



Rui Jorge Aires Lopes

Análise de alternativas de valorização das cinzas volantes produzidas na Central Termoelétrica do Pego

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Margarida Maria João de Quina e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2018



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Fotografia de capa: Vista aérea do Centro de Produção de Energia do Pego
cedida pela PEGOP.

Rui Jorge Aires Lopes

Análise de alternativas de valorização das cinzas volantes produzidas na Central Termoelétrica do Pego

Dissertação de Mestrado Integrado na área científica de Engenharia Química, apresentada ao Departamento de
Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Orientadores:

Professora Doutora Margarida Maria João de Quina

Supervisor na empresa:

Engenheira Carla Filipe Amaro de Sousa

Coimbra

2018



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Um especial agradecimento à Pegop pela oportunidade de estágio curricular que me proporcionou resultando na concretização da presente dissertação de mestrado. Agradeço toda a disponibilidade prestada e todos os meios concedidos para a sua realização.

“Façam o favor de ser felizes.”

Raul Solnado

AGRADECIMENTOS

A presente dissertação culmina no fim de um longo e árduo percurso académico no qual pude não só aprender a ser Engenheiro Químico como a ser melhor pessoa. A todos os que direta ou indiretamente estiveram envolvidos neste meu percurso endereço uma profunda nota de agradecimento.

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais por estarem sempre do meu lado e por todo o esforço que fizeram para que eu pudesse terminar a minha formação académica; à minha irmã que teve de me aturar quando as coisas não corriam bem.

Um agradecimento especial à Engenheira Carla Sousa, minha supervisora na Pegop, e ao Engenheiro Felicíssimo de Matos que permitiram a realização do estágio na Central Termoelétrica do Pego, e que se mostraram incansáveis estando sempre disponíveis para ajudar. Agradeço à Maria João Cordeiro e Maria João Ribeiro por todos os ensinamentos e ajudas prestadas no laboratório e por serem excelentes colegas de trabalho, facilitando e muito a minha integração num ambiente industrial; à Andreia Henriques que sempre que podia ajudava nos ensaios laboratoriais; ao Engenheiro Jorge Henriques por todo o conhecimento transmitido e pela preciosa ajuda na recolha de amostras de cinzas volantes; ao Senhor Joaquim Lopes pelas visitas guiadas à instalação da Central.

Quero agradecer à minha orientadora, Professora Doutora Luísa Durães, por todo o acompanhamento neste longo caminho que foi produzir a dissertação, pela idealização de toda a estrutura e objetivo deste trabalho, por ter sido sempre paciente e simpática, e por se mostrar sempre disponível para resolver qualquer problema que fosse surgindo.

Agradeço também ao Luciano Andrade que se mostrou fundamental na realização desta dissertação. Sem a ajuda deste colega, dificilmente conseguiria alcançar todos os objetivos que inicialmente propus para este trabalho, foi incansável e mostrou sempre uma grande sede de conhecimento.

Um agradecimento de última hora ao amigo João Aparício que em modo relâmpago deu uma grande ajuda com o Abstract.

Por último, mas não menos importantes, agradeço a todos os meus amigos de curso que tornaram esta etapa em Coimbra muito mais fácil e que levo para a vida, Jackson, Henrique, Mauro, Serafim, Patrice, Nelson, Civil, Rafa, Maria, Xavier e ainda ao Grande Saul.

Um bem-haja a todos e muito obrigado!

RESUMO

A presente dissertação de mestrado foi integrada num estágio curricular efetuado na Central Termoelétrica do Pego, empresa que produz energia elétrica utilizando carvão mineral como matéria-prima. O principal objetivo deste estudo foi analisar alternativas de valorização das cinzas volantes (CV) produzidas nesta indústria.

Devido às enormes quantidades produzidas, a gestão deste resíduo é um problema para este tipo de indústrias. Apesar das cinzas volantes serem valorizadas por algumas áreas (principalmente pela indústria cimenteira), estas não abrangem a totalidade produzida. Por isso, uma quantidade significativa ainda é depositada em aterro, o que pode acarretar problemas ambientais, em virtude das suas características físico-químicas.

Os resultados da caracterização físico-química mostraram algumas diferenças entre as várias amostras de cinzas analisadas, nomeadamente em termos de humidade, carbono, CaO livre e granulometria. Foram também caracterizados os lixiviados produzidos pelas CV e alguns constituintes apresentaram concentrações superiores às legalmente permitidas em Portugal para deposição em aterros de resíduos não perigosos.

Adicionalmente, estudou-se a possibilidade de utilizar as CV como agente de secagem de lamas de ETAR (LA), nas respetivas proporções, 0:100, 5:95, 10:90 e 15:85. Este estudo envolveu diferentes temperaturas (40, 70, 100 e 130 °C) de modo a perceber a influência destes fatores nos fenómenos difusionais. Apesar da temperatura ter sido a variável que mais determinou a secagem, foi observável que amostras com maiores taxas de incorporação de CV apresentaram uma secagem mais eficaz quando comparadas com o teste de controlo.

Numa fase final, determinou-se o índice de germinação (GI) em extratos obtidos em diferentes razões L/S, para as CV, as LA e para a mistura 15:85, de modo a avaliar o impacto do lixiviado durante a germinação. Verificou-se que para razões L/S inferiores a 5 L/kg, as cinzas volantes não afetam o normal crescimento da *Lepidium Sativum L* (GI \approx 80 %). O que demonstra o carácter não tóxico deste resíduo. Por sua vez, as LA originaram um grau de inibição severo (GI<40 %) para razões L/S de inferiores a 100 L/kg

Em suma, o estudo desenvolvido alertou para o impacte ambiental e para os cuidados que a gestão dos resíduos industriais carece, nomeadamente as LA pelos baixos valores de GI. É importante que estudos de valorização de resíduos continuem a ser realizados para que se encontrem alternativas de valorização e assim reduzir o impacte ambiental que possam causar.

Palavras-chave: Cinzas volantes; centrais térmicas a carvão; valorização de resíduos; agente de secagem; agricultura; economia circular.

ABSTRACT

This master's thesis was integrated with a curricular internship in the Thermal Power Station of Pego, which produces electric power through the burning of coal. The primary goal of this study is to analyse alternatives to the valuation of the coal fly ash (CV) which the industry produces.

Due to the enormous amounts of coal fly ash that are produced, the management of this waste is a problem for this type of industries. Despite the valuation of this material by some industries (such as in the production of cement), not all of the waste can be used by them. As such, a significant amount of CV is still being dumped into landfills, which bring about a host of environmental problems due to their physical and chemical properties.

The results of physical and chemical characterization showed some differences between the various samples taken, namely in terms of humidity, carbon, free CaO and gradation. Such differences reduce the number of industries that could potentially use this coal fly ash. The leachates produced by CV were also characterized and some elements presented higher concentrations than what is legally permitted in Portugal in landfills for non-dangerous substances.

Additionally, the possibility of using the coal fly ash as a drying agent for the sewage sludge (LA) was studied in these proportions, 0:100, 5:95; 10:90 e 15:85. This study involved several temperatures (40, 70, 100 e 130 °C) to better understand the influence of these factors in the diffusion. Despite the variation of temperature generating the greatest benefit for the drying, it was also observed that samples with higher amounts of incorporated coal fly ash had a more efficient drying process than control test.

Finally, both the germination index in extracts obtained in different liquid to solid ratio, for CV, LA and mixture 15:85 in order to assess the impact of leachate in germination process. In cases where the liquid to solid ratio was lower than 5 L/kg, it was observed that the CV did not affect the natural development of *Lepidium Sativum L.* ($GI \approx 80\%$), demonstrating the non-toxic nature of these residues. In turn, the sewage sludge led to a severe degree of inhibition ($GI < 40\%$) in cases where the liquid to solid ratio was lower than 100 L/kg.

In conclusion, this study alerts to impact on the environment and to the care that is necessary when managing industrial residues, namely LA by low GI's. It is important that more such valuation studies be done so as to discover alternative ways to deal with these residues and thus reduce their impact on the environment.

Keywords: Coal fly ash; Thermal Power Station; waste recovery; drying agents; agriculture; circular economy.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
LISTA DE ACRÓNIMOS	xiii
NOMENCLATURA	xv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Âmbito e motivação	1
1.2. Objetivo	2
1.3. Estrutura	3
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1. Carvão mineral e formação de cinzas volantes	5
2.1.1. Origem e morfologia do carvão mineral	5
2.1.2. Tipos de carvão mineral	7
2.1.3. Processo de combustão do carvão mineral	8
2.1.4. Mecanismo de formação e morfologia das cinzas volantes	10
2.1.5. Propriedades e composição das cinzas volantes	12
2.2. Valorização das cinzas volantes	14
2.2.1. Aditivo na indústria cimenteira	14
2.2.2. Adjuvante de secagem de lamas de ETAR	16
2.3 – Modelos matemáticos do processo de secagem	17
2.3.1 – Modelo difusional	17
2.3.2 – Modelo de camada fina	19
2.3.2. Aplicação de cinzas volantes e lamas de ETAR em solos agrícolas	20
3. CENTRAL TERMOELÉTRICA DO PEGO	21
3.1. Processo da CTP	21
3.2. Principais resíduos da CTP	24
3.2.1. Legislação aplicável	26

3.2.2.	Destino final dos resíduos	27
3.3.	Controlo de qualidade das CV produzidas	28
4.	ESTADO DA ARTE.....	31
5.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
5.1.	Amostragem.....	35
5.2.	Caracterização das CV	36
5.2.1.	Preparação das amostras no laboratório.....	36
5.2.2.	Humidade	37
5.2.3.	pH e condutividade	38
5.2.4.	Inqueimados	38
5.2.5.	Granulometria	38
5.2.6.	Óxido de cálcio livre	39
5.2.7.	Óxido de cálcio total	39
5.2.8.	Sulfatos.....	40
5.2.9.	Cloretos	41
5.2.10.	Testes de lixiviação.....	41
5.2.11.	Caracterização elementar	42
5.3.	Cinética de secagem.....	42
5.4.	Fitotoxicidade.....	43
5.5.	Análise estatística	43
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
6.1.	Caracterização das cinzas volantes.....	45
6.2.	Avaliação da aplicação das CV como agente de secagem.....	50
6.3.	Avaliação da fitotoxicidade das CV	60
7.	CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS	65
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69
ANEXO A – Características gerais dos principais equipamentos da Central Termoelétrica do Pego		79

ANEXO B – Caracterização das cinzas volantes com base nos parâmetros utilizados no controlo de qualidade	83
ANEXO C – Fichas de risco e segurança dos compostos químicos utilizados	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Matéria mineral presente numa partícula de carvão (Adaptado de Stoch, 2015) .6	
Figura 2.2 – a) cinza volante; b) escórias 10	10
Figura 2.3 – Transformações da matéria mineral do carvão durante a combustão (Adaptado de Tomeczek and Palugniok, 2002) 10	10
Figura 2.4 – Exemplos de imagens obtidas por SEM. a) cinza volante (Ranjbar and Kuenzel, 2017); b) cenosferas ((Ranjbar and Kuenzel, 2017); c) cenosfera danificada (Blissett and Rowson, 2012)..... 12	12
Figura 2.5 – Evolução da humidade durante um processo de secagem 17	17
Figura 3.1 – a) Localização geográfica; b) Vista aérea da CTP (X – central a carvão; Y – central a gás natural)..... 21	21
Figura 3.2 – Esquema representativo da produção de energia elétrica a partir do carvão na Central (Adaptado de Tejo Energia and Pegop, 2011). (1) descarga de carvão; (2) telas transportadoras de carvão; (3) câmara de combustão; (4) saída dos gases de combustão; (5) turbina; (6) alternador/gerador; (7) energia elétrica; (8) condensador; (9) saída de água fria da torre de arrefecimento; (10) entrada de água quente na torre de arrefecimento; (11) precipitadores electrostáticos; (12) chaminé; (13) cinza volante; (14) escórias; (15) gesso .. 22	22
Figura 3.3 – Carvão consumido até ao ano de 2017 na Central. 22	22
Figura 3.4 – Esquema com matérias-primas, produtos, subprodutos e resíduos da Central ... 24	24
Figura 3.5 – a) silos de armazenamento principais de cinza volante; b) vista aérea do aterro de cinzas. 25	25
Figura 3.6 – Produção de escórias até ao ano de 2017 na Central. 25	25
Figura 3.7 – Cinza volante comercializada e depositada em aterro. 28	28
Figura 4.1 – Potenciais aplicações das cinzas volantes (Adaptado de Ranjbar and Kuenzel, 2017)..... 31	31
Figura 5.1 – a) e b) mecanismo de amostragem presente nos silos; c) representação esquemática. 35	35
Figura 5.2 – a) Instrumentos de recolha de amostras de CV em profundidade; b) locais de amostragem na zona 1 do aterro (A1 – A5) e na zona 2 (A6 – A10)..... 36	36
Figura 5.3 – Procedimento laboratorial de preparação de amostras de CV. 37	37
Figura 5.4 – Procedimento de preparação da amostra de CV para determinação do CaO total 39	39
Figura 5.5 – Amostra dos cilindros utilizados nos estudos cinéticos. 42	42

Figura 6.1 – Caracterização das CVC e CVA relativamente: a) humidade; b) pH; c) condutividade; d) inqueimados; e) granulometria; f) óxido de cálcio livre; g) óxido de cálcio total; h) sulfatos; i) cloretos.	45
Figura 6.2 – Razão da humidade a: a) 40 °C; b) 70 °C; c) 100 °C; d) 130 °C. Taxa de secagem a e) 40 °C; f) 70 °C; g) 100 °C; h) 130 °C.	51
Figura 6.3 – Regressão exponencial negativa do MR em função de t para: a) 40 °C – Controlo; b) 40 °C – 5 % CV; c) 40 °C – 10 % CV; d) 40 °C – 15 %; e) 70 °C – Controlo; f) 70 °C – 5 % CV; g) 70 °C – 10 % CV; h) 70 °C – 15 % CV; i) 100 °C – Controlo; j) 100 °C – 5 % CV; k) 100 °C – 10 % CV; l) 100 °C – 15 % CV; m) 130 °C – Controlo; n) 130 °C – 5 % CV; o) 130 °C – 10 % CV; p) 130 °C – 15 % CV.....	54
Figura 6.4 – Regressão linear de $\ln(D_{\text{eff}})$ em função de $(1/T)$ para amostras: a) Controlo; b) 5 % CV; c) 10 % CV; d) 15 % CV.	57
Figura 6.5 – Validação do modelo difusional e do modelo camada fina para: a) 40 °C – Controlo; b) 40 °C – 5 % CV; c) 40 °C – 10 % CV; d) 40 °C – 15 %; e) 70 °C – Controlo; f) 70 °C – 5 % CV; g) 70 °C – 10 % CV; h) 70 °C – 15 % CV; i) 100 °C – Controlo; j) 100 °C – 5 % CV; k) 100 °C – 10 % CV; l) 100 °C – 15 % CV; m) 130 °C – Controlo; n) 130 °C – 5 % CV; o) 130 °C – 10 % CV; p) 130 °C – 15 % CV.	58
Figura 6.6 – Sementes de <i>Lepidium Sativum</i> L. após a incubação. a) teste de controlo; b) extrato aquoso de CV na razão 5/1; b) extrato aquoso de LA+CV na razão 5/1; d) extrato aquoso de LA na razão 5/1.....	61
Figura 6.7 – Condutividade e pH dos diferentes extratos aquosos.....	62
Figura 6.8 – Resultados dos GI da CV, LA+CV e LA de várias razões L/S.....	62

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição e características dos diversos tipos de CM (Sunshine, 2018a, 2018b, 2018c, 2018d).	7
Tabela 2.2 – Composição da CV proveniente de diferentes tipos de CM (Ahmaruzzaman, 2010)	13
Tabela 2.3 – Concentração elementar nas CV (Shaheen et al., 2014).	14
Tabela 2.4 – Diferentes classes de CV para a indústria cimenteira (Thomas, 2007).	15
Tabela 3.1 – Limites máximos legais para as emissões gasosas segundo a Diretiva 2001/80/CE.	27
Tabela 3.2 – Códigos LER dos principais resíduos produzidos na CTP.	27
Tabela 3.3 – Requisitos para a CV ter valor comercial, segundo a Norma NP EN 450-1.	29
Tabela 5.1 – Normas Portuguesas utilizadas nas determinações laboratoriais.	36
Tabela 6.1 – Resultados da ANOVA para comparação das CVC e CVA em relação aos parâmetros de controlo de qualidade	46
Tabela 6.2 – Concentrações medidas em mg/mg nos lixiviados em amostras de CVA.	48
Tabela 6.3 – Resultados da composição química das CV através da análise XRF.	49
Tabela 6.4 – Composição elementar de alguns metais das CV.	50
Tabela 6.5 – Parâmetros necessários para a resolução dos modelos preditivos.	55
Tabela 6.6 – Energias de ativação aparente e fatores de difusão das diferentes amostras de LA estudadas.	57
Tabela 6.7 – Resultados da análise estatística para os diferentes modelos.	59
Tabela 6.8 – Limites máximos de concentração de metais pesados presentes nas LA para aplicação em solos.	60
Tabela 6.9 – Grau de inibição relativamente o GI (Trautmann and Krasny, 1998).	62

