiviados dos betões.

4. CONCLUSÕES

A caracterização granulométrica das cinzas de fundo e volantes permitiu concluir que, cerca de 60% (m/m bh) das cinzas de fundo tinham uma dimensão entre os 500 e 2000 μm , enquanto que as cinzas volantes eram constituídas por partículas de dimensões entre os 20 e 200 μm , as quais representavam mais de 80% (m/m bh) da sua massa total.

Relativamente à caracterização química dos metais das cinzas, concluiu-se que, tanto nas cinzas de fundo, como nas cinzas volantes, cerca de 70% dos dezanove metais analisados eram metais vestigiais. À excepção do ferro, todos os metais pesados quantificados foram classificados como metais vestigiais. As cinzas eram compostas, maioritariamente, por metais alcalinos e alcalino-terrosos. Verificou-se também que, tendencialmente, as concentrações de metais nos digeridos e lixiviados das cinzas volantes eram superiores aos das cinzas de fundo.

De um modo geral, tanto nas cinzas de fundo como nas cinzas volantes, verificou-se uma tendência para que as concentrações de metais nos digeridos diminuíssem com o aumento da dimensão granulométrica das fracções. Relativamente aos lixiviados, nas cinzas de fundo, na generalidade dos metais verificou-se uma tendência para as suas concentrações aumentarem com o aumento da dimensão granulométrica das fracções, enquanto nas cinzas volantes se verificou o oposto. Também se verificou que as percentagens de solubilização apresentaram uma tendência de aumento das suas concentrações com o aumento da dimensão granulométrica das fracções, para ambas as cinzas.

Nas cinzas de fundo e volantes, a maioria dos metais quantificados apresentou percentagens de solubilização baixas. Nas cinzas de fundo, as excepções mais significativas foram verificadas no antimónio, no crómio hexavalente, no sódio, no potássio e no cálcio. Em todos estes metais, mais de metade da sua concentração presente nos digeridos das cinzas de fundo, foi solubilizada. Nas cinzas volantes isso apenas foi verificado no sódio e no crómio hexavalente. Em concordância com o descrito no parágrafo anterior, as maiores percentagens de solubilização foram tendencialmente encontradas nas fracções de maior dimensão.

O crómio hexavalente foi o elemento mais lixiviável de todos os quantificados, principalmente nas fracções relativas às maiores dimensões das partículas, com valores próximos dos 50% nas cinzas de fundo e, em alguns casos, superiores a 90% nas cinzas volantes. Concluiu-se ainda que mais de metade do crómio total existente nos lixiviados das cinzas de fundo era composto por Cr VI, enquanto nas cinzas volantes verificou-se que, em algumas fracções, mais de 90% do crómio presente nos lixiviados era constituído por crómio hexavalente, o que sugeriu que, praticamente todo o crómio dos lixiviados era composto por crómio hexavalente.

Os cloretos e os SDT foram os parâmetros que se apresentaram em maiores concentrações nas cinzas de fundo e volantes, tendo os cloretos sido o parâmetro responsável por classificar as fracções de menor dimensão das cinzas de fundo como perigosas, relativamente à sua

deposição em aterro (Decisão do Conselho 2003/33/CE). As fracções de maior dimensão das cinzas de fundo foram classificadas como não perigosas, juntamente com todas as fracções das cinzas volantes. Os cloretos, os SDT, o bário e o molibdénio foram os principais parâmetros responsáveis por essa classificação.

Segundo o CEMWE (ADEME, 1998), a única fracção que não foi classificada como ecotóxica foi a fracção >10000 µm das cinzas de fundo. Todas as outras fracções (quer das cinzas de fundo, quer das cinzas volantes) foram classificadas como ecotóxicas.

A bactéria *V. fischeri* foi o único organismo que se mostrou sensível a todos os lixiviados, à excepção, como referido anteriormente, da fracção >10000 µm das cinzas de fundo. Também o microcrustáceo *D. magna* se mostrou sensível a praticamente todas as fracções. O microcrustáceo *A. franciscana* foi o organismo que se mostrou menos sensível à exposição aos lixiviados, em todas as fracções de ambas as cinzas. Estes resultados podem ter sido uma consequência do pH alcalino dos lixiviados.