LISTA DE ACRÓNIMOS

- ANOVA** – Análise de variância
- CCGT** – Turbina a gás com ciclo combinado
- CE** – Comunidade europeia
- CM** – Carvão mineral
- CTP** – Central Termoelétrica do Pego
- CV** – Cinza volante
- CVA** – Cinza volante depositada no aterro da Central
- CVC** – Cinza volante comercializada
- C/N** – Razão carbono/nitrogénio
- DEQ** – Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra
- EMAS** – Sistema comunitário de ecogestão e melhoria
- EN** – Norma Europeia
- EPS** – Detetor de energia dispersiva
- ETAR** – Estação de Tratamento de Água Residuais
- FCTUC** – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
- ICP-OES** – Plasma acoplado indutivamente - espectroscopia de emissão ótica
- IPQ** – Instituto Português da Qualidade
- ISO** – Organização Internacional de Normalização
- LA** – lamas de estação de tratamento de água residuais
- LER** – Lista Europeia de Resíduos
- LNEC** – Laboratório Nacional de Engenharia Civil
- LOI** – *Loss of ignition*
- L/S** – Razão líquido/sólido
- MAE** – Erro médio absoluto
- NP** – Norma Portuguesa
- PCIP** – Prevenção e controlo integrados da poluição
- RMSE** – Erro médio quadrático
- SCPCV** – Sistema de controlo de produção de cinza volante
- SE** – Erro padrão
- SEM** – Microscopia eletrónica de varrimento
- SGA** – Sistema de Gestão Ambiental
- XRF** – Fluorescência de raios-X

NOMENCLATURA

B_{im} – Número de Biot mássico

D_{eff} – Coeficiente de difusividade efetiva (m^2/s)

DR – Taxa de secagem ($g\ H_2O\ min^{-1}\ kg^{-1}$)

D_0 – Fator de difusão (m^2/s)

E_a – Energia de ativação (kJ/mol)

GI – Índice de germinação (%)

h_m – Coeficiente de transferência de massa por convecção (m/s)

INQ – Inqueimados

J_0 – Função de Bessel de ordem 0

J_1 – Função de Bessel de ordem 1

k – Constante cinética de secagem (s)

k_0 – *lag factor*

M – Humidade no instante t

MR – Razão de humidade

M_0 – Humidade inicial

M_∞ – Humidade do ambiente envolvente

R – Constante dos gases ideias ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)

R_c – Raio do cilindro (m)

t – Tempo (s)

T – Temperatura (K)

W_{eq} – Peso do cilindro quando atinge equilibrio dinâmico (g)

W_f – Peso do cilindro no final da secagem (g)

W_i – Peso inicial do cilindro (g)

μ_1 – Parâmetro característico do modelo preditivo

1. INTRODUÇÃO

1.1. Âmbito e motivação

Cada vez mais a sociedade tem interesse em saber a proveniência da energia elétrica consumida em Portugal. O avanço da tecnologia aliado a uma maior consciencialização ambiental conduziu a um aumento da produção de eletricidade a partir energias renováveis. Segundo a Rede Elétrica Nacional (REN, 2018), 40% da energia elétrica produzida em Portugal no ano de 2017 foi obtida de energias renováveis. Assim, a maioria da eletricidade produzida em Portugal ainda é ainda proveniente de energias não renováveis, neste caso, combustíveis fósseis. Atualmente existem 9 centrais termoelétricas em Portugal que utilizam gás natural, carvão mineral (CM) e fuelóleo como combustíveis. Destas, as centrais termoelétricas que utilizam CM são as que têm estado mais em foco, não só pelas emissões gasosas que libertam para a atmosfera, mas também pelos resíduos sólidos que são formados durante a queima do carvão, nomeadamente escórias e cinzas volantes (CV).

A Central Termoelétrica do Pego (CTP) é uma das 2 centrais termoelétricas, em atividade em Portugal, a par da Central de Sines, que utilizam o CM para produção de energia elétrica. Os resíduos sólidos representam um problema para estas centrais, na medida em que, produzem enormes quantidades de CV. Em 2017, só na CTP foram queimadas 1 643 139 t de CM, as quais originaram 14 927 t de CV.

As CV são formadas no interior da caldeira, a altas temperaturas, durante a combustão de CM pulverizado. Embora a sua composição varie consoante o tipo de CM utilizado, as CV são principalmente constituídas por compostos inorgânicos do CM, designadamente sílica, alumina, óxido de ferro e óxidos de cálcio com diferentes teores de carbono.

O impacto ambiental causado pelas CV é amplamente reconhecido. Em alguns países, este resíduo é depositado em aterros sem qualquer tipo de regulação e avaliação de impacto ambiental. A sua acumulação inapropriada e irregular das CV resulta em milhares de hectares de terreno ocupados e conseqüente degradação do solo, representando risco para a saúde humana, animal e ambiental. O tamanho das partículas de CV é pequeno o suficiente para escapar através das emissões gasosas e facilmente se dispersar pelo ar. O contacto prolongado com as CV provoca irritação nos olhos, pele, nariz, garganta e todo o sistema respiratório, podendo em casos extremos resultar em envenenamento por arsénio. O CM possui diversos metais pesados na sua constituição, que após a combustão se concentram nas CV (Yao et al., 2015). Em contacto com a água, este resíduo liberta elementos prejudiciais ao ambiente (Saikia

et al., 2006). Por isso, a gestão das CV deve ser estudada de forma a evitar a sua deposição em aterro e dessa forma garantir que o impacte ambiental causado seja mínimo.

Encontrar um destino para as CV tem sido um enorme desafio para as empresas e vários estudos têm sido efetuados no sentido de as reutilizar. Alguns autores sugerem que poderão ser utilizadas na agricultura como estabilizador de solos ou ainda como adsorvente para a remoção de contaminantes presentes nas águas residuais (Ahmaruzzaman, 2011). Atualmente, é a indústria do cimento que utiliza grande parte das CV produzidas. Tal acontece não só em Portugal, mas também nos países que consomem mais CM do mundo, tal como a China, a Índia e os EUA (EIA, 2016). De facto, este resíduo tem vindo a ser utilizado no fabrico de diversos materiais utilizados na construção civil, tais como cimento, betão e tijolos.

Na CTP, toda a quantidade de CV possível de valorizar é vendida à indústria cimenteira. Contudo, a valorização ainda não abrange a totalidade produzida, o que implica que uma grande quantidade seja ainda depositada em aterro. Por isso, urge encontrar novas formas de valorização deste tipo de resíduos.

1.2. Objetivo

A presente dissertação tem como principal objetivo o estudo de alternativas de valorização das cinzas volantes produzidas na Central Termoelétrica do Pego e surge em âmbito empresarial. Apesar da contribuição da indústria cimenteira na reutilização deste resíduo, esta revela-se insuficiente na medida em que a quantidade depositada em aterro continua a aumentar. Em virtude das características físicas e da quantidade produzida, a CV revela-se um sério problema porque requer uma grande quantidade de espaço, é de difícil manuseamento porque a sua humidade é baixa, perturba a ecologia do solo e água e a inalação prolongada provoca sérios problemas a nível respiratório, entre outros. A utilização das CV em outras aplicações pode significar, tanto o aumento de receitas obtidas, como ainda a diminuição do impacte ambiental do aterro. Assim, as seguintes fases serão executadas neste estudo:

1. Análise da atual situação das CV produzidas na CTP;
2. Caracterização físico-química das CV;
3. Avaliação de processos valorização das CV, em particular como agente de secagem de lamas de produzidas em estações de tratamento de águas residuais (ETAR).

1.3. Estrutura

A estrutura desta dissertação é composta por 7 capítulos.

No Capítulo 1 são apresentados o âmbito e a motivação, bem como o objetivo e a estrutura do trabalho.

O Capítulo 2 introduz toda a componente teórica relacionada com as CV provenientes da queima de carvão. A gestão das CV por parte das indústrias nacionais e internacionais, bem como as restrições ambientais impostas são referidas neste capítulo. Por fim, é abordada a valorização das CV, em particular na indústria cimenteira.

No Capítulo 3 é apresentada a CTP, nomeadamente todo o processo incluindo condições operatórias e características gerais dos equipamentos. São também tratados os principais resíduos obtidos na CTP, assim como a legislação ambiental aplicável a cada resíduo. Por fim, é abordada a comercialização da CV e o consequente controlo de qualidade efetuado.

O estado da arte é apresentado no Capítulo 4. Com base em estudos recentes na literatura, é neste capítulo que são referidas práticas de valorização à escala industrial.

No Capítulo 5 são descritas as diferentes metodologias de trabalho e materiais utilizados nos diferentes ensaios realizados à escala laboratorial.

O Capítulo 6 apresenta os resultados obtidos e a discussão, tanto a nível de caracterização de CV, como de alternativas de valorização das CV, em particular como agente de secagem de lamas de ETAR.

Por fim, o Capítulo 7 resume as principais conclusões obtidas e as propostas de trabalhos futuros.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Carvão mineral e formação de cinzas volantes

Atualmente, o carvão mineral é o combustível fóssil mais abundante no planeta, e é extraído mundialmente para a produção de energia em centrais térmicas. A China é o maior produtor, seguindo-se Índia, Estados Unidos da América, Austrália e Indonésia.

A combustão de combustíveis fósseis liberta para o meio ambiente emissões tóxicas, tais como, compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos aromáticos (Chagger et al., 1999). Adicionalmente, a utilização deste combustível fóssil tem sido bastante debatida devido ao impacto ambiental causado, designadamente ao nível das alterações climáticas (Popescu and Ionel, 2010). Ainda assim, o consumo de CM não tende a diminuir. Em 2017, o consumo de CM aumentou 1% em relação ao ano anterior (IEA, 2017). Países como os Estados Unidos da América têm vindo a optar pelo gás natural devido ao seu baixo custo e por isso estão a reduzir bastante o consumo de CM. Por sua vez, a Índia tem aumentado a produção de energia a partir deste combustível. Na Europa, o consumo de CM centra-se na Alemanha e Polónia que representam mais de metade do consumo na União Europeia (EIA, 2016)

Em Portugal, existem duas centrais que utilizam este combustível para produção de energia elétrica, estando em negociações a redução de emissões. Em 2015, 25 países incluindo Portugal assinaram o acordo *Powering Past Coal Alliance*, que visa a redução das emissões de carbono para a atmosfera (Powering Past Coal Alliance, 2017).

2.1.1. Origem e morfologia do carvão mineral

A formação do CM remonta há milhões de anos atrás, através da compactação e acumulação de material orgânico em pântanos de água doce, formando rochas sedimentares. A composição do CM é variável consoante a zona de formação, condições de decomposição e variedade de espécies de plantas que lhe deram origem.

O CM forma-se por um processo designado de incarbonização, que consiste na transformação progressiva da matéria orgânica das plantas em CM (Flores, 2014). O grau de incarbonização determina o tipo de CM formado. Este processo só ocorre em meios muito especiais, em condições anaeróbias e ambientes lagunares. Nesses locais, movimentos tectónicos promovem a sedimentação das plantas e o fundo dessas bacias vai progressivamente, ficando mais profundo. Dessa forma, as camadas sedimentares também afundam, ficando num ambiente privado de oxigénio, tornando possível o processo de incarbonização. Durante este

processo ocorrem múltiplos processos físico-químicos, resultantes da pressão, temperatura e metamorfismo das plantas que determinam as estruturas moleculares do CM (Silva et al., 2008).

Em termos morfológicos, o CM é essencialmente constituído por estruturas moleculares complexas, onde o carbono, hidrogénio e oxigénio são os elementos químicos predominantes, estando também presentes em menores quantidades azoto e enxofre, entre outros. As estruturas moleculares derivam dos compostos orgânicos das plantas que deram origem ao CM, como por exemplo a celulose e a lenhina.

Apesar da composição maioritária de compostos orgânicos, o CM é também constituído por compostos inorgânicos (Rađenoviæ, 2006). A determinação da sua constituição inorgânica é importante para prever a transformação mineral que ocorre durante a combustão, dando origem às CV. Deste modo, é possível modelar e prever a composição e dimensão das partículas de CV produzida. À semelhança do que acontece com a fase orgânica, a fase inorgânica do CM também varia consoante o local de origem. Os minerais que existem em maior quantidade são compostos por silicatos, óxidos, carbonatos, sulfuretos, sulfatos e fosfatos. Estes minerais são transportados pela água e pelo vento durante os estágios iniciais da incarbonização. A matéria mineral do CM pode ser dividida em dois grupos: minerais intrínsecos e minerais extrínsecos (Blissett and Rowson, 2012). O primeiro grupo engloba todos os minerais associados à parte orgânica que não se separa durante a combustão e representam cerca de 2-4% da matéria mineral total e podem atingir 100 μm . O segundo grupo representa os minerais que não estão associados à parte orgânica e apresentam dimensões entre os 4-7 μm (Tomeczek and Palugniok, 2002). A Figura 2.1 esquematiza partículas de CM e os componentes orgânicos e inorgânicos associados (Stoch, 2015).

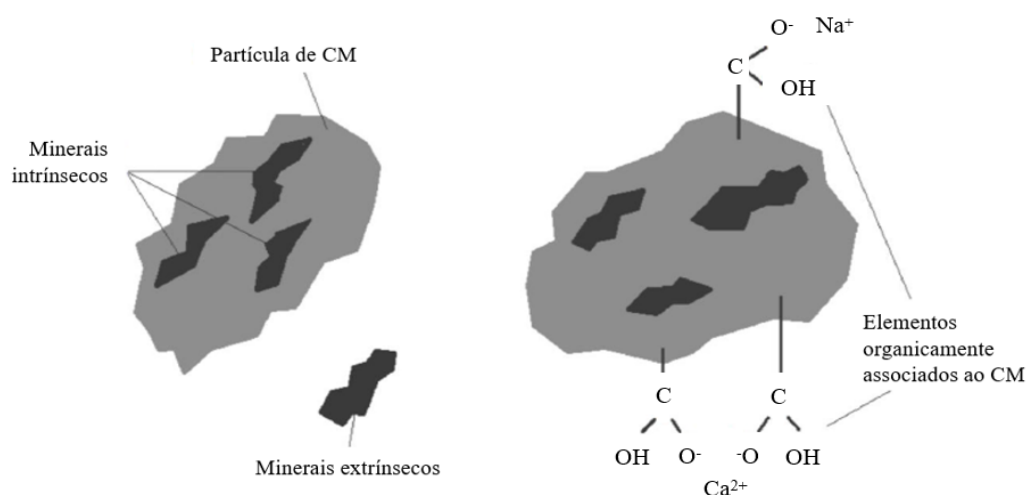


Figura 2.1 – Matéria mineral presente numa partícula de carvão (Adaptado de Stoch, 2015)

Para determinar dados quantitativos sobre a composição, tamanho e associações de minerais recorre-se a técnicas de análise avançadas, tais como microscopia eletrónica de varrimento (SEM) combinada com detetor de energia dispersiva (EDS) (Stoch, 2015). Como a fração inorgânica se encontra distribuída de forma aleatória, o processo de moagem do CM, para posterior pulverização, conduz à formação de partículas micrométricas com diferentes dimensões e composição variável.

2.1.2. Tipos de carvão mineral

Durante o processo de incarbonização, ocorre a libertação das fases voláteis da matéria orgânica das plantas ricas em oxigénio e hidrogénio. Quanto maior for a libertação destas fases voláteis, maior será a riqueza do CM em termos de carbono. Por isso, apesar de quimicamente similares, esta matéria-prima pode ser classificada em diferentes tipos (Silva et al., 2008). Habitualmente são referidos quatro tipos: lenhite, sub-betuminoso, betuminoso e antracite. Onde cada tipo apresenta razões diferentes de carbono, compostos voláteis e poder calorífico, Tabela 2.1 (Sunshine, 2018a, 2018b, 2018c, 2018d).

Tabela 2.1 – Composição e características dos diversos tipos de CM (Sunshine, 2018a, 2018b, 2018c, 2018d).

Tipos de CM	%Carbono fixo	%Mat. volátil	%H	%Cinza	P. calorífico (BTU/lb)
Lenhite	25 – 35	45 – 55	20 – 70	≤ 50	4000 – 8300
Sub-betuminoso	35 – 45	≤ 45	10 – 45	≤ 10	8500 – 13000
Betuminoso	≤ 85	16 – 40	≤ 17	≤ 12	10500 – 15000
Antracite	80 – 95	≈5	5 – 15	10 – 20	13000 – 15000

Mat. volátil – matéria volátil; H – humidade; P. calorífico – poder calorífico.

Dos diferentes tipos de carvão é a lenhite que possui menor teor de carbono na sua composição e origina mais CV, portanto, tem menor qualidade. Também designado de “carvão castanho”, a lenhite é geologicamente mais recente, encontrando-se à superfície, não sendo necessária mineração subterrânea para a sua extração. Devido à grande quantidade de humidade, este CM necessita de ser seco para aumentar o seu poder calorífico (Sunshine, 2018d).

O CM sub-betuminoso está entre a lenhite e o betuminoso em termos de carbono fixo. Em geral, tem na sua composição mais humidade e matéria volátil, mas possui menos enxofre que o CM betuminoso. A sua combustão produz CV bastante alcalinas. É comum adicionar CM sub-betuminoso ao betuminoso para que os subprodutos alcalinos se liguem aos compostos de enxofre de forma a reduzir a formação de óxidos de enxofre (Sunshine, 2018a).

Existem dois tipos de CM betuminoso e o nome é derivado a uma substância na sua composição designada betume. O primeiro tipo é o térmico, usado nas centrais térmicas para a produção de energia elétrica. Na CTP, é este o tipo de CM utilizado para a produção de energia elétrica. O segundo tipo tem a designação de metalúrgico e é utilizado no processo de produção de coque, necessário na geração de aço e ferro. O CM betuminoso incendeia-se facilmente devido ao seu elevado teor de carbono e a sua combustão é perigosa para o ambiente devido aos gases libertados. Contém pirite e substâncias tóxicas, tais como o mercúrio e arsénio, que durante a combustão, são libertadas para o ambiente. À semelhança do que acontece com o CM sub-betuminoso, a queima liberta SO_x e NO_x , metais pesados e hidrocarbonetos (benzenos, alcenos, metano). Em termos de cinza, o CM betuminoso apresenta um teor semelhante ao sub-betuminoso (Sunshine, 2018c).

A antracite é geologicamente o CM mais antigo, encontrando-se a grandes profundidades, onde sofreu altas pressões e temperaturas, e por isso, possui a percentagem mais alta de carbono, atingindo em alguns casos 95% do seu peso total. A sua combustão liberta grandes quantidades de calor e produz menos fumos, devido à baixa percentagem de enxofre, nitrogénio e materiais voláteis. Atualmente, a antracite é utilizada para aquecimento de edifícios, tendo um custo superior aos outros tipos de CM (Sunshine, 2018b).

Em termos de densidade, o CM apresenta valores entre 1300-1500 kg/m^3 (Edgar, 1983), sendo significativamente menos denso do que a maiorias das rochas e matérias minerais. A baixa densidade relativamente a outras rochas deve-se à sua elevada porosidade (Ramandi et al., 2016).

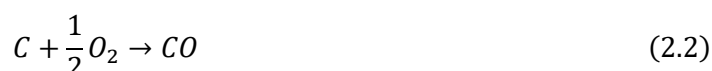
2.1.3. Processo de combustão do carvão mineral

As centrais térmicas que utilizam o CM como combustível podem utilizar dois tipos de combustão: em leito fluidizado ou CM pulverizado. Em Portugal, as centrais térmicas utilizam esta última tecnologia. Nestas centrais, o CM é pulverizado para a câmara de combustão com temperaturas entre 1400 e 1600°C, onde se mantém em suspensão em torno do centro da chama para que o rendimento seja maximizado. Este processo de combustão envolve várias etapas sequenciais, onde inicialmente ocorre a evaporação da água contida na superfície das partículas de CM e a libertação dos compostos voláteis (Shen, 2002). Posteriormente, ocorre a oxidação do carbono que provoca a desintegração dos grãos de CM, libertando a matéria mineral. Este processo envolve uma série de reações químicas que dão origem a vários gases e a diferentes partículas sólidas.

O CM é maioritariamente composto por carbono que apresenta apenas uma ligação simples (C-C) entre cada átomo. A oxidação do carbono produz dióxido de carbono, de acordo com a Eq. (2.1) (Shen, 2002):



Quando a combustão não é completa, ou seja, quando não existe oxigénio suficiente para oxidar todo o carbono, produz-se monóxido de carbono, Eq. (2.2). Este gás tem elevada toxicidade pelo que é sempre necessário um contínuo acompanhamento da reação de combustão para que o oxigénio presente seja sempre o necessário para garantir uma combustão completa (Shen, 2002):



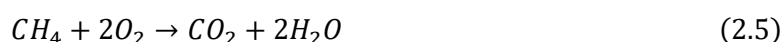
O monóxido de carbono por sua vez pode oxidar-se a dióxido de carbono (Shen, 2002):



Também é possível a reação entre o carbono e o dióxido de carbono (Shen, 2002):



Na composição do CM existem alguns hidrocarbonetos que são também oxidados, como por exemplo:



A oxidação do enxofre e nitrogénio origina gases com o potencial de formar chuvas ácidas:



Devido ao combustível se apresentar no estado sólido é bastante difícil obter uma boa mistura ar-sólido para garantir uma eficiência elevada. Durante a combustão ocorrem ainda um grande conjunto de reações complexas de desidratação, formação de gases e volatilização de compostos.

No final deste processo, as partículas sólidas de menores dimensões permanecem em suspensão na corrente gasosa, sendo arrastadas para a zona de depuração de gases, designando-se CV (Figura 2.2 a)). Por sua vez, as partículas de maiores dimensões fundem-se devido às altas temperaturas e aglomeram-se, dando origem às escórias (Figura 2.2 b)).

As escórias ou cinza de fundo, devido às suas dimensões e peso, caem no fundo da caldeira, de onde são posteriormente removidas com auxílio de raspadores. Por outro lado, são partículas bastante finas, sendo arrastadas pelos gases e recolhidas por separadores electrostáticos (Lee et al., 1999).

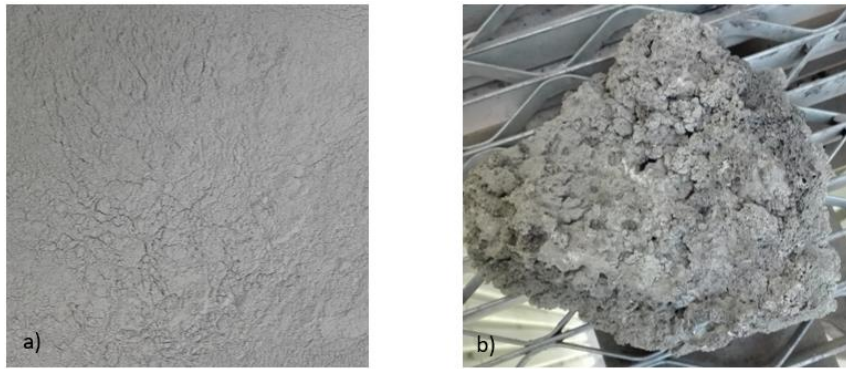


Figura 2.2 – a) cinza volante; b) escórias

2.1.4. Mecanismo de formação e morfologia das cinzas volantes

É o tipo de CM que vai influenciar fundamentalmente as características da CV, embora fatores como condições do processo de combustão e do sistema de recolha de CV possam também ter alguma influência.

Durante a combustão ocorrem diversas transformações físico-químicas na matéria orgânica e inorgânica do CM, tais como, decomposição, volatilização, fusão, aglomeração ou condensação, que levam à formação das CV (Jones, 1995). Como este resíduo é arrastado pelos gases da combustão, alguns compostos solidificam (e.g. aluminossilicatos), captando diversos elementos e adsorvendo outras partículas (Skousen et al., 2013). A Figura 2.3 resume o conjunto de transformações (Tomeczek and Palugniok, 2002).

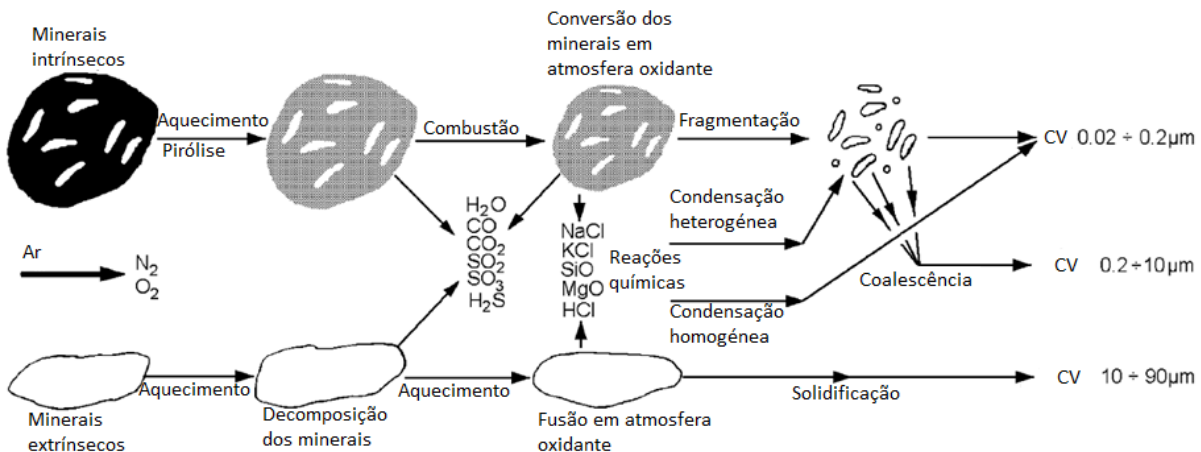


Figura 2.3 – Transformações da matéria mineral do carvão durante a combustão (Adaptado de Tomeczek and Palugniok, 2002)

É possível considerar dois mecanismos independentes no processo de combustão da matéria mineral: transformação dos minerais intrínsecos e transformação dos minerais extrínsecos (Blissett and Rowson, 2012). Para os minerais intrínsecos, numa fase inicial da combustão, os minerais associados à matéria orgânica sofrem pirólise e formam partículas com

teor mais baixo em carbono, mas com a matéria mineral ainda inalterada. Numa segunda fase, ocorre a oxidação completa da matéria orgânica do CM, onde se liberta a maior parte dos gases de combustão, que posteriormente, sofrem reações químicas homogêneas e heterogêneas dando origem a partículas com diâmetros entre 0,02 e 10 μm (Tomeczek and Palugniok, 2002). Estas duas fases podem ocorrer de modo sequencial ou em simultâneo, dependendo das condições de combustão. O tempo necessário para a combustão completa é geralmente inferior a 1 s, mas varia consoante a mistura combustível-ar e o tipo de CM utilizado. A matéria inorgânica não volátil permanece na fração sólida após a combustão. À medida que a temperatura das partículas de CM aumenta, ocorre a fragmentação da matéria inorgânica, formando também CV. Caso ocorra a fusão e coalescência dos fragmentos, as partículas terão dimensões entre 0,2 e 10 μm ; caso contrário terão dimensões mais reduzidas: 0,02 a 0,2 μm (Tomeczek and Palugniok, 2002). Durante a combustão, uma pequena parte da matéria mineral intrínseca volatiliza e condensa, formando partículas com dimensões próximas de 0,05 μm responsáveis por 1% da CV total. As partículas finas podem ainda ser formadas por libertação direta de pequenas partículas inorgânicas durante o processo de combustão, ou ainda, por atrito de grandes partículas formadas através de matéria mineral extrínseca. O segundo mecanismo está relacionado com os minerais extrínsecos e conduz à formação das partículas com maior dimensão. Inicialmente, com o aumento da temperatura, a matéria mineral extrínseca liberta os componentes voláteis. Quando a temperatura atinge o ponto de fusão, os minerais fundem e aglomeram-se formando CV entre os 10 e 90 μm (Tomeczek and Palugniok, 2002).

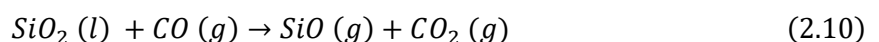
Em certas condições, a fase gasosa pode tornar-se supersaturada, devido ao início da condensação homogênea dos compostos químicos presentes nas partículas finas de CM. O mecanismo de supersaturação pode ser ilustrado pela Eq. (2.8), Eq (2.9) e Eq (2.10) (Tomeczek and Palugniok, 2002):



Se a pressão parcial for maior que a pressão de equilíbrio, sobre o líquido SiO_2 ocorre a nucleação homogênea:



Em zonas com baixo teor de oxigénio ocorre a redução do líquido SiO_2 :



Portanto, a pressão parcial de SiO_2 será controlada pela pressão parcial do CO e CO_2 nos gases. Devido à alta taxa de vaporização do sódio, este é bastante propenso a condensar homogeneamente na fase gasosa. O sódio ocorre na CV sob a forma de sais (NaCl , Na_2SO_4) ou de grandes partículas com silício (NaAlSiO_4).

Apesar dos mecanismos acima abordados explicarem a maioria da formação das CV, podem existir partículas com dimensões que excedem os 90 μm previstos teoricamente. Tal acontece devido à aglomeração das partículas nos estados líquidos e plásticos. As transformações químicas da matéria inorgânica estão relacionadas sobretudo com aluminossilicatos, silicatos, sulfatos, fosfatos, cloretos e sulfetos. Os óxidos de ferro também são importantes nestas transformações (Kaur and Goyal, 2016).

Em termos morfológicos, análises de SEM, revelaram que para além das esferas sólidas e das partículas de carbono que não sofreram combustão, a CV (Figura 2.4, a)) também é composta por partículas esféricas ocas, designadas cenosferas (Figura 2.4, b) e c)) (Ranjbar and Kuenzel, 2017). Estas partículas podem ainda conter no interior outras cenosferas mais pequenas (Figura 2.4 c)).

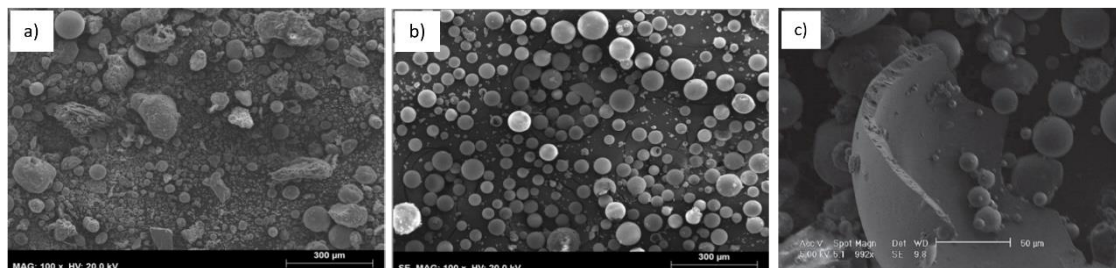


Figura 2.4 – Exemplos de imagens obtidas por SEM. a) cinza volante (Ranjbar and Kuenzel, 2017); b) cenosferas ((Ranjbar and Kuenzel, 2017); c) cenosfera danificada (Blissett and Rowson, 2012).

Numa amostra de CV, a concentração das cenosferas varia desde os 0,01 até 4,8% (m/m), embora a concentração normal seja dos 0,3 até aos 1,5% (m/m). Têm um diâmetro entre 5 e 500 μm , embora a distribuição normal de diâmetros seja entre 20 e 300 μm , o que lhes confere uma grande área superficial. A composição química destas partículas é semelhante às partículas sólidas de CV e dependem do tipo de CM e das condições do processo de combustão. Como são partículas esféricas ocas com parede fina, têm menor densidade, abaixo de 1 g/cm^3 (Yao et al., 2015).

2.1.5. Propriedades e composição das cinzas volantes

A composição química da CV depende da composição do carvão e das transformações que ocorrem durante a combustão. Cerca de 316 minerais individuais e 188 grupos de minerais já foram identificados em várias amostras de CV (Vassilev and Vassileva, 2005). A Tabela 2.2 apresenta a variação da composição neste resíduo consoante o tipo de CM (Ahmaruzzaman, 2010).

Tabela 2.2 – Composição da CV proveniente de diferentes tipos de CM (Ahmaruzzaman, 2010)

Componente (%)	Lenhite	Sub-betuminoso	Betuminoso/Antracite
SiO ₂	15 – 45	40 – 60	20 – 60
Al ₂ O ₃	10 – 25	20 – 30	5 – 35
Fe ₂ O ₃	4 – 15	4 – 10	10 – 40
CaO	15 – 40	5 – 30	1 – 12
MgO	3 – 10	1 – 6	0 – 5
SO ₃	0 – 10	0 – 2	0 – 4
Na ₂ O	0 – 6	0 – 2	0 – 4
K ₂ O	0 – 4	0 – 4	0 – 3
LOI	0 – 3	0 – 3	0 – 15

LOI – *loss of ignition* a 950 °C

Sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), óxido de ferro (Fe₂O₃) e óxido de cálcio (CaO) são os principais componentes químicos da CV, constituindo entre 95-99%. MgO, Na₂O, K₂O, SO₃, P₂O₅ são os compostos secundários, constituindo entre 0,5-3,5%. Existe ainda quantidades variáveis de carbono que não sofreram combustão. Através do teste LOI (*loss on ignition*) é possível determinar a quantidade de carbono presente nas CV (Mohebbi et al., 2015).

De acordo com o teor em cálcio e sílica, as CV podem ser calcárias ou siliciosas. A combustão de lenhite e de CM sub-betuminoso originam CV caracterizadas por alta percentagem de CaO e de MgO, logo são consideradas calcárias e possuem propriedades pozolânicas e hidráulicas. Por sua vez, apresentam baixas quantidades de SiO₂ e Al₂O₃, quando comparadas com as CV de carvão betuminoso e antracite, que são classificadas de siliciosas, possuindo também propriedades pozolânicas. As CV destes dois tipos de carvão contêm menos de 10% de CaO, sendo ricas em aluminossilicatos.