Observou-se uma tendência de diminuição da ecotoxicidade com o aumento da dimensão da granulometria das cinzas volantes e de fundo.

Relativamente à caracterização mecânica das formulações, registou-se uma tendência de aumento dos valores de tensão de rotura com o aumento do período de maturação. Conclui-se assim que a tensão de rotura dos betões foi influenciada pelo tempo de maturação.

As maiores tensões de rotura foram verificadas nas formulações que tiveram uma percentagem de substituição de cimento por cinzas volantes de 10%.

Relativamente à influência da substituição de agregados por cinzas de fundo nos valores da tensão de rotura dos betões, verificou-se que a percentagem de substituição que obteve as maiores resistências mecânicas foi a de 40%. Assim, a formulação que obteve a maior resistência mecânica foi a F4, formulação com 10% de substituição de cimento por cinzas volantes e 40% de substituição de agregados por cinzas de fundo, com um valor de 33,6 MPa. As outras formulações seleccionadas, F1 (betão de referência) e F12 (30% de substituição de cimento por cinzas volantes e 40% de substituição de agregados por cinzas de fundo), obtiveram resistências mecânicas de 32,2 MPa e 28,0 MPa, respectivamente,

Dos elementos analisados, apenas os sulfatos, os SDT, os cloretos, o crómio hexavalente, o sódio, o potássio e o cálcio se encontravam acima do limite de quantificação, tanto nos lixiviados dulciaquícolas como nos lixiviados marinhos. Mais uma vez, os SDT e os cloretos foram os parâmetros não metálicos com as maiores concentrações em ambos os lixiviados. O cálcio foi o metal em maior concentração em ambos os lixiviados.

Quanto à caracterização ecotoxicológica dos lixiviados produzidos pelos betões, os resultados obtidos indicaram que, à excepção do microcrustáceo *D. magna*, nenhum organismo mostrou qualquer tipo de sensibilidade quando expostos aos lixiviados. O organismo *D. magna*, apesar

de ter mostrado alguma sensibilidade aos lixiviados dos betões, esse factor não se deveu à presença de cinzas nos betões, visto que a formulação de referência obteve um CE50 48h semelhante à formulação F4 e inferior à formulação F12.

De acordo com o CEMWE (ADEME, 1998), os betões produzidos não evidenciaram ecotoxicidade.

O objectivo principal do trabalho foi atingido pois foi possível incorporar as cinzas de biomassa em betões e obter-se um material que, além de ter uma resistência mecânica indicada para a função pretendida (recife artificial), não apresentou evidências de poder ser potencialmente perigoso para o ambiente onde possa ser inserido.

5. TRABALHO FUTURO

A realização deste trabalho permitiu compreender o comportamento químico, ecotoxicológico e a resistência à compressão de um conjunto de formulações de betão. Ao longo dos ensaios surgiram questões para as quais não se obteve resposta com o conjunto de caracterizações realizadas. De seguida, descreve-se os estudos que poderão ser realizados no futuro, de forma a complementar o trabalho aqui iniciado:

- Considerando que a resistência mecânica das formulações foi mais elevada aos 90d de maturação, sugere-se a realização de ensaios de maturação mais prolongados;
- Considerando que a resistência mecânica do betão de referência foi mais reduzida do que o inicialmente esperado, sugere-se a preparação de uma nova formulação de referência com uma distribuição percentual diferente, de cada componente, daquela preparada neste estudo;
- De forma a avaliar se os cloretos, presentes na água marinha, influenciam negativamente a tensão de rotura dos betões ao longo do tempo, será útil realizar-se ensaios de compressão a betões expostos a água do mar, com diferentes períodos de exposição;
- Como o objectivo do trabalho consistia em produzir materiais para recifes artificiais, será importante preparar monólitos com maiores dimensões e caracterizá-los do ponto de vista da tensão de rotura, químico e ecotoxicológico, para verificar se apresentam uma resposta semelhante à verificada nos monólitos já caracterizados;
- Será útil efectuar ensaios de lixiviação com água marinha e dulciaquícola reais, de modo a verificar se as formulações apresentam o mesmo comportamento observado nos lixiviados produzidos com água marinha e dulciaquícola sintéticas;
- Num ambiente real, o agente lixiviante é renovado constantemente. De forma a compreender como os elementos lixiviáveis presentes no betão se solubilizam ao longo do tempo num ambiente real, poderão ser realizados ensaios de lixiviação sucessivos, ao mesmo monólito, mas com renovação do meio;
- Realizar ensaios de lixiviação às cinzas com água sintética dulciaquícola e marinha para verificar se os resultados obtidos seriam semelhantes, ou não, aos verificados com lixiviação em água desionizada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abelha, P., 2011. *Material de ensino da disciplina de Produção da Energia a Partir da Biomassa*. Mestrado em Energia e Bio-energia, FCT-UNL.
- ADEME - French Ministry of Environment/Directorate for Prevention Pollution and Risk Control, 1998. *Criterion and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity: proposal – CEMWE*. ADEME (ed.), Paris, France.
- Almeida, N., 2007. *Simulação da Ondulação com REFDIF para Recifes para Surf*. Dissertação de Mestrado, IST-UTL, Lisboa.
- APHA - American Public Health Association, AWWA - American Water Works Association, WEF - Water Environment Federation, 2005. *Standard Methods for Water and Wastewater*. APHA, AWWA, WEF (ed.), 21st edition, Washington, USA.
- Aronsson, K., Ekelund, N., 2004. Biological effects of wood ash application to forest and aquatic ecosystems. *Journal of Environmental Quality*, Volume 33, Issue 33, Pages 1595-1605.
- ASTM E1440-91 (2004) *Standard Guide for Acute Toxicity Test with the Rotifer Brachionus*. ASTM International (ed.), West Conshohocken, PA, USA.
- Baker, W., Ray, S., Landry, A., 1995a. Progress of coal ash reef development in Texas. In: Supplemental Proceedings of the 11th International Symposium on use of Management of Coal Combustion Byproducts, Orlando, Florida, USA, January.
- Baker, W., Ray, S., Landry, A., 1995b. Utilization of coal combustion byproduct oyster reef substrate in Texas coastal waters. In: Proceedings of the Oyster Reef Habitat Restoration Symposium: A Synopsis and Synthesis of Approaches, Williamsburg, Virginia, USA, April.
- Barbosa, R., 2005. *Caracterização Química e Ecotoxicológica de Escórias e Cinzas Resultantes da Co-Combustão de Lamas e Carvão*. Dissertação de Mestrado, FCT-UNL, Lisboa.
- Bicudo, P., 2009. Integrating Surfing in the Socio-economic and Morphology and Coastal Dynamic Impacts of the Environmental Evaluation of Coastal Projects. *Journal of Coastal Research*, Special Issue 56, Pages 1115-1119.
- Bohnsack, J., 1987. The rediscovery of the free lunch and spontaneous generation: Is artificial reef construction out of control? *American Institute of Fishery Research Biologists*. Volume 16, Issue 2, Pages 2-3.
- Bouzoubaâ, N., Zhang, M., Malhotra, V., 2001. Mechanical properties and durability of concrete made with high-volume fly ash blended cements using a coarse fly ash. *Cement and Concrete Research*, Volume 31, Issue 10, Pages 1393-1402.
- Campbell, A., 1990. Recycling and disposing of wood ash. *Tappi Journal*, Volume 73, Issue 9, Pages 141-146.
- CEN/TS 14961, 2005. Solid biofuels – Fuel specifications and classes. CEN - European Committee for Standardization (ed.), Brussels, Belgium.
- Chandler, A., Eighmy, T., Hartlén, J., Hjelm, O., Kosson, D., Sawell, S., van der Sloot, H., Vehlow, J., 1997. *Municipal Solid Waste Incinerator Residues*, Elsevier Science, 1st Edition, Amsterdam, Netherlands.
- Chimeno, J., Segarra, M., Fernández, F., Espiell, F., 1999. Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incineration. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 64, Issue 3, Pages 211-222.