A Tabela 2.3 mostra as concentrações elementares de CV, de acordo com a literatura. Elementos como cálcio, ferro e magnésio e fósforo são encontrados em concentrações elevadas. Adicionalmente, contêm metais pesados em quantidades variáveis. O termo metal pesado é aplicado ao grupo de elementos que têm uma densidade atômica superior a 6 g/cm³ (Xiyili et al., 2017). Em determinadas concentrações, estes elementos podem ser prejudiciais para o ambiente devido à sua toxicidade, *não-biodegradabilidade e natureza persistente*, como é o caso do chumbo, cádmio, níquel, cobre, zinco ou crómio (Bilal et al., 2013).

Tabela 2.3 – Concentração elementar nas CV (Shaheen et al., 2014).

	(Page et al., 1979)	(Adriano et al., 1980)	(Jala and Goyal, 2006)	(Tripathi et al., 2009)	(Pandey et al., 2009)	(Riehl et al., 2010)	(Lopareva-Pohu et al., 2011)
Elementos principais (g/kg)							
Al	1 – 17,3	n.d.	312	n.d.	4,8	108,5	0,047
Ca	1,1 – 222	5,4	34	0,029	n.d.	86,4	1,84
Fe	10 – 290	16	68	0,0032	4	36,6	0,31
K	1,5 – 35	1,8	10,8	0,072	n.d.	24,5	0,0021
Mg	0,4 – 76	1,2	1,4	0,017	n.d.	11,5	0,019
P	0,4 – 8	0,5	10,8	0,0027	1,1	2,1	0,0024
S	1 – 15	20	0,02	0,058	n.d.	2	0,013
Elementos vestigiais (mg/kg)							
As	2,3 – 6300	n.d.	6,2	<LD	n.d.	n.d.	20,4
B	10 – 618	50	n.d.	n.d.	28,9	n.d.	0,40
Cd	0,7 – 130	1,3	1,9	13,4	42,5	0,03	n.d.
Co	7 – 520	7	58	21,1	n.d.	26	17
Cr	10 – 1000	15	330	38,2	40,3	148	46
Cu	14 – 2800	19	0,002	65,8	58,4	57	38
Hg	0,02 – 1,0	0,18	n.d.	<LD	n.d.	n.d.	0,40
Mn	58 – 3000	100	739	0,006	69,3	679	418
Mo	7 – 160	3,0	4,0	ND	33,3	4,2	n.d.
Ni	6,3 – 4300	15	13	44,2	204,8	88	48
Pb	3,1 – 5000	16	35	20,0	40,2	97	39
V	n.d.	20	n.d.	n.d.	n.d.	182	n.d.
Se	0,2 – 134	3	3,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	10 – 3500	39	79	57,7	82,3	167	85

n.d. – não determinado

L.D – limite de detecção

2.2. Valorização das cinzas volantes

A queima de CM para a produção de energia, origina enormes quantidades de CV em todo o mundo. Estimativas apontam que anualmente cerca de 750 Mt são geradas no planeta (Blissett and Rowson, 2012) e que apenas 25% são utilizadas em contextos diversos (Wang, 2008). Deste modo, grande parte das CV são ainda depositadas em aterro. A gestão efetiva deste resíduo sem trazer efeitos ambientes adversos é um grande desafio para as centrais termoelétricas que utilizam carvão como matéria-prima. Nas secções seguintes, referem-se três vias possíveis de valorização.

2.2.1. Aditivo na indústria cimenteira

Ao longo dos anos, as CV têm sido principalmente utilizadas como aditivo na produção de cimento, devido às propriedades pozolânicas que apresentam. Estas propriedades são características de materiais ricos em sílica e alumina, que na presença de humidade reagem quimicamente com o hidróxido de cálcio, formando compostos com propriedades cimenteiras (Thomas, 2007). Dentro dos materiais pozolânicos encontram-se as CV, a microsílca, cinzas vulcânicas, entre outros.

A indústria cimenteira classifica a CV em duas classes, Tabela 2.4 (Thomas, 2007), de acordo com as suas propriedades: classe F e classe C.

Tabela 2.4 – Diferentes classes de CV para a indústria cimenteira (Thomas, 2007).

Classe	Descrição	Especificação química
F	CV produzida por combustão de CM betuminoso ou antracite, com propriedades pozolânicas.	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$
C	CV produzida por combustão de CM sub-betuminoso e lenhite, com propriedades pozolânicas e cimenteiras.	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 50\%$

A classe F apresenta características pozolânicas e consiste maioritariamente em CV siliciosa, com diferentes quantidades de quartzo, mulite, hematite e magnetite. Estas fases cristalinas são inertes no betão e requerem de uma fonte de álcalis ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para reagir e formar hidratos, não apresentando comportamento hidráulico significativo. A classe C é rica em óxido de cálcio, apresentando características cimenteiras e pozolânicas. Composta por cálcio-alumino-silicatos, esta classe origina reações mais rápidas, conferindo propriedades hidráulicas.

Em geral, a CV contém aluminossilicatos amorfos em quantidades variáveis de cálcio, que ao ser misturado com cimento Portland e água, reage com o hidróxido de cálcio (presente no cimento Portland), originando diferentes cálcio-silicatos hidratados e cálcio-aluminatos hidratados. Os compostos cálcio-silicatos hidratados são predominantes na hidratação do cimento Portland e responsáveis pela resistência do betão. As propriedades pozolânicas tornam este resíduo um bom substituto do cimento Portland na produção de betão, reduzindo o calor de hidratação e dessa forma reduzindo o risco de fissuras durante a fase inicial. Por outro lado, a permeabilidade do betão diminui, aumentando a durabilidade devido à redução de agentes iónicos (e.g. cloretos).

Tendo como objetivo a produção de betão, a CV tem sido utilizada como aditivo ao cimento em quantidades entre 15-25% por massa de betão produzido, embora essa percentagem varie consoante o destino final do betão produzido. Níveis entre os 30-50% podem ser utilizados na construção de grandes estruturas, para controlar a libertação de calor, garantindo boas propriedades mecânicas no betão (Thomas, 2007).

O desempenho da utilização de CV como aditivo do cimento Portland para a produção de betão é fortemente influenciado pelas suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas. O teor em cálcio é talvez o melhor indicador do potencial cimenteiro das CV, embora outros compostos também tenham influência no produto final, como é o caso dos álcalis (Na_2O e K_2O) e dos sulfatos. Um alto teor de carbono reduz a qualidade da CV porque origina a descoloração

do betão, bem como a sua segregação. Partículas com dimensões reduzidas aliadas a um baixo teor de carbono, reduzem as necessidades de água no betão. Tal permite a produção de betão com um teor de água inferior ao produzido apenas com cimento Portland (Thomas, 2007).

2.2.2. Adjuvante de secagem de lamas de ETAR

Apesar da área que mais tem contribuído para a gestão das CV seja a produção de cimento, existem várias alternativas onde as CV podem ser utilizadas. No âmbito deste trabalho, a via investigada foi como adjuvante de secagem de lamas de ETAR, tendo em vista a aplicação agrícola. De facto, à semelhança do que acontece com as CV, existem outros resíduos provenientes de outras atividades que necessitam de uma correta gestão para que os impactes ambientais sejam mínimos. Um bom exemplo desse tipo de resíduos são as lamas de ETAR (LA).

O tratamento de águas residuais produz grandes quantidades de LA, que consistem numa matriz complexa, com elevada humidade, compostos inorgânicos, microrganismos e alguma matéria orgânica que não sofreu degradação durante a depuração da água (Manara and Zabaniotou, 2012; Tyagi and Lo, 2013). Sem um correto tratamento, poderão constituir uma fonte de poluição ambiental significativa (Liu et al., 2014). A secagem térmica pode representar um estágio essencial para que sejam adequadamente geridas, designadamente na agricultura (Bennamoun et al., 2013). As LA secas têm volume e massa muito menores, pelo que, os custos de transporte, armazenamento e de operação são reduzidos consideravelmente. Além disso, este resíduo seco pode ainda ser utilizado na agricultura como condicionador de solos (se cumprir os requisitos legais), dado que contem elevado teor de matéria orgânica e outros nutrientes (Font et al., 2011).

A secagem de lamas envolve a evaporação de água, sendo o processo controlado pela transferência de massa e de calor. O transporte da humidade para o exterior dos grânulos de LA ocorre por ação capilar ou por difusão de líquido/vapor. A eficiência do mecanismo de secagem depende das ligações entre o sólido e a água (Font et al., 2011). Atualmente, vários autores tentam melhorar a eficiência do processo melhorando os equipamentos ou otimizando os parâmetros específicos (Liu et al., 2014). Uma das técnicas possíveis para aumentar a eficiência da secagem é o recurso a materiais adjuvantes, de forma a auxiliar a quebra das ligações entre água e sólido ou aumentar a porosidade. No âmbito deste trabalho, foi analisada a possibilidade de utilizar as CV como um agente de secagem de LA.

O processo de secagem depende de vários fatores que podem afetar a taxa de secagem, tais como: temperatura, humidade relativa, velocidade do ar, presença de agentes físico-químicos de secagem, e dimensões dos grânulos (Danish et al., 2016). No âmbito deste

trabalho, estudou-se o efeito da temperatura, bem como o efeito de diferentes quantidades de CV como agente de secagem das LA. Teoricamente, durante um processo de secagem em que as condições operatórias iniciais são mantidas, a humidade tem um comportamento padrão semelhante ao da Figura 2.5.

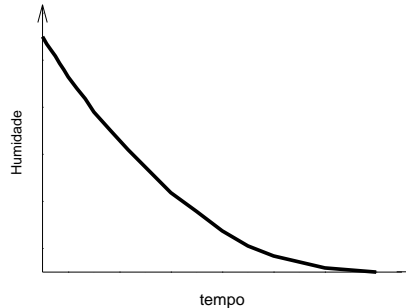


Figura 2.5 – Evolução da humidade durante um processo de secagem

2.3 – Modelos matemáticos do processo de secagem

De forma a descrever o processo de secagem das lamas, incluindo a estimativa de parâmetros específicos e assim avaliar a eficiência, pode recorrer-se habitualmente a modelos matemáticos (Danish et al., 2016; Li et al., 2014; Tripathy and Kumar, 2009). Neste trabalho foram considerados dois modelos, que são descritos nas secções 2.3.1 e 2.3.2.

2.3.1 – Modelo difusional

O modelo difusional admite que o principal mecanismo de transporte da água do interior do material para o exterior é a difusão, e baseia-se na segunda Lei de Fick.

No espaço tridimensional, a segunda Lei de Fick pode ser escrita pela Eq. (2.11), e permite descrever a variação da quantidade M no tempo e no espaço apenas em função do coeficiente de difusão efetiva (D_{eff}).

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_{eff} \nabla^2 M \quad (2.11)$$

Para uma geometria cilíndrica, com coordenadas cartesianas r , θ , z , pode escrever-se a relação indicada pela Eq. (2.12).

$$\nabla^2 M = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial M}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 M}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 M}{\partial z^2} \quad (2.12)$$

Admitindo que a secagem ocorre em cilindros de comprimento infinito. Ou seja, a difusão nos topos do cilindro é muito menor do que a difusão através da área lateral do cilindro podendo ser desprezada. Então o processo pode ser modelado pela Eq. (2.13) (Tripathy and Kumar, 2009):

$$\frac{\partial M(r, t)}{\partial t} = D_{eff} \left(\frac{1}{r} \right) \left(\frac{\partial}{\partial r} \right) \left[r \left(\frac{\partial M(r, t)}{\partial r} \right) \right] \quad (2.13)$$

onde $M(r,t)$ é a humidade do material em cada posição r (m) e no tempo t (s), e D_{eff} é o coeficiente de difusão efetivo (m^2/s).

Considerando que a humidade inicial é uniforme no cilindro e que o gradiente de humidade ao longo do centro é simétrico, a condição inicial é dada pela Eq. (2.14), e as condições fronteira da simetria central e da superfície são dadas pelas Eq. (2.15) e Eq. (2.16), respetivamente (Tripathy and Kumar, 2009).

$$M(r, 0) = M_0 \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial M(0, t)}{\partial r} = 0 \quad (2.15)$$

$$-D_{eff} \frac{\partial M(R_c, t)}{\partial r} = h_m [M(R_c, t) - M_\infty] \quad (2.16)$$

onde R_c é o raio do cilindro através do qual ocorre a difusão da água para o exterior (m), M_0 é a humidade existente no cilindro (base seca) em $t=0$, M_∞ é a humidade do ambiente envolvente (%), h_m é o coeficiente de transferência de massa por convecção à superfície do cilindro (m/s). D_{eff} engloba todos os fenómenos difusivos de transporte, nomeadamente difusão molecular, difusão de vapor e de líquido, fluxo hidrodinâmico, etc. M_0 , $M(r, t)$ e M_{eq} são dados pelas Eq. (2.17), Eq. (2.18) e Eq. (2.19), respetivamente (Danish et al., 2016).

$$M_0 = \frac{(W_i - W_f)}{W_f} \quad (2.17)$$

$$M(r, t) = \frac{(W(t) - W_f)}{W_f} \quad (2.18)$$

$$M_{eq} = \frac{(W_{eq} - W_f)}{W_f} \quad (2.19)$$

onde, W_i é o peso inicial do cilindro (g); W_f é o peso do cilindro no final da secagem (g); $W(r,t)$ é o peso do cilindro no tempo t (s), W_{eq} é o peso do cilindro quando este atinge o equilíbrio difusional com o ambiente envolvente (g) e M_{eq} é a humidade do cilindro quando este atinge equilíbrio dinâmico. Por sua vez, a taxa de secagem (DR) expressa em $g H_2O \text{ min}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ lama seca, que traduz a quantidade de água que abandona o cilindro por kg de lama seca e por minuto, é determinada pela Eq. (2.20).

$$DR = \frac{\partial M(r, t)}{\partial t} \approx \frac{\Delta M}{\Delta t} = \frac{M_i - M_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \quad (2.20)$$

A integração da Eq. (2.13) pode ser obtida com recurso a séries adimensionais de distribuição infinita de humidade ao longo de todo o volume. A solução final para a humidade média contida num cilindro infinito, também designada por razão de humidade (MR), é dada pela Eq. (2.21) (Tripathy and Kumar, 2009).

$$MR = \frac{M(r, t) - M_{eq}}{M_0 - M_{eq}} = \frac{4J_1^2(\mu_1)}{\mu_1^2 [J_0^2(\mu_1) + J_1^2(\mu_1)]} \times \exp\left(-\mu_1^2 \frac{D_{eff}}{R^2} t\right) \quad (2.21)$$

onde, J_0 e J_1 correspondem à função de Bessel de ordem 0 e 1, respectivamente; μ_1 é um parâmetro característico adimensional do modelo; t é o tempo (s) e R é a constante dos gases ideais ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$);

O parâmetro μ_1 é dado pela Eq. (2.22) (Tripathy and Kumar, 2009).

$$\mu_1^2 = (\mu_1^2)_\infty \frac{1}{1 + \frac{A_1}{Bi_m^p}} \quad (2.22)$$

onde Bi_m é o número de Biot para a transferência de massa ($= h_m \frac{R}{D_{eff}}$); $(\mu_1)_\infty$ é o valor de μ_1 quando o $Bi_m = \infty$. Para um cilindro, $(\mu_1)_\infty = 2,4048$, $A_1 = 2,45$ e $p = 1,04$. De forma a simplificar a análise, o Bi_m pode ser estimado pelo fator de atraso (*lag factor*), k_0 , da curva característica de secagem, (Tripathy and Kumar, 2009).

$$Bi_m = \frac{3,356 \times \ln(k_0)}{1 - 3,948} \quad (2.23)$$

2.3.2 – Modelo de camada fina

O modelo de camada fina é muito simples, e traduz o processo pela Eq. (2.24) (Babalís and Belessiotis, 2004; Ghodake et al., 2006; Ibrahim and Sadik, 1998).

$$MR(t) = k_0 \exp(-kt) \quad (2.24)$$

onde k_0 corresponde ao *lag factor* referido na Eq. (2.23) e k corresponde à constante cinética da secagem (s). Logaritmando, obtém-se a Eq. (2.25),

$$\ln(MR) = \ln(k_0) - kt \quad (2.25)$$

que permite estimar graficamente de modo simples os dois parâmetros do modelo (k e k_0).

Confrontando as equações Eq. (2.21) e (2.24), que descrevem os dois modelos de secagem, obtém-se o coeficiente de difusão efetiva, D_{eff} , e o coeficiente de transferência de massa por convecção (h_m):

$$D_{eff} = k \frac{R_c^2}{\mu_1^2} \quad (2.26)$$

$$h_m = Bi_m \frac{D_{eff}}{R_c} \quad (2.27)$$

Os restantes parâmetros do processo de secagem, nomeadamente a energia de ativação, E_a (kJ/mol), e o fator de difusão D_0 , (m^2/s), são obtidos pela equação de Arrhenius (Danish et al., 2016).

$$D_{eff} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.28)$$

Logaritmando a Eq. (2.29) (Dissa et al., 2008).

$$\ln(D_{eff}) = \ln(D_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (2.29)$$

onde T é a temperatura de secagem (K). Assim, representando graficamente $\ln(D_{eff})$ em função de $1/T$, obtém-se E_a e D_0 .

2.3.2. Aplicação de cinzas volantes e lamas de ETAR em solos agrícolas

Em geral, o pH dos solos e a quantidade de nutrientes disponível estão intimamente ligados. Assim, é expectável que uma interação entre a CV predominantemente inorgânica e um material orgânico resultem numa melhoria para os solos e crescimento das plantas (Page et al., 1979). Por isso, têm-se estudado o efeito que a mistura de CV e LA tem nos solos. A utilização de um material rico em matéria orgânica como aditivo nos solos agrícolas reduz a concentração de metais pesados mobilizáveis, baixa a razão C/N, fornece compostos orgânicos que promovem o crescimento e diversidade microbológica (Wong and Wong, 1986). A literatura mostra que a utilização de uma mistura de CV/LA/CaO resultaram no efeito benéfico para o solo e numa redução da toxicidade das LA, com a eliminação de vários agentes patogénicos (Reynolds et al., 1999). A incorporação de CV com LA no solo resultou numa melhoria no pH, Ca, Mg e P, e na redução de metais pesados mobilizáveis, como o Cd e o Ni, impulsionando o crescimento e a produção de milho, batata e feijão (Truter et al., 2001).

3. CENTRAL TERMOELÉTRICA DO PEGO

A CTP localiza-se no concelho de Abrantes, a 150 km de Lisboa, e foi construída entre 1989 e 1995. A instalação tem uma potência elétrica instalada de 628 MW, dividida por 2 grupos produtores de energia elétrica. Em 2010 foram adicionados numa área adjacente, 2 grupos de ciclo combinado a gás natural (*Combined Cycle Gas Turbine – CCGT*) com uma potência individual de 400 MW. A Figura 3.1 mostra a localização da CTP.

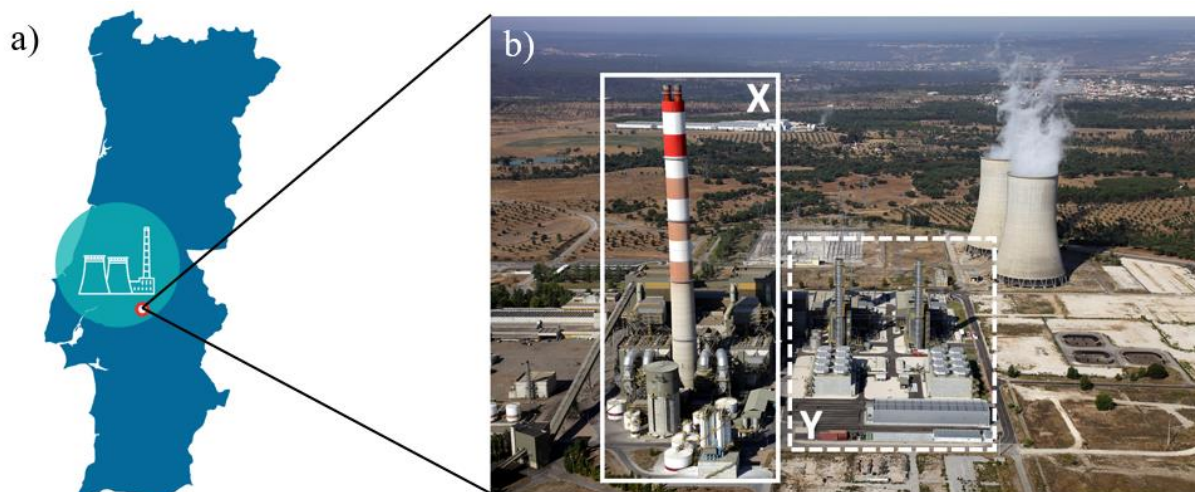


Figura 3.1 – a) Localização geográfica; b) Vista aérea da CTP (X – central a carvão; Y – central a gás natural)

Atualmente, a CTP engloba três empresas: Tejo Energia, Pegop e CarboPego. A Tejo Energia é a responsável pela gestão de toda a CTP, bem como da Pegop (operação e manutenção) e CarboPego (fornecimento de CM). A TrustEnergy e a Endesa são as únicas acionistas destas empresas.

3.1. Processo da CTP

Para a produção de energia elétrica, é necessário um processo complexo que envolve vários equipamentos. Como a CTP é constituída por dois grupos produtores de energia elétrica independentes, todas as instalações referidas existem em duplicado. A Figura 3.2 ilustra os principais equipamentos utilizados para a produção de eletricidade na CTP (Tejo Energia and Pegop, 2011).

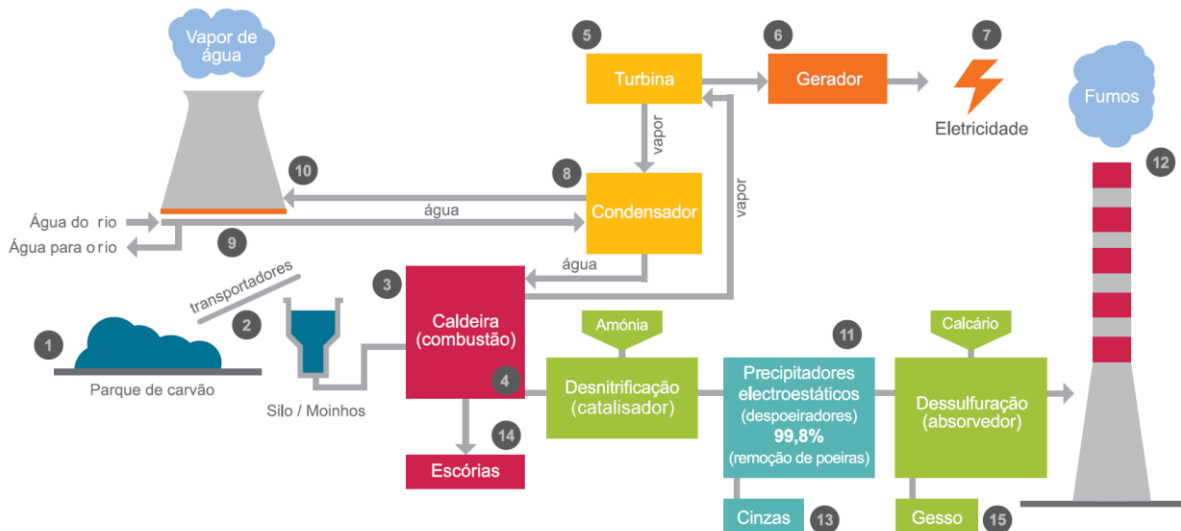


Figura 3.2 – Esquema representativo da produção de energia elétrica a partir do carvão na Central (Adaptado de Tejo Energia and Pegop, 2011). (1) descarga de carvão; (2) telas transportadoras de carvão; (3) câmara de combustão; (4) saída dos gases de combustão; (5) turbina; (6) alternador/gerador; (7) energia elétrica; (8) condensador; (9) saída de água fria da torre de arrefecimento; (10) entrada de água quente na torre de arrefecimento; (11) precipitadores electrostáticos; (12) chaminé; (13) cinza volante; (14) escórias; (15) gesso

O processo da CTP compreende 4 etapas fundamentais:

1. Percurso do carvão;
2. Grupo gerador de vapor;
3. Grupo gerador de electricidade;
4. Circuito da água;

O CM para a produção de energia elétrica na CTP tem origem em várias partes do mundo, mas maioritariamente é da Colômbia e África do Sul. Entra em Portugal pelo Porto de Sines, e segue por via-férrea até à CTP. Em média, 5200 t/dia de CM são recebidas na CTP, distribuídas por 4 comboios. A Figura 3.3 mostra a evolução do consumo de matéria-prima desde 1993 até 2017.

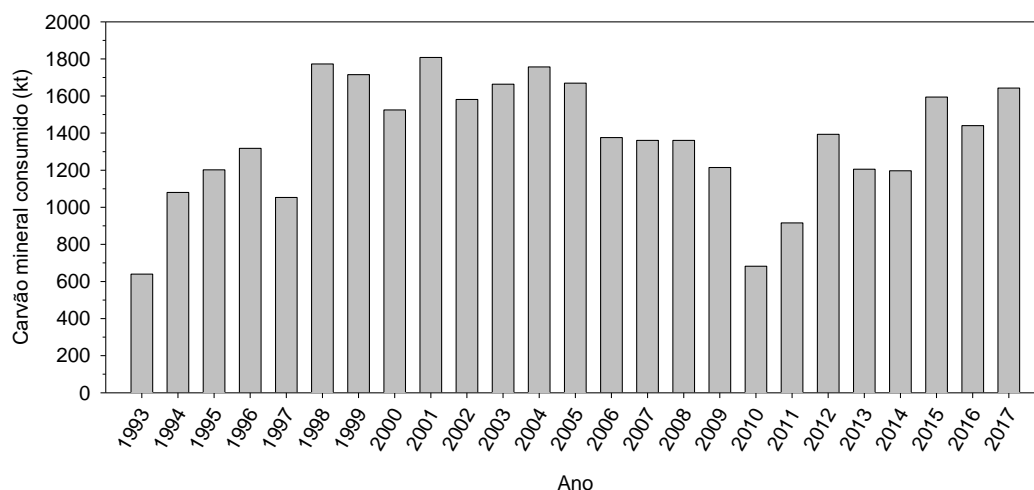


Figura 3.3 – Carvão consumido até ao ano de 2017 na Central.

Os comboios são descarregados por meio de um sistema automático provocando a queda da matéria-prima no depósito de descarga, Figura 3.2 (1). Dois tapetes transportadores, Figura 3.2 (2) conduzem o CM tanto para o grupo gerador de vapor para consumo imediato Figura 3.2 (3), como para o parque de armazenamento, Figura 3.2 (1). Para que atinja a granulometria ideal para a queima ($< 90 \mu\text{m}$ de diâmetro), é necessária uma fase de moagem, a montante da caldeira.

O grupo gerador de vapor é composto pela caldeira, Figura 3.2 (3), no interior da qual ocorre queima controlada de CM pulverizado, com uma capacidade máxima de 108 ton/h. O calor proveniente dessa combustão, é transferido para a água que circula em tubos interiores, produzindo 950 t de vapor/h. Os gases obtidos através da queima do CM, Figura 3.2 (4) são aspirados por moto-ventiladores e descarregados na base da chaminé, à pressão atmosférica, que posteriormente ascendem até ao topo e são expulsos. A chaminé, Figura 3.2 (12), está equipada com variados equipamentos de deteção e monitorização de fumos e partículas, que asseguram o cumprimento de todos os parâmetros legais. Além da questão ambiental, a monitorização dos gases dá também indicações sobre a eficiência da combustão.

O grupo gerador de eletricidade inclui uma turbina, Figura 3.2 (5), que fornece a energia mecânica necessária para a produção de energia elétrica no alternador/gerador, Figura 3.2 (6). O vapor ao circular na turbina, origina a rotação do veio a 3000 rpm. O alternador/gerador é considerado o “coração” das centrais térmicas, na medida em que é responsável pela produção de energia elétrica Figura 3.2 (7). Este equipamento converte com alto rendimento a energia mecânica proveniente da turbina em energia elétrica com uma potência de 300 MW.

Toda a água utilizada na CTP é captada no rio Tejo e bombeada (a um caudal máximo de $2.18 \text{ m}^3/\text{s}$), para o circuito fechado entre o condensador, Figura 3.2 (8), e a torre de arrefecimento. A água é tratada quimicamente para atingir as condições de qualidade adequadas para o normal funcionamento dos equipamentos. É no condensador que ocorre a troca de calor entre a água e o vapor que abandona a turbina, dando início a um novo ciclo termodinâmico através da condensação do vapor. A água resultante dessa condensação é devolvida ao tanque de alimentação da caldeira. A torre de refrigeração arrefece a água proveniente do condensador Figura 3.2 (10), por convecção natural, ao ser pulverizada na sua parte superior a 115 m de altura. Uma parte significativa de água é aqui perdida sob a forma de vapor, que sai pelo topo da torre. Após arrefecimento, Figura 3.2 (9), a água pode regressar ao condensador completando dessa forma o circuito, ou ser devolvida ao rio.

3.2. Principais resíduos da CTP

A gestão dos resíduos industriais é parte integrante de qualquer indústria, não só por questões ambientais, mas também por questões económicas. A Figura 3.4 mostra os fluxos principais na CTP. Os resíduos sólidos principais formados são as CV, as escórias e o gesso. Simultaneamente são emitidos para a atmosfera uma grande quantidade de gases. O principal objetivo é a produção de energia elétrica.

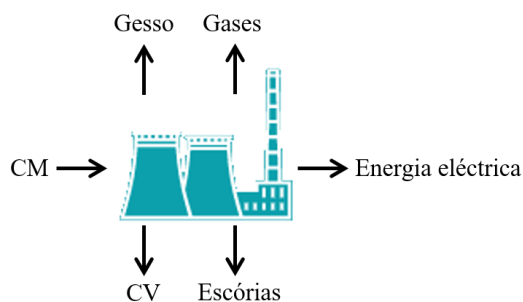


Figura 3.4 – Esquema com matérias-primas, produtos, subprodutos e resíduos da Central

As CV, Figura 3.2 (13), são um dos produtos formados na combustão do CM no interior da caldeira. Devido às dimensões reduzidas, são arrastadas pelas emissões gasosas resultantes da combustão, Figura 3.2 (4). Para evitar que estas sejam libertadas pela chaminé, são utilizados precipitadores electrostáticos, Figura 3.2 (11). Neste equipamento, as partículas são carregadas eletricamente, sendo atraídas para as placas coletoras. Um sistema mecânico de martelos provoca a queda das CV, por meio de um batimento controlado, para reservatórios situados na parte inferior do precipitador. Finalmente, este resíduo é encaminhado pneumáticamente para silos de armazenamento. Os precipitadores electrostáticos da CTP operam a um caudal de alimentação de 541 m³/s, apresentando uma taxa de remoção na ordem dos 99.8%. A concentração de partículas nas emissões gasosas é cerca de 15 mg/m³.

A CV é então armazenada em dois silos, Figura 3.5a), e pode ter dois trajetos diferentes, de acordo com as suas características. Caso cumpra requisitos pré-definidos é comercializada; caso contrário, é depositada em aterro, Figura 3.5b), por intermédio de camiões cisterna. Por vezes, toda a CV produzida é depositada em aterro, por não ter procura comercial.



Figura 3.5 – a) silos de armazenamento principais de cinza volante; b) vista aérea do aterro de cinzas.

Toda a CV depositada em aterro é previamente misturada com água para que a sua deposição não provoque nuvens de poeira (descarga húmida). Periodicamente, é também compactada para evitar a sua dispersão pelo vento. A plantação de vegetação nas fronteiras do aterro também é prática comum para evitar as perturbações causadas pelo vento. Para além da CV, o aterro ainda serve para a deposição de escórias e gesso. Como este tipo de resíduos está a céu aberto, o contacto direto com a água da chuva pode provocar lixiviados que são prejudiciais caso se infiltrem em lençóis de água subterrâneos. Para evitar que tal aconteça, o aterro está impermeabilizado em toda a sua extensão e ainda está rodeado com vários poços piezométricos que asseguram um rigoroso controlo da água subterrânea.

As escórias, Figura 3.2 (14), são também um resíduo que se forma durante a combustão de CM pulverizado, acumulando-se no fundo da caldeira. A Figura 3.6 apresenta a produção de escórias na CTP ao longo dos anos.

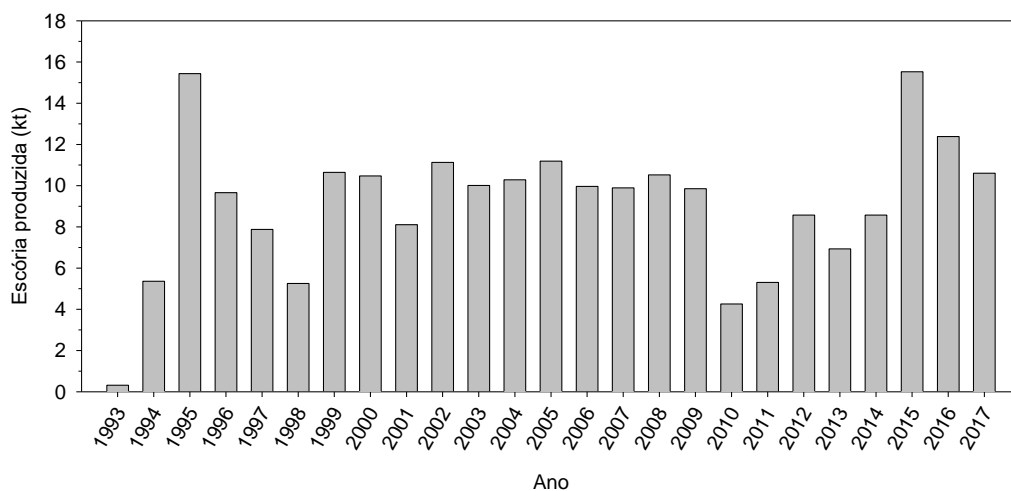
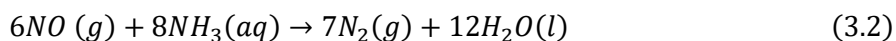
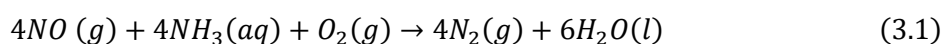


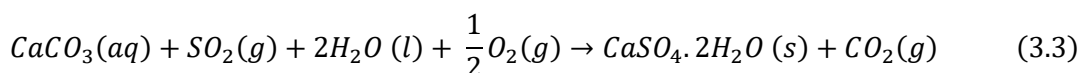
Figura 3.6 – Produção de escórias até ao ano de 2017 na Central.