- Comans, R., van der Sloot, H., Bonouvrie, P., 1993. Geochemical reactions controlling the solubility of major and trace elements during leaching of municipal solid waste incinerator residues. In: International Conference on Municipal Waste Combustion, Pittsburg, Pennsylvania, USA, March 30-April 2.
- Custódio, A., 2008. *Metodologia para avaliação dos impactes sócio-económicos da implantação de obras costeiras - Caso de estudo: Recife artificial para o surf, São Pedro do Estoril*. Dissertação de Mestrado, IST-UTL, Lisboa.
- Dahl, O., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Watkins, G., 2009. Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler. *Fuel Processing Technology*, Volume 90, Issue 7-8, Pages 871-878.
- Davis, G., 1985. Artificial structure to mitigate marina construction impacts on spiny lobster *Panulirus argus*. *Bulletin of Marine Science*, Volume 37, Issue 1, Pages 151-156.
- Demeyer, A., Voundi Nkana, J., Verloo, M., 2001. Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology*, Volume 77, Issue 3, Pages 287-295.
- Dijkstra, J., Meeussen, J., van der Sloot, H., Comans, R., 2003. Modelling speciation and transport in MSWI bottom ash. In: Wascon 2003 Conference – progress on the road to sustainability, San Sebastián, Spain, June 4-6.
- Decisão do Conselho 2003/33/CE de 19 de Dezembro de 2002, que estabelece os critérios e processos de admissão de resíduos em aterros nos termos do artigo 16.º e do anexo II da Directiva 1999/31/CE. *Jornal Oficial L 11 de 16-1-2003*.
- Decreto-Lei n.º 178/2006 de 5 de Setembro. *Diário da República*, 1ª série – N.º 171, Lisboa.
- Driscoll, C., Fuller, R., Simone D., 1988. Longitudinal Variations in Trace Metal Concentrations in a Northern Forested Ecosystem, *Journal of Environmental Quality*, Volume 17, Issue 1, Pages 101-117.
- Dumbauld, B., Armstrong, D., McDonald, T., 1993. Use of oyster shells to enhance intertidal habitat and mitigate loss of Dungeness Crab (*Cancer magister*) caused by dredging. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, Volume 50, Issue 2, Pages 381-390.
- EN 12457-2, 2002. *Characterization of waste leaching – compliance test for leaching granular waste materials and sludges – part 2: one stage batch at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4mm (without or with size reduction)*. CEN - European Committee for Standardization (ed.), Brussels, Belgium.
- EN 13656, 2002. *Characterization of waste. Microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO₃), and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements*. CEN - European Committee for Standardization (ed.), Brussels, Belgium.
- Eriksson, J., 1998. Dissolution of hardened wood ash in forest soil: studies in a column experiment. *Scandinavian journal of forest research*, Volume 2 (supplement), Pages 24-31.
- Ferm, A., Hokkanen, T., Moilanen, M., Issakainen, J., 1992. Effects of wood bark ash on the growth and nutrition of a Scots pine afforestation in central Finland. *Plant and Soil*, Volume 147, Issue 2, Pages 305-316.
- ForesTech, 2006. *Biomassa Florestal – Novas Técnicas de Produção e de Aproveitamento de Biocombustíveis*. Universidade de Évora, Évora.
- Gomes, N., 1977. Tipos de Esporões e Aspectos Construtivos. In: *Seminário sobre Obras de Protecção Costeira (Seminário 210)*, Lisboa, Portugal.