Os gases de combustão são tratados de modo a minimizarem o impacto ambiental. No ano de 2006, surgiu como consequência da Diretiva 2001/80/EC um projeto de redução de emissões gasosas denominado *Large Combustion Plant Directive*. O objetivo é reduzir o teor de dióxido de enxofre (SO₂) e óxidos de azoto (NO_x) presente nos gases libertados para a atmosfera. Assim, foram construídas uma unidade de dessulfurização e uma unidade de desnitrificação na CTP.

Primeiramente, as emissões gasosas são sujeitas a uma Redução Catalítica Seletiva (SCR) na unidade de desnitrificação, com o objetivo de reduzir o NO_x em azoto (N₂). Para isso, é utilizada amónia como agente redutor:



Na unidade de dessulfurização, o SO₂ é removido das emissões gasosas por intermédio de absorvedores onde ocorrem reações de neutralização. Essa remoção é efetuada através da reação do SO₂ com CaCO₃ dando origem ao gesso (CaSO₄), Figura 3.2 (15):



3.2.1. Legislação aplicável

No sentido de cumprir com os compromissos ambientais e de acordo com o requerido pelas legislações em vigor, a CTP desenvolveu um Sistema de Gestão Ambiental (SGA), de acordo com os requisitos do Regulamento (CE) n° 761/2001, do Parlamento Europeu e do Conselho de 19 de março de 2001. Este regulamento permite a participação voluntária de organizações num sistema comunitário de ecogestão e auditoria (EMAS). O SGA é certificado pela Norma ISO 14001:2004, tendo sido a primeira unidade industrial em Portugal a obter esta certificação.

No caso das emissões gasosas, a Diretiva 2001/80/CE do Parlamento Europeu e do Conselho “relativa à limitação das emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes de grandes instalações de combustão” que foi transposta no Decreto-Lei n° 178/2003, de 5 de agosto, limita não só as quantidades de NO_x e de SO_x, como também as quantidades de partículas para o ambiente. Na Tabela 3.1 estão discriminados os limites máximos de SO₂ e NO_x nas emissões gasosas.

Tabela 3.1 – Limites máximos legais para as emissões gasosas segundo a Diretiva 2001/80/CE.

Emissões	Limite em 2008 (mg/Nm ³)	Limite em 2016 (mg/Nm ³)
SO _x	400	200
NO _x	500	200
Partículas	50	50

A Diretiva nº 96/61/CE, do Conselho, de 24 de setembro, marcou o início da concretização de uma política de Prevenção e Controlo Integrados da Poluição (PCIP). Desde então, estão abrangidas pelo PCIP – “atividades económicas com poluição considerada significativa”. A CTP é uma dessas indústrias, por isso, é necessário uma Licença Ambiental, que neste caso é a Licença Ambiental nº 42/2007, emitida à Tejo Energia – Produção e Distribuição de Energia Elétrica, S.A.. Com vista ao total cumprimento dos limites legais estabelecidos, existem 7 estações de análise espalhadas por diferentes localidades em redor da CTP que fornecem informações em contínuo, acerca da qualidade do ar em termos de SO₂, NO_x e quantidade de partículas. Existe ainda mais 2 estações que estão localizadas no rio Tejo, que medem em contínuo a condutividade, o pH, a temperatura e o oxigénio dissolvido.

De modo a assegurar a correta recolha, armazenamento, transporte, reciclagem, reutilização ou eliminação dos resíduos, estes devem ser classificados com o código da Lista Europeia de Resíduos (LER), aprovada pela Decisão da Comissão 2014/955/EU. Os resíduos são definidos por um código de seis dígitos e os assinalados com “*” são classificados como resíduos perigosos. Na Tabela 3.2 são apresentados os códigos LER para os principais resíduos produzidos na CTP.

Tabela 3.2 – Códigos LER dos principais resíduos produzidos na CTP.

Designação do resíduo	Código LER
Cinzas, escórias e poeiras de caldeiras	10 01 01
Cinza volante da combustão do carvão	10 01 02
Resíduos provenientes da dessulfuração de gases de combustão (gesso)	10 01 05

3.2.2. Destino final dos resíduos

As CV e as escórias são resíduos obtidos a altas temperaturas, relativamente estáveis, e, cujo principal problema resulta da sua forma particulada e enorme quantidade produzida.

O destino final das escórias produzidas é o aterro, na medida em que não há, atualmente, nenhuma valorização significativa deste resíduo por parte de outras indústrias. Uma das razões

para isso acontecer prende-se com um facto deste resíduo possuir uma taxa significativa de metais pesados na sua composição.

Por sua vez, as CV são principalmente comercializadas. A indústria cimenteira é regularmente o destino final das CV produzidas, utilizando-as na produção de cimento e outros derivados. Nos últimos 10 anos, aproximadamente 73% da CV produzida na CTP foi comercializada. Na Figura 3.7 mostra-se a quantidade de CV comercializada, bem como a quantidade depositada em aterro ao longo dos anos.

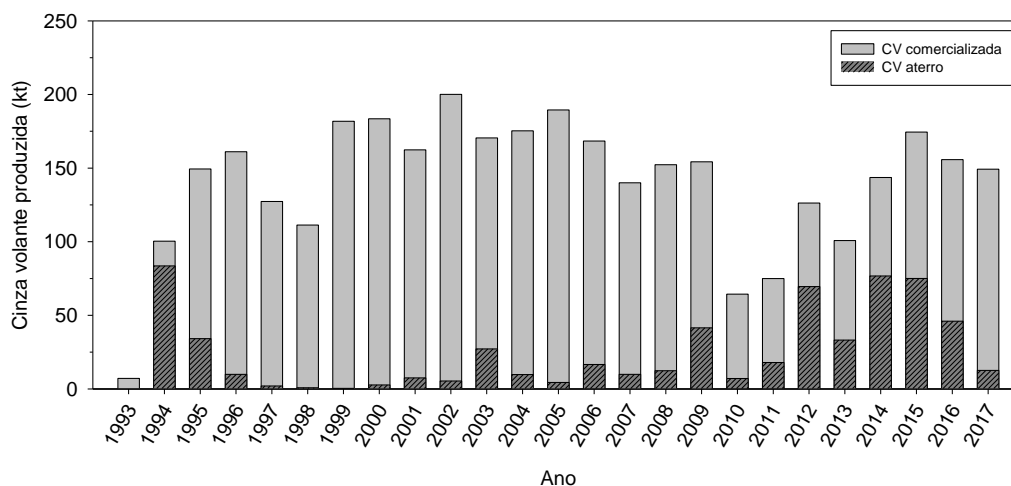


Figura 3.7 – Cinza volante comercializada e depositada em aterro.

O gesso formado na dessulfurização é armazenado em silos e posteriormente comercializado.

Finalmente, importa referir que a água utilizada no processo é devolvida ao rio, após tratamento.

3.3. Controlo de qualidade das CV produzidas

Para que possa ser comercializada, a CV é alvo de variados testes de controlo de qualidade, realizados no laboratório da CTP. Por imposição da indústria cimenteira, alguns dos ensaios necessitam de acreditação por parte do Instituto Português da Qualidade (IPQ). É através de um Sistema de Controlo de Produção de Cinzas Volantes (SCPCV) certificado pelo Laboratório de Engenharia Civil (LNEC) segundo a Norma NP EN 450 – Cinzas volantes para betão, que a CTP garante a qualidade das CV comercializadas.

Periodicamente, de 4 em 4 h, a CV é recolhida nos precipitadores electrostáticos e analisada ao nível do teor de inqueimados, e caso cumpra os requisitos, é encaminhada para os silos principais para ser armazenada e posteriormente comercializada. Caso contrário, é depositada em aterro.

A CV comercializada é diariamente analisada ao nível da quantidade de inqueimados (quantidade de carbono que não sofreu combustão) e da granulometria da amostra. Semanalmente são efetuados ensaios em relação ao óxido de cálcio livre (CaO livre). Mensalmente, são determinados o óxido de cálcio total, a percentagem de sulfatos e de cloretos.

Para além desta caracterização, a norma NP EN 450-1 regula ainda outros parâmetros que necessitam também ser determinados, Tabela 3.3. Para isso, a CTP envia, quinzenalmente, uma amostra de CV para o LNEC, para determinar a expansibilidade, índice de atividade (28 e 90 dias) e massa volúmica.

Tabela 3.3 – Requisitos para a CV ter valor comercial, segundo a Norma NP EN 450-1.

Parâmetro	Requisitos Norma NP EN 450-1
Inqueimados	Categoria B \leq 7.0% massa
Finura (45 μ m)	Categoria N \leq 25.0%
Cloretos	\leq 0.10% massa
CaO livre	\leq 1.6% massa
CaO total	\leq 10.0% massa
Sulfatos	\leq 3.0% massa
Expansibilidade	\leq 10mm
Índice de atividade – 28 dias	\geq 75%
Índice de atividade – 90 dias	\geq 85%
Massa volúmica	\approx 2300 kg/m ³

4. ESTADO DA ARTE

Nos últimos anos, vários estudos têm sido realizados de modo a potenciar a aplicação das CV de carvão em diversas áreas. Na prática, as cinzas podem ser utilizadas diretamente para atingir determinado objetivo, ou então, utilizadas indiretamente, como matéria-prima, na produção de outros materiais/produtos. A Figura 4.1 resume algumas das potenciais vias de utilização, de acordo com Ranjbar and Kuenzel, 2017.

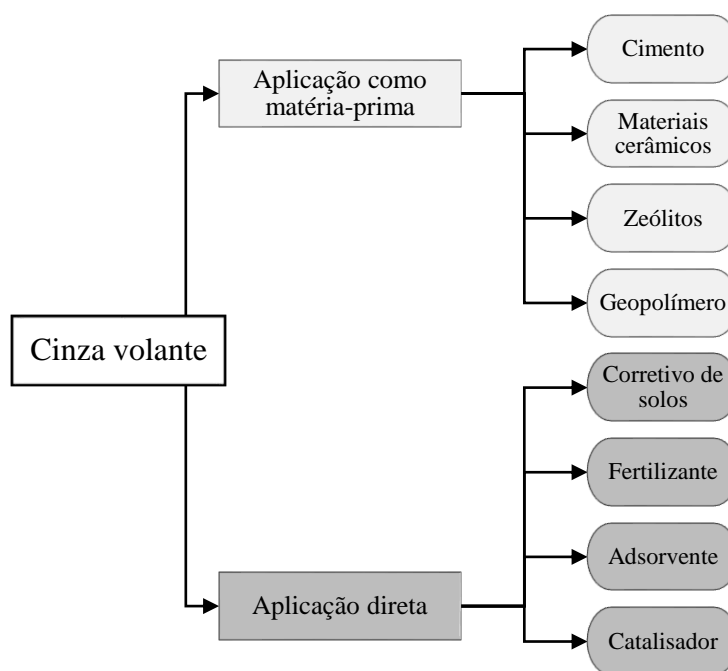


Figura 4.1 – Potenciais aplicações das cinzas volantes (Adaptado de Ranjbar and Kuenzel, 2017).

Tal como foi referido no Capítulo 2 relativo aos fundamentos teóricos, é a indústria da construção civil que predominantemente tem utilizado a CV como aditivo na produção do cimento portland. As propriedades cimenteiras em conjunto com o cimento portland, contribuem para aumentar as características pozolânicas e hidráulicas do cimento, melhorando a sua resistência. Foi no início do século XX, que Anon (1914) estudou o potencial de usar as CV como aditivo de cimento, mas só após o estudo feito pela Universidade da Califórnia, Barkley (Davis et al., 1937) é que começou a utilização em larga escala. Desde então, a sua utilização nesta área tem vindo sempre em crescimento.

A granulometria fina e natureza inorgânica tornam este resíduo adequado para ser utilizado como matéria na produção de materiais cerâmicos, sendo possível uma elevada taxa de incorporação nas pastas cerâmicas sem um pré-tratamento rigoroso. Pelas quantidades apreciáveis de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e Fe_2O_3 , entre outros óxidos, as CV têm sido consideradas como um aditivo de baixo custo para a indústria cerâmica. Investigadores estudaram a produção

de vidro, vidro cerâmico e materiais sinterizados a partir das CV misturadas com outros aditivos. Testes físicos e mecânicos revelaram que estes três tipos de materiais obtiveram valores semelhantes aos materiais produzidos por métodos convencionais sem utilização de resíduos (Erol et al., 2008).

Zeólitos são materiais ricos em aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos. São quimicamente constituídos por tetraedros de sílica (SiO_4)⁴⁻ e alumina (AlO_4)⁵⁻ ligados entre eles por iões de oxigénio. A estrutura tridimensional aumenta especialmente as suas propriedades. A síntese de zeólitos necessita de uma fonte de iões sílica e alumina, e temperatura elevada. Holler and Wirsching, (1985), foram pioneiros na síntese de zeólitos utilizando CV como fonte de alumina e sílica. O principal obstáculo deste processo é acelerar a reação química e manter as temperaturas entre 125-200 °C para que os minerais se dissolvam. Variando as condições operatórias do processo de síntese, é possível modificar as propriedades dos zeólitos, como por exemplo: razão solução ativadora/cinza volante, temperatura, pressão e tempo de reação. Variando tais parâmetros, pode obter-se diferentes tipos de zeólitos, utilizando a mesma amostra de CV (Querol et al., 2001).

Os geopolímeros representam polímeros de origem mineral e foram inicialmente desenvolvidos por Joseph Davitovits nos anos 70. O processo de geopolímerização envolve uma reação química num meio altamente alcalino, onde certos minerais, como sílica e alumina, criam polímeros com ligações do tipo Si-O-Al. A composição química destas estruturas é semelhante à dos zeólitos e exibem boas propriedades físicas, mecânicas e químicas. Isso inclui baixa densidade, micro e nano porosidade, grande resistência mecânica, boa estabilidade térmica, durabilidade e superfície resistente. Os geopolímeros têm potencial para serem aplicados em várias indústrias: transportadora, metalúrgica, mineira, aeroespacial, entre outras (Chen-Tan et al., 2009). Quando a sílica e a alumina são cedidos pela CV, designam-se de geopolímeros de cinza volante, e apresentam uma larga escala de aplicações, começando a ser comercializados para a produção de cimento (Van Deventer et al., 2012).

Adicionalmente, a CV também pode ser usada diretamente em aplicações agrícolas. A presença de nutrientes necessários para o crescimento das plantas, bem como o efeito positivo ao nível físico, químico e microbiológico nos solos, tornam este resíduo um material promissor para a agricultura. Inicialmente, a utilização das CV na agricultura foi proposta devido a apresentarem uma concentração relevante de K, Ca, Mg, S e P (Martens et al., 1970). Para além disso, a sua natureza alcalina (sais inorgânicos hidróxidos e carbonatos), permite a sua utilização como corretivo de pH dos solos. Phung et al., (1979) mostraram que a CV alcalina corresponde a 20% do grau de reagente de CaCO_3 no aumento do pH e no fornecimento de cálcio aos solos. Com a adição de quantidade apropriadas de CV, a densidade aparente dos

solos pode diminuir, o que melhora a sua porosidade e capacidade de reter água (Page et al., 1979); melhora ainda o arejamento e percolação do solo, reduz a formação de crosta e a condutividade hidráulica (Pandey and Singh, 2010). Devido à presença de metais na composição deste resíduo, a condutividade elétrica dos solos também aumenta. Contudo, a presença desses metais pode provocar lixiviados e contaminar as águas subterrâneas. Cerca de 5-30% dos elementos tóxicos, tais como, Cd, Cu e Pb são lixiviáveis (Natusch and Wallace, 1974). Embora a solubilidade destes elementos seja baixa, e em condições subterrâneas seja necessário um ano ou mais para as partículas absorverem água suficiente para produzir lixiviados (Eisenberg et al., 1986), é necessário um estudo prévio das quantidades a utilizar e uma completa caracterização da CV para cada caso. A acumulação de elementos como o B, Mo, Se e Al em quantidades elevadas, provoca a contaminação de culturas agrícolas e, consequentemente, influência na saúde humana e animal (Sharma and Kalra, 2006).