- Gori, M., Bergfeldtb, B., Pfrang-Stotzb, G., Reichelt, J., Sirinia, P., 2011. Effect of short-term natural weathering on MSWI and wood waste bottom ash leaching behavior. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 189, Issues 1-2, Pages 435-443.
- Grove, R., Yuge, J., Sonu, C., 1983. Artificial Reef Technology, a Strategy for Active Impact Mitigation. In: *Oceans 83*, San Francisco, California, USA, August 29-September 1.
- Hart, D., 1990. Occurrence of the 'Cyperaceae-type' phytolith in dicotyledons. *Australian Systematic Botany*, Volume 3, issue 4, Pages 745-750.
- Haye, K., Spicer, J., Widdicombe, S., Briffa, M., 2011. Reduced sea water pH disrupts resource assessment and decision making in the hermit crab *Pagurus bernhardus*. *Animal Behaviour*, Volume 82, Issue 3, Pages 495-501.
- Hiliau, W., Phillips, D., 2003. Artificial Surfing Reef Construction. In: *Proceedings of the 3rd International Surfing Reef Symposium*, Raglan, New Zealand, June 22-25.
- ISO 3310-2, 1999. *Test sieves - Technical requirements and testing - Part 2: Test sieves of perforated metal plate*. ISO – International Organizations for Standardization (ed.), Geneva, Switzerland.
- ISO 6341, 1996. *Water quality - Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) - Acute toxicity test*. ISO – International Organizations for Standardization (ed.), Geneva, Switzerland.
- ISO 6439, 1990. *Water quality - Determination of phenol index - 4-Aminoantipyrine spectrometric methods after distillation*. ISO – International Organizations for Standardization (ed.), Geneva, Switzerland.
- ISO 8692, 2004. *Water quality - Freshwater algal growth inhibition test with unicellular green algae*. ISO – International Organizations for Standardization (ed.), Geneva, Switzerland.
- ISO 10253, 2006. *Water quality - Marine algal growth inhibition test with *Skeletonema costatum* and *Phaeodactylum tricornutum**. ISO – International Organizations for Standardization (ed.), Geneva, Switzerland.
- ISO 10523, 2008. *Water quality - Determination of pH*. ISO – International Organizations for Standardization (ed.), Geneva, Switzerland.
- ISO 11348-3, 2007. *Water quality - Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test) - Part 3: Method using freeze-dried bacteria*. ISO – International Organizations for Standardization (ed.), Geneva, Switzerland.
- Jensen, A., 1998. *Final Report of the European Artificial Reef Research Network*. Southampton Oceanography Centre (ed.), June.
- Jensen, A., 2002. Artificial reefs of Europe: perspective and future. *ICES Journal of Marine Science*, Volume 59 (supplement), Pages S3-S13.
- Kim, H., Kim, C., Na, W., Kim, J., 2008. Chemical degradation characteristics of reinforced concrete reefs in South Korea. *Ocean Engineering*, Volume 35, Issues 8-9, Pages 738-748.
- Kinni, J., 2005. Solutions for bioenergy – Fluidized bed boilers. In: *Seminar on biomass technologies and total chain solutions*, Rauma, Finland, September 22.
- Korbee, R., Keil, J., Zevenhoven, M., Skrifvars, B.-J., Jensen, P., Frandsen, F., 2001. Investigation of biomass inorganic matter by advanced fuel analysis and conversion experiments. In: *Power production in the 21st Century: Impacts of Fuel and Operations*, Snowbird, Utah, USA, October 28-November 2.

- Lamond, J., Pielert, J., 2006. *Significance of tests and properties of concrete and concrete-making materials (STP 169C)*, ASTM International, 1st Edition, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
- Lan, C., Chen, C., Hsui, C., 2004. An approach to design spatial configuration of artificial reef ecosystem. *Ecological Engineering*, Volume 22, Issues 4-5, Pages 217-226.
- Lapa, N., 2004. *Contributo para a Aviação da Ecocompatibilidade de Novos Materiais para a Construção Civil*. Dissertação de Doutoramento, FCT-UNL, Lisboa.
- Lapa, N., 2009. *Material de ensino da disciplina de Energia e Ambiente*. Mestrado em Energia e Bio-energia, FCT-UNL, Lisboa.
- Lapa, N., Barbosa, R., Morais, J., Mendes, B., Méhu, J., Santos Oliveira, J., 2002. Ecotoxicological assessment of leachates from MSWI bottom ashes. *Waste Management*, Volume 22, Issue 6, Pages 583-593.
- Livingston, W., 2007. *Biomass ash characteristics and behaviour in combustion, gasification and pyrolysis systems*. Doosan Babcock Energy Limited (ed.), February.
- LNCE E-464, 2007. *Betões – Metodologia prescritiva para uma vida útil de projecto de 50 a 100 anos face às acções ambientais*. Laboratório Nacional de Engenharia Civil (ed.), Lisboa, Portugal.
- Lopes, M., 2002. *Estudo do comportamento de metais pesados na combustão de lamas residuais urbanas em leito fluidizado*. Dissertação de Doutoramento, FCT-UNL, Lisboa.
- Lukens, R., Selberg, C., 2004. *Guidelines for Marine Artificial Reef Materials*. Artificial Reef Subcommittees of the Atlantic and Gulf States Marine Fisheries Commissions, 2nd Edition, Arlington Country, Virginia, USA.
- Marschner, H., 1995. *Mineral nutrition of higher plants*. Academic Press, 2nd Edition, San Diego, California, USA.
- Martins, F., Martins, J., Ferracin, L., Cunha, C., 2007. Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 147, Issues 1-2, Pages 610-617.
- Mendonça, A., Proença, B., Fortes, C., Neves, M., 2010. Estudo da Hidrodinâmica em torno do Recife Artificial para a prática do Surf a construir em São Pedro do Estoril, Cascais Aplicação dos Modelos de Boussinesq: COULWAVE e FUNWAVE. *Revista da Gestão Costeira Integrada*, Volume 10, Número 1, Páginas 95-125.
- Misra, M., Ragland, K., Baker, A., 1993. Wood ash composition as a function of furnace temperature, *Biomass and Bioenergy*, Volume 4, Issue 2, Pages 103-116.
- Monteiro, C., Santos M., 2000. *Portuguese artificial reefs*, In: Jensen, A., Collins, K., Lockwood, A. (Eds.), *Artificial Reefs in European Seas*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, Pages 249-262.
- Nath, P., Sarker, P., 2011. Effect of Fly Ash on the Durability Properties of High Strength Concrete. *Procedia Engineering*, Volume 14, Pages 1149-1156.
- Naylor, L., Schmidt, E., 1986. Agricultural use of wood ash as a fertilizer and liming material. *Tappi Journal*, Volume 69, Issue 10, Pages 114-119.
- Nawy, E., 2008. *Concrete Construction Engineering Handbook*. Taylor & Francis Group, 2nd Edition, New York, USA.
- Neto, S., 2006. *Concentrações e balances de Carbono Orgânico Dissolvido em duas bacias do estado de Rondônia: uma comparação entre floresta e pastagem*. Dissertação de Mestrado, CENA-USP, São Paulo.

- NP EN 12390-3, 2009. *Ensaios do betão endurecido - Parte 3: Resistência à compressão de provetes*. Instituto Português da Qualidade (ed.), Lisboa, Portugal.
- Obernberger, I., Biedermann, F., Widmann, W., Ried, I. R., 1997. Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. *Biomass and Bioenergy*, Volume 12, Issue 3, Pages 211-224.
- Pattiaratchi, C., 2003. Performance of an artificial surfing reef: Cable Station Western Australia. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Coastal and Port Engineering in Developing Countries*, Colombo, Sri Lanka, September 15-19.
- Perdue, E., Beck, K., Reuter, J., 1976. Organic complexes of iron and aluminium in natural waters. *Nature*, Volume 260, Issue 5550, Pages 418-420.
- Pires, J., 2008. *Agenda Regional do Mar Algarve. Contributos para o Plano de Acção para o Cluster Mar Algarve*. Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Algarve, Faro, Portugal.
- Rafat, S., 2003. Effect of fine aggregate replacement with Class F fly ash on the mechanical properties of concrete. *Cement and Concrete Research*, Volume 33, Issue 4, Pages 539-547.
- Rajamma, R., Ball, R., Tarelho, L., Allen, G., Labrincha, J., Ferreira, V., 2009. Characterization and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 172, Issues 2-3, Pages 1049-1060.
- Ranasinghe, R., Turner, I., Symonds, G., 2006. Shoreline response to multi-functional artificial surfing reefs: A numerical and physical modelling study. *Coastal Engineering*, Volume 53, Issue 7, Pages 589-611.
- Reijnders, L., 2005. Disposal, uses and treatments of combustion ashes: a review. *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 43, Issue 3, Pages 313-336.
- Sahmaran, M., Yaman, İ., Tokyay, M., 2009. Transport and mechanical properties of self consolidating concrete with high volume fly ash. *Cement and Concrete Composites*, Volume 31, Issue 2, Pages 99-106.
- Santos, F., Goldstein, Jr., 2008. Experimental aspects of biomass fuels in a bubbling fluidized bed combustor. *Chemical Engineering and Processing*, Volume 47, Issues 9-10, Pages 1541-1549.
- Santos, J., 2000. *Concepção, Construção, Implantação e Monitorização de um Sistema Piloto de Recifes Artificiais*. Dissertação de Mestrado, ICBAS-UP, Porto.
- Santos, M., Monteiro, C., 1997. The Olhão artificial reef system (south Portugal): fish assemblages and fishing yield. *Fisheries Research*, Volume 30, Issues 1-2, Pages 33-41.
- Santos, M., Monteiro, C., 1998. Comparison of the catch and fishing yield from an artificial reef system and neighbouring areas off Faro (south Portugal). *Fisheries Research*, Volume 39, Issue 1, Pages 55-65.
- Santos, L., Brotto, D., Zalmon, I., 2010. Fish responses to increasing distance from artificial reefs on the Southeastern Brazilian Coast. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, Volume 386, Issues 1-2, Pages 54-60.
- Sarkar, A., Rano, R., Mishra, K., Sinha, I., 2005. Particle size distribution profile of some Indian fly ash — a comparative study to assess their possible uses. *Fuel Processing Technology*, Volume 86, Issue 11, Pages 1221-1238.
- Sata, V., Tangpagasit, J., Jaturapitakkul, C., Chindapasirt, P., 2012. Effect of W/B ratios on pozzolanic reaction of biomass ashes in Portland cement matrix. *Cement and Concrete Composites*, Volume 34, Issue 1, Pages 94-100.