Como a maioria das CV são alcalinas e a superfície das partículas está carregada negativamente com alto pH, é expectável que remova metais iónicos por precipitação ou adsorção electrostática. Além disso, têm na sua composição carbono que tem uma elevada capacidade de adsorção, contribuindo para o aumento da área superficial. Por isso, tem sido investigada a hipótese de utilizar este resíduo industrial como adsorvente em aplicações gasosas e aquosas. Em 1984, foi considerada como um potencial adsorvente para remover Cu^{2+} de efluentes industriais (Panday et al., 1985). Mais recentemente, Polat et al. (2004), testou a sua utilização com diferentes composições químicas para remover B, As e uma grande variedade de outros metais iónicos, tais como, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Cr e Ni. Após uma série de experiências em coluna e *batch*, mais de 90% do B presente na água do mar, foi removido por adsorção. Cho et al. (2006), conduziu uma série de experiências em *batch* para avaliar a remoção de metais pesados (Zn, Pb, Cd e Cu) de uma solução aquosa utilizando partículas de CV. A maioria dos metais iónicos tiveram uma taxa de remoção de 95%. Para além de metais, também foi estudado a capacidade de remoção de poluentes orgânicos (Matheswaran and Karunanithi, 2007). Através da ativação do carbono presente nas partículas de CV, é possível promover a adsorção de NO_x (Lu and Do, 1991), através do aumento da área superficial e solubilidade. Uma boa capacidade de remoção de SO_2 também foi relatada por Izquierdo e Rubio (2008). A relação custo/capacidade de adsorção revelou que este resíduo também é um potencial adsorvente na captura de CO_2 (Sarmah et al., 2013).

A utilização das CV em aplicações catalíticas tem sido também bastante investigada para que se reduza o consumo de materiais com reservas limitadas e/ou custo elevado. Metais e óxidos metálicos são amplamente utilizados como catalisadores em diversas aplicações industriais. Como as CV são maioritariamente compostas por Al_2O_3 e SiO_2 , e têm uma grande

estabilidade térmica, a sua utilização em catalisadores heterogéneos providencia uma boa relação qualidade/custo (Wang and Lu, 2007).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios laboratoriais efetuados no âmbito deste trabalho foram realizados nos laboratórios da CTP e no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade de Coimbra (FCTUC). Os resultados da lixiviação das CV foram obtidos de laboratórios externos (A.LOGOS).

5.1. Amostragem

A amostragem das CV comercializadas, baseia-se na recolha de sólidos transportados através de um parafuso helicoidal localizado na tubagem de descarga dos silos principais, cujo movimento rotacional arrasta a cinza, Figura 5.1 a) – c). Cada amostra recolhida tem 2 kg (norma NP EN 450-1). No âmbito deste estudo, foi considerada uma amostra mensal de CV comercializada ao longo do ano de 2017, num total de 12 amostras, referidas como C1 – C12.

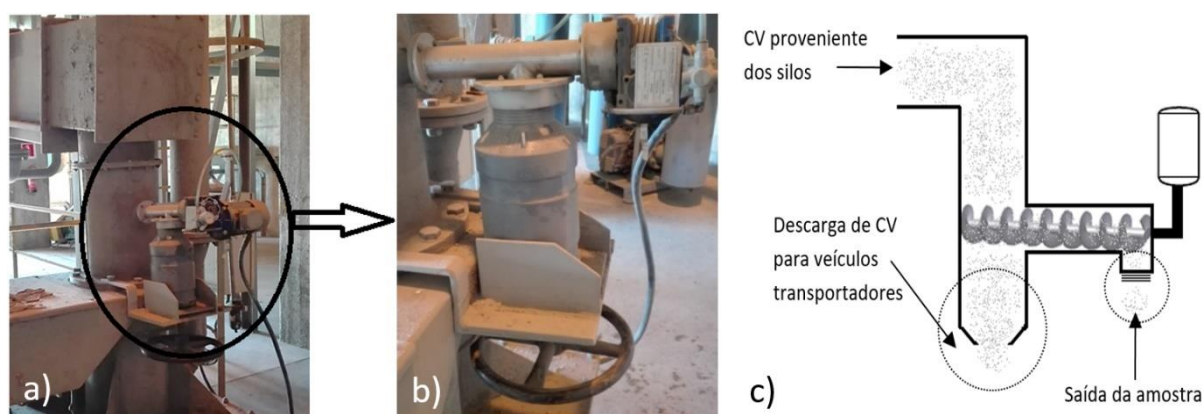


Figura 5.1 – a) e b) mecanismo de amostragem presente nos silos; c) representação esquemática.

Para a amostragem das CV depositadas anteriormente em aterro, foi utilizado uma ferramenta que permite a recolha de amostra em profundidade, Figura 5.2 a). No aterro, foram recolhidas 10 amostras em duas zonas do aterro: 5 amostras na zona 1 com alto teor de inqueimados (superior a 7%), designadas de A1 – A5, e 5 amostras na zona 2 com baixo teor de inqueimados (inferior a 7%), designadas de A6 – A10. A Figura 5.2 b) indica a localização da recolha de cada amostra em cada uma das zonas.



Figura 5.2 – a) Instrumentos de recolha de amostras de CV em profundidade; b) locais de amostragem na zona 1 do aterro (A1 – A5) e na zona 2 (A6 – A10).

5.2. Caracterização das CV

A Tabela 5.1 indica a referência das normas utilizadas para a preparação das amostras e para a determinação no laboratório dos diversos parâmetros relevantes em termos de controlo de qualidade das cinzas.

Tabela 5.1 – Normas Portuguesas utilizadas nas determinações laboratoriais.

Parâmetro	Norma Portuguesa
Preparação das amostras	NP EN 196-2 (2014) – secção 4.1.5 NP EN 196-7 (2008) NP EN 450-1 (2012)
Inqueimados	NP EN 196-2 (2014) – secção 4.4.1 NP EN 450-1 (2012)
Granulometria	NP EN 451-2 (1995)
Óxido de cálcio livre	NP EN 451-1 (2006)
Óxido de cálcio total	NP EN 196-2 (2014) – secção 4.5.14 NP EN 450-1 (2012)
Sulfatos	NP EN 196-2 (2014) – secção 4.4.2
Cloretos	NP EN 196-2 (2014) – secção 4.5.16

5.2.1. Preparação das amostras no laboratório

Para efetuar a caracterização dos diversos parâmetros, é necessário obter amostras representativas de CV, e a Figura 5.3 mostra o procedimento utilizado.

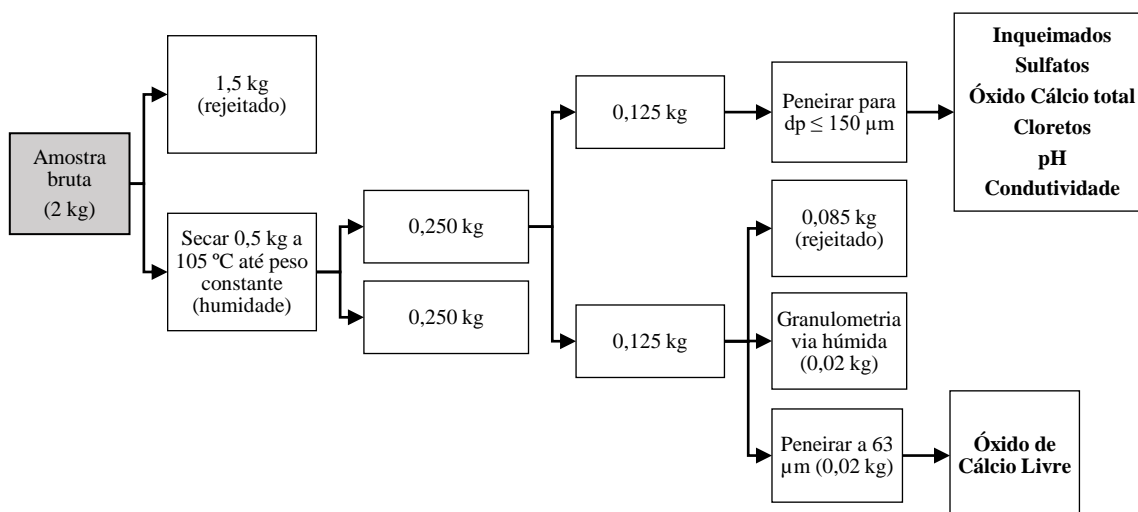


Figura 5.3 – Procedimento laboratorial de preparação de amostras de CV.

As amostras de cinza recolhidas (A1 – A10 e C1 – C12) foram divididas e secas numa estufa de temperatura regulada a 105 °C, até peso constante. Após a secagem, houve uma nova divisão, sendo uma parte rejeitada e a outra novamente dividida, para obter subamostras de 0,125 kg. Uma parte foi peneirada com um peneiro de 150 μm, para determinar inqueimados, óxido de cálcio total, sulfatos, cloretos, pH e condutividade. Da outra parte obteve-se por divisão 20 g de amostra que foram posteriormente peneiradas a 63 μm e utilizada para a determinação do óxido de cálcio livre; e cerca de 20 g de amostra para a caracterização granulométrica.

5.2.2. Humidade

A humidade da amostra bruta (tal qual recolhida do aterro) foi determinada colocando-a em tabuleiros secos e secando-a numa estufa a 105 °C, até peso constante. A humidade (M), foi determinada através da Eq. (5.1):

$$M(\%) = \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100 \quad (5.1)$$

onde, m_i é a massa da amostra bruta inicial (tal qual vem da amostragem) (g); m_s é a massa da amostra seca até peso constante (g).

5.2.3. pH e condutividade

Para a determinação do pH e da condutividade foi preparada uma suspensão onde se adicionou 1 g de amostra a 1 L de água ultrapura, mantida em agitação durante 24 h. Recorreu-se depois ao equipamento *Mettler Toledo SevenCompact Ph/Ion* para medir o pH. A medição da condutividade foi realizada através do equipamento *Mettler Toledo SevenCompact Conductivity*.

5.2.4. Inqueimados

O teor de inqueimados, %INQ, é determinado utilizando uma mufla e cadinhos de porcelana. Primeiramente, colocou-se aproximadamente 1 g de amostra seca em cada cadinho. De seguida, colocou-se o cadinho tapado no interior da mufla durante 5 min a 950 °C. Após o período de aquecimento, a tampa foi removida, permanecendo o cadinho destapado no interior da mufla durante 1 h à mesma temperatura. Após arrefecimento pesou-se o cadinho tapado e registou-se a massa remanescente, $m_{f,c}$. O teor de inqueimados, %INQ, presente na amostra foi determinado pela Eq. (5.2):

$$\%INQ = \frac{m_{i,s} - m_{f,c}}{m_{i,s}} \quad (5.2)$$

Neste ensaio foram realizadas três réplicas para cada amostra. O resultado apresentado representa a médias das réplicas.

5.2.5. Granulometria

A granulometria em amostras de cinza foi determinada por peneiração via húmida. Transferiu-se aproximadamente 1 g de amostra de CV para um peneiro de 0,045 mm, previamente seco e limpo. A amostra é completamente molhada com um ligeiro jato de água e de seguida é lavada através de um pulverizador cuja pressão da água é 80 kPa. O tempo de lavagem foi de 1 min e o bordo superior do aro do peneiro permaneceu a uma distância de 10 a 15 mm abaixo da extremidade do pulverizador. Após a lavagem, o peneiro foi lavado com 50 mL de H₂O e seco até peso constante numa estufa a 105 °C. A finura, %finura, expressa como fração do resíduo no peneiro com 0,045 mm de malha, em percentagem mássica, é obtida pela Eq. (5.3).

$$\%finura = \frac{(m_p - m_s) \times f}{m_0} \times 100 \quad (5.3)$$

onde, m_p é a massa do peneiro com o resíduo, após secagem (g); m_s é a massa do peneiro (g); m_0 é a massa da amostra (g); f é o fator de calibração do peneiro.

5.2.6. Óxido de cálcio livre

Inicialmente, colocou-se 1 a 1,5 g de amostra num balão de 250 mL, adicionando 12 mL de acetato de etilo ($C_4H_2O_8$) e 80 mL de 2-butanol ($C_4H_{10}O$). O balão foi ligado a um condensador e a um tubo de absorção, tendo estado em ebulição durante 3 h. De seguida, a mistura foi filtrada a quente, num cadinho filtrante com o auxílio de uma bomba de vácuo. O resíduo foi lavado com 50 mL de propanol-2 (C_3H_8O). Ao filtrado juntou-se algumas gotas de bromofenol (indicador) e titulou-se com HCl (0,10 M). O teor de CaO livre, $W_{CaO \text{ livre}}$, presente na amostra foi calculado pela Eq. (5.4):

$$W_{CaO \text{ livre}} = \frac{1/2 \times M(CaO) \times 0,1 \times V}{m \times 1000} \times 100 \quad (5.4)$$

onde, m é a massa de amostra (g) e V é o volume de HCl gasto na titulação (mL).

5.2.7. Óxido de cálcio total

A determinação do óxido de cálcio total (CaO total) é efetuada através de um titulador automático, de acordo com a norma NP EN 196-2 e NP EN 450-1. As amostras de CV foram tratadas de acordo com o procedimento descrito na Figura 5.4.

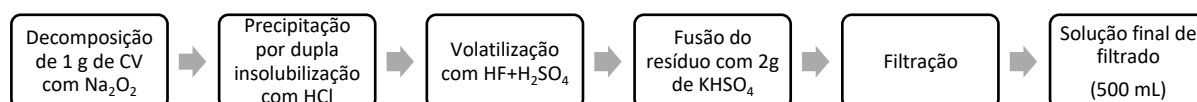


Figura 5.4 – Procedimento de preparação da amostra de CV para determinação do CaO total

Inicialmente, pesou-se um cadinho de platina previamente seco, com tampa, m_0 . Adicionou-se aproximadamente 1 g de CV ao cadinho e 3 g de peróxido de sódio (Na_2O_2). O cadinho foi colocado numa mufla durante 1 h a $550\text{ }^\circ\text{C}$, e depois de arrefecer até à temperatura ambiente, a massa fundida foi transferida para um copo de 400 mL, onde se lavou o cadinho com 150 mL de H_2O . O copo tapado com o vidro de relógio foi aquecido em banho de areia até à dissolução completa do sólido. Juntou-se 50 mL de HCl (concentrado) e evaporou-se totalmente a solução, no banho de areia. Após a evaporação, o resíduo foi tratado com 10 mL de HCl (concentrado), diluindo-se de seguida com 50 mL de H_2O e filtrando-se através de um papel de filtro. Após a lavagem com H_2O do papel filtro e do resíduo, procedeu-se a uma segunda evaporação do filtrado. Posteriormente à segunda evaporação, ao filtrado adicionou-se 10 mL de HCl (concentrado) e 50 mL de H_2O . Esta solução foi novamente filtrada a quente até ao desaparecimento dos iões Cl^- (determinados por titulação com $AgNO_3$), sendo transferida para um balão de 500 mL. O filtro e o resíduo foram calcinados até peso constante no cadinho, numa mufla a $1175\text{ }^\circ\text{C}$. O resíduo obtido após a calcinação foi humedecido com 1 mL de H_2O ,

10 mL de ácido fluorídrico (HF) e 2 gotas de HCl (concentrado). Evaporou-se em banho de areia, a 400 °C e calcinou-se o cadinho na mufla durante 10 min a 1175 °C. Após a calcinação, registou-se o peso do cadinho. Ao resíduo obtido foram adicionadas 2 g de bissulfato de potássio (KHSO₄) e fundiu-se ao rubro por meio de um bico de Bunsen. Adicionou-se 100 mL de H₂O e acidificou-se com 10 mL de HCl. Assim que o sólido se dissolveu, lavou-se com H₂O e transferiu-se a solução para o mesmo balão graduado de 500 mL. Da solução preparada, retirou-se 50 mL para um copo e diluiu-se com 50 mL de água destilada e 50 mL de trietanolamina (C₆H₁₅NO₃), ajustando-se o pH para 12,5 com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 4 M. Foi adicionado à solução 0,1 g de calceína (C₃₀H₂₆N₂O₁₃). Colocou-se o copo na placa do titulador automático e regulou-se o comprimento de onda a 520 nm. A titulação foi efetuada com solução de EDTA 0,03 M. O volume, V₁, gasto na titulação foi determinado pela intersecção da linha mais inclinada na zona de viragem do indicador com a linha de absorvância praticamente constante depois da viragem. O teor de CaO total é determinado pela Eq (5.5):

$$\%CaO_{total} = \frac{[EDTA] \times M(CaO) \times V_0 \times V_1 \times f_D}{1000 \times V_t \times m_0} \times 100 \quad (5.5)$$

onde, V₀ é o volume total da amostra (mL), V_t é o volume da amostra que vai ser titulada (mL), f_D é o fator de diluição e m₀ é a massa inicial da amostra (g).

O teste do nitrato de prata consistiu em recolher gotas de água de lavagem do precipitado, num tubo de ensaio onde se adicionou algumas gotas de solução de nitrato de prata. Caso existisse turvação na solução, a lavagem do precipitado continuava.

5.2.8. Sulfatos

Para a determinação do teor de sulfatos, pesou-se 1 g de CV para um copo de 250 mL e juntou-se 90 mL de H₂O e 10 mL de HCl concentrado. A solução digeriu em banho de areia, durante 15 min, a uma temperatura ligeiramente abaixo da temperatura de ebulição (aproximadamente 45 °C). Após esse período, filtrou-se a solução e o resíduo foi lavado com água desmineralizada quente, até ao desaparecimento dos iões cloreto. O volume de filtrado foi aumentado até 250 mL e (caso necessário) corrigiu-se o pH para 1 – 1,5 através de HCl. A solução foi levada à ebulição durante 5 min e adicionou-se gota a gota, 10 mL de cloreto de bário (BaCl₂) quente. Após 24 h de repouso, a solução foi filtrada e o resíduo lavado até ao desaparecimento dos iões cloreto no filtrado. O papel de filtro e o resíduo foram calcinados numa mufla a 950 °C até massa constante. Nesta reação forma-se sulfato de bário (BaSO₄) e como a norma expressa este parâmetro em SO₃, têm-se:

$$\%SO_3 = \frac{M(SO_3)}{M(BaSO_4)} \times \frac{(m_{\text{final}} - m_{\text{cad}})}{(m_0)} \times 100 \quad (5.6)$$

onde, m_0 é a massa de CV inicial; m_{cad} é o peso do cadinho vazio; m_{final} é o peso do cadinho mais o precipitado depois da calcinação.

5.2.9. Cloretos

O método utilizado inclui simultaneamente o teor total de cloretos e brometos, mas o resultado é expresso em ião cloreto (Cl^-). Foi pesado 1 g de CV para um copo de 400 mL e adicionou-se 50 mL de H_2O e 50 mL de HNO_3 . Após levar a solução à ebulição durante 2 min, juntou-se 5 mL de nitrato de prata, $AgNO_3$ (0.05 M) e filtrou-se em papel de filtro lavado com ácido nítrico. O copo, a vareta e o papel de filtro foram lavados com a mesma solução de ácido nítrico até que o volume do filtrado e das águas de lavagem seja aproximadamente 200 mL. Depois de arrefecer, foi adicionado 5 mL de indicador à solução filtrado e às águas de lavagem. A solução foi titulada com tiocianato de amónio. Em simultâneo, foi feito um ensaio em branco sem amostra de CV. O teor de cloreto, $\%Cl$, foi calculado pela Eq (5.7):

$$\%Cl = 1,773 \times V_{AgNO_3} \times \frac{(V_2 - V_1)}{1000 \times m_1 \times V_2} \times 100 \quad (5.7)$$

em que, V_{AgNO_3} é o volume da solução de nitrato de prata; V_1 é o volume da solução de tiocianato de amónio gasto na titulação da amostra (mL); V_2 é o volume da solução de tiocianato de amónio, gasto na titulação do branco (mL); m_1 é o peso da toma de amostra para o ensaio (g). Tendo em conta que a solução de nitrato de prata tem uma concentração molar de 0,05 mol/L, que corresponde a 8,49 g/L ($M(AgNO_3)=169,87$ g/mol), logo:

$$\frac{M(Cl) \times 8,49}{M(AgNO_3)} = 1,773 \text{ (g/L)} \quad (5.8)$$

5.2.10. Testes de lixiviação

Para determinar as quantidades (mg/L) de elementos constituintes das CV que lixiviam quando em contacto com a água, foram efetuados testes de lixiviação a algumas amostras de CV comercializada e de CV depositada em aterro. Para tal, adicionou-se 1 g de amostra a 1L de água ultrapura, o que resultou numa razão $L/S = 1000$. As amostras permaneceram em agitação durante 24 h. Após filtração, as concentrações dos metais pesados na solução foram determinadas por um laboratório externo (A.LOGOS), situado em Abrantes. Para tal, foi usado ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*).

5.2.11. Caracterização elementar

A análise elementar das cinzas foi efetuada através de fluorescência de raios-X (XRF). A preparação experimental foi efetuada segundo Healy et al. (2016). As 12 amostras de CV comercializada foram homogeneizadas e retirou-se 4 g, que foram utilizadas como amostra pelo XRF. O mesmo aconteceu com as CV do aterro, onde se homogeneizou as 10 amostras recolhidas. Os óxidos destas duas amostras foram analisados pelo espectrómetro *Nex CG Rigaku* e a análise estatística foi feita utilizando o software computacional *JMP Pro 13*.

5.3. Cinética de secagem

De forma a avaliar o potencial das CV como agente de secagem de lamas de ETAR (LA), foram efetuados testes cinéticos, utilizando uma estufa e uma balança eletrónica com uma capacidade das 0 às 3000 g e uma sensibilidade de $\pm 0,01$ g. As LA foram recolhidas na ETAR do Choupal em Coimbra. As CV utilizadas nestes ensaios foram obtidas através da mistura das 10 amostras recolhidas no aterro da CTP previamente secas (A1 – A10)

Os ensaios cinéticos foram realizados utilizando pequenos cilindros de 3 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro (Danish et al., 2016; Tripathy and Kumar, 2009), colocando cinco destes cilindros em 1 vidro de relógio com 9 cm de diâmetro, tal como demonstra a Figura 5.5. Os vidros de relógio foram colocados na estufa a uma temperatura previamente selecionada, e a massa de cada placa foi registada ao longo do tempo.



Figura 5.5 – Amostra dos cilindros utilizados nos estudos cinéticos.

Os estudos experimentais foram feitos em duplicado, a várias temperaturas (40, 70, 100 e 130 °C) e com diferentes percentagens de incorporação de CV na amostra de LA (0, 5, 10 e 15%). Para cada mistura de partida foi determinada a humidade inicial, pelo método descrito na secção 5.2.2.

5.4. Fitotoxicidade

Nos ensaios de fitotoxicidade foi utilizado o agrião-de-jardim, *Lepidium sativum* L., devido à resposta rápida e sensível desta planta a diferentes substâncias (Trautmann and Krasny, 1998). Neste estudo, avaliou-se a fitotoxicidade de 3 tipos de materiais: CV, LA e mistura LA/CV. Para extratos em diferentes razões líquido/sólido: 5/1; 10/1; 25/1; 50/1; 100/1; 200/1 e 500/1. A amostra de CV utilizada resultou da homogeneização das 10 amostras recolhidas em aterro (A1 – A10)

Inicialmente, foram preparados 21 extratos (7 para cada material testado), colocando as suspensões num agitador orbital durante 2 h que foram filtradas a vácuo no final deste período. Registou-se o pH e condutividade e de cada solução, e colocou-se 5 mL em cada caixa de Petri com 90 mm de diâmetro. Adicionalmente, em cada caixa de Petri foi colocado um papel de filtro, sobre o qual foram colocadas 10 sementes de agrião-de-jardim. As caixas de Petri fechadas, foram colocadas no interior de uma estufa a 25 °C durante 48 h (Munzuroglu and Geckil, 2002; Pinho et al., 2017). Cada amostra foi analisada em duplicado, incluindo o branco. Após o tempo de incubação, foi registado o número de sementes germinadas, \bar{N} , e mediu-se com um paquímetro o comprimento do radículo de cada semente, \bar{L} . A germinação das sementes relativamente ao teste de controlo, RSG, e o crescimento dos radículos relativamente ao teste de controlo, RRG, são dados pelas Eq. (5.9) e (5.10) (Pinho et al., 2017), respetivamente:

$$RSG = \frac{\bar{N}}{N_{br}} \times 100 \quad (5.9)$$

$$RRG = \frac{\bar{L}}{L_{br}} \times 100 \quad (5.10)$$

Estes dois parâmetros podem ser combinados no índice de germinação (GI) (Pinho et al., 2017):

$$GI = \frac{RSG \times RRG}{100} \quad (5.11)$$

5.5. Análise estatística

Quando se compara resultados diferentes provenientes de ensaios distintos é necessário garantir que esses resultados são estatisticamente diferentes. Através de uma análise de variância (ANOVA) é possível determinar se os conjuntos de resultados são estatisticamente semelhantes ou se apresentam diferenças.

A metodologia da ANOVA baseia-se na rejeição ou aceitação da hipótese nula ($H=0$), que representa a afirmação de que todas as médias são iguais. Quando os resultados rejeitam a hipótese nula, significa que os conjuntos de resultados diferem significativamente. Caso a hipótese nula seja aceite, os resultados são estatisticamente iguais.

A análise de variância ANOVA foi efetuada ao longo do trabalho sempre que se justificou, através do auxílio do software computacional Microsoft Excel 2016.

De forma a avaliar a capacidade preditiva dos modelos de secagem em estudo, efetuou-se uma análise estatística que consistiu em calcular o erro absoluto médio (MAE), erro quadrático médio (RMSE) e erro padrão (SE), para cada ensaio efetuado.

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |MR_{exp,i} - MR_{pred,i}| \quad (5,12)$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{pred,i})^2 \right]^{1/2} \quad (2.13)$$

$$SE = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{pred,i})^2}}{N - 1} \quad (5.14)$$

onde, $MR_{exp,i}$ e $MR_{pred,i}$ é o valor experimental e o calculado da razão de humidade adimensional, respetivamente, para uma observação i ; N representa o número de observações.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo encontra-se dividido em dois subcapítulos, sendo na primeira etapa efetuada uma caracterização, quer às CV recolhidas no aterro da CTP, quer às CV comercializadas; na segunda etapa avalia-se o potencial das CV depositadas em aterro como agente de secagem de lamas de ETAR.

6.1. Caracterização das cinzas volantes

As amostras de CV recolhidas foram caracterizadas relativamente aos parâmetros habitualmente determinados no controlo de qualidade para comercialização para a indústria cimenteira. Tal como indicado na Tabela 3.3., as cinzas necessitam de um controlo de qualidade em termos de inqueimados, granulometria, cloretos, CaO livre, CaO total e sulfatos. Adicionalmente, foi também determinada a humidade, pH e condutividade. Na Figura 6.1 são apresentados em diagramas de caixa e bigodes os resultados da caracterização das 12 amostras de cinza volante comercializada (CVC) e das 10 amostras de cinza volante recolhida no aterro da CTP (CVA). Os valores utilizados nesta análise para cada amostra podem encontrar-se no Anexo A.

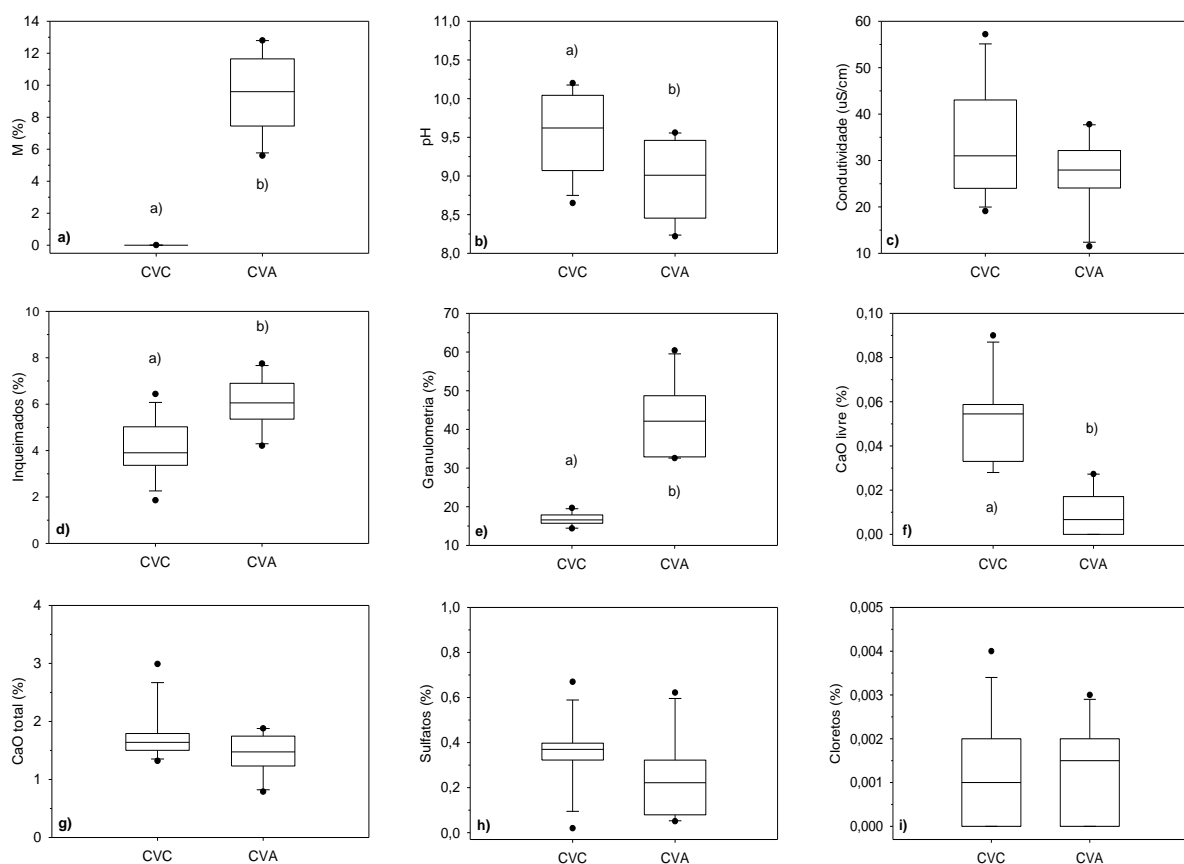


Figura 6.1 – Caracterização das CVC e CVA relativamente: a) humidade; b) pH; c) condutividade; d) inqueimados; e) granulometria; f) óxido de cálcio livre; g) óxido de cálcio total; h) sulfatos; i) cloretos. Letras diferentes simbolizam resultados estatisticamente diferentes.

Os resultados representados na Figura 6.1 foram também analisados através de uma análise de variância (ANOVA), de modo a avaliar as diferenças nos valores médios das diferentes amostras. A hipótese nula, H_0 , admite que os valores médios das amostras CVC e CVA são iguais. O nível de significância utilizado foi 95 %. Esta análise foi realizada no Microsoft Excel 2016 e os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Resultados da ANOVA para comparação das CVC e CVA em relação aos parâmetros de controlo de qualidade

Parâmetro	F	valor p
H	189,75	$1,15 \times 10^{-11}$
pH	6,19	0,022
Condutividade	2,09	0,16
Inqueimados	15,45	$8,27 \times 10^{-4}$
Granulometria	88,60	$8,67 \times 10^{-9}$
CaO livre	38,76	$4,43 \times 10^{-6}$
CaO total	2,88	0,11
Sulfatos	2,93	0,10
Cloretos	$3,88 \times 10^{-3}$	0,95

$F_{\text{crítico}} = 4,35$; valor p de significância: 0,05

Através da análise ANOVA verifica-se que as CVC e as CVA apresentam diferenças bastantes significativas para os parâmetros humidade, inqueimados, granulometria e CaO livre, dado que o valor $p \ll 0,05$. O pH apresentou também diferenças entre as diferentes amostras das CVC e CVA. Todos estes parâmetros estatisticamente diferentes estão simbolizados na Figura 6.1 com duas letras distintas. Para os restantes parâmetros, os resultados obtidos são estatisticamente iguais ($p > 0,05$).

De facto, a Figura 6.1 a) mostra que a humidade das CVC é significativamente menor do que a das CVA. As CVC são captadas nos precipitadores electrostáticos e armazenadas em silos que abastecem os camiões transportadores. Deste modo, a CVC não tem contacto com o exterior, daí a sua humidade ser muito baixa (aproximadamente 0%). Por sua vez, as CVA foram coletadas no aterro, tendo sido depositadas através de descarga húmida (a fim de evitar formação de poeiras). Para além disso, o aterro da CTP encontra-se ao ar livre, sujeito às condições atmosféricas, pelo que neste caso a humidade é cerca de 10%.

Em termos de carbono não queimado durante a combustão (inqueimados), a Figura 6.1 d) mostra que as CVC apresentam uma percentagem menor quando comparadas com as CVA. Na prática, esta é uma das restrições que a indústria cimenteira impõe a este parâmetro, ou seja, se a cinza possuir um teor superior a 7% de inqueimados, não poderá ser aditivo de cimento. Por isso, todas as CVC devem apresentar um teor de inqueimados abaixo dos 7%.

A granulometria das CVA é superior à das CVC, Figura 6.1 e), mas as diferentes amostras apresentam valores bastante díspares entre si (Anexo A). Tal disparidade pode dever-se a processos de aglomeração ao longo do tempo das partículas. Este é o parâmetro que mais restringe a utilização das CVA na indústria do cimento. Para tal ser possível, teria de ser previamente moída e peneirada para que obtenha a granulometria desejada. Esse processo poderá tornar-se economicamente inviável visto tratar-se da recuperação um resíduo.

O CaO livre representa a fração que se liberta mais facilmente da estrutura das partículas, daí ser também um parâmetro mais fácil de determinar do que o CaO total (Kolovos, 2005). Tal como se observa nas Figuras 6.1 f) e g), o teor de CaO total é consideravelmente mais alto que o teor de CaO livre, estando este último englobado no primeiro. As CVA apresentam menor quantidade de CaO