- Seaman, W., Buckley R., Polovina J., 1989. Advances in knowledge and priorities for research, technology and management related to artificial aquatic habitats. *Bulletin of Marine Science*, Volume 44, Issue 2, Pages 527-532.
- Seaman W., Sprague L., 1991. *Artificial Habitats for Marine and Freshwater Fisheries*. Academic Press, 1st Edition, San Diego, California, USA.
- Secil, 2004. *Catálogo CEM IV/A (V) 32,5R Cimento Pozolânico*. Lisboa, Portugal.
- Simon, T., Pinheiro, H., Joyeux J., 2011. Target fishes on artificial reefs: Evidences of impacts over nearby natural environments. *Science of The Total Environment*, Volume 409, Issue 21, Pages 4579-4584.
- Singh, S., Ram, L., Masto, R., Verma, S., 2011. A comparative evaluation of minerals and trace elements in the ashes from lignite, coal refuse, and biomass fired power plants. *International Journal of Coal Geology*, Volume 87, Issue 2, Pages 112-120.
- Steenari, B., Schelander, S., Lindqvist, O., 1999a. Chemical and leaching characteristics of ash from combustion of coal, peat and wood in a 12 MW CFB — a comparative study. *Fuel and Energy*, Volume 78, Issue 2, Pages 249-258.
- Steenari, B., Karlsson, L., Lindqvist, O., 1999b. Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration. *Biomass and Bioenergy*, Volume 16, Issue 2, Pages 119-136.
- Sussulini, A., Arruda, M., 2006. Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e préconcentração no ponto nuvem. *Eclética Química*, Volume 31, Número 1, Páginas 73-80.
- ten Voorde, M., Antunes do Carmo, J., Neves, M., 2009. Designing a Preliminary Multifunctional Artificial Reef to Protect the Portuguese Coast. *Journal of Coastal Research*, Volume 25, Issue 1, Pages 69-79.
- Thurman, E., 1987. Organic geochemistry of natural waters. *Organic Geochemistry*, Volume 11, Issue 1, Page 53.
- Tkaczewska, E., Małolepszy, J., 2009. Hydration of coal–biomass fly ash cement. *Construction and Building Materials*, Volume 23, Issue 7, Pages 2694-2700.
- Turner, I., Aarninkhof, S., Dronkers, T., McGrath, J., 2004. CZM application of Argus coastal imaging at the Gold Coast, Australia. *Journal of Coastal Research*, Volume 20, Issue 3, Pages 739-752.
- US EPA Method 3051A, 1998. *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils*. U.S. Environmental Protection Agency (ed.), USA.
- US EPA Method 3060A, 1996. *Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium*. U.S. Environmental Protection Agency (ed.), USA.
- US EPA Method 7196, 1992. *Chromium, Hexavalent (Colorimetric) in Groundwaters*. U.S. Environmental Protection Agency (ed.), USA.
- Valmari, T., 2000. *Potassium behaviour during combustion of wood in circulating fluidised bed power plants*. VTT – Technical Research Centre of Finland, Box, Finland.
- van der Sloot, H., Heasman, L., Quevauviller, Ph., 1997. *Harmonization of leaching/extraction tests*. Elsevier Science B.V., 1st Edition, Amsterdam, Netherlands.
- van der Sloot H., 1998. *Characterization of the leaching behaviour of cement mortars to assess long term environmental behaviour during their service life and their recycling stage*. ECN - Energy Research Centre of the Netherlands, Potten, Netherlands.

- van der Sloot, H., Hoede, D., Cresswell, D., Barton, J., 2001. Leaching behaviour of synthetic aggregates. *Waste Management*, Volume 21, Issue 3, Pages 221-228.
- Van Herck, P., Vandecasteele, C., 2001. Evaluation of the use of a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste. *Waste Management*, Volume 21, Issue 18, Pages 685-694.
- Voorde, M., Neves, M., Carmo, J., 2008. Estudo Preliminar da Geometria de um Recife Artificial para Protecção Costeira e para a Prática de Surf na Costa Oeste Portuguesa. *Revista da Gestão Costeira Integrada*, Volume 8, Número 1, Páginas 65-79.
- Wang, S., Llamazos, E., Baxter, L., Fonseca, F., 2008a. Durability of biomass fly ash concrete: freezing and thawing and rapid chloride permeability tests. *Fuel*, Volume 87, Issue 3, Pages 359-364.
- Wang, S., Miller, A., Llamazos, E., Fonseca, F., Baxter, L., 2008b. Biomass fly ash in concrete: mixture proportioning and mechanical properties. *Fuel*, Volume 87, Issue 3, Pages 365-371.
- Woodhead, P., Parker, J., Duedall, I., 1981. *Coal combustion by-products new materials for artificial reef construction*. International Council Experimental Sea, Woods Hole, Massachusetts, USA.
- Ying-Hua, L., 1991. *Chemical speciation of major elements and trace metals in solid wastes*. IVL Svenska Miljöinstitutet, Stockholm, Sweden.

RECURSOS DE INTERNET CONSULTADOS

- Algo Sobre, 2011. <http://www.algosobre.com.br>, acedido em Agosto de 2011.
- ASR Limited – Amalgamates Solutions and Research Limited, 2011. <http://www.asrltd.com>, acedido em Outubro de 2011.
- Biomass Energy Centre, 2011. <http://www.biomassenergycentre.org.uk>, acedido em Agosto de 2011.
- Mares, R., 2010. *Forum estudante*. <http://www.forum.pt>, acedido em Outubro de 2011.
- Inside bb, 2009. <http://forum.insidebb.com/>, acedido em Outubro de 2011.
- IST – Instituto Superior Técnico, 2008. <http://www.e-escola.pt>, acedido em Setembro de 2011.
- IPIMAR – Instituto de Investigação das Pescas e do Mar, 2008. <http://www.inrb.pt>, acedido em Outubro de 2011.
- IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007. <http://www.ipcc.ch/>, acedido em Outubro de 2011.
- Jornal Região da Nazaré, 2008. <http://www.regiaodanazare.com>, acedido em Outubro de 2011.
- MPT Algarve, 2009. <http://mpt-algarve.blogspot.com>, acedido em Outubro de 2011.
- NCEEMEA – National Certification Examination for Energy Managers and Energy Auditors, 2011. <http://www.em-ea.org>, acedido em Outubro de 2011.
- Santos, M., 2009. *Revista da Marinha*. www.revistademarinha.com, acedido em Outubro de 2011.
- RGCI – Revista de Gestão Costeira Integrada, 2007. <http://www.aprh.pt>, acedido em Outubro de 2011.

SIMARSUL, 2011. www.simarsul.pt , acedido em Agosto de 2011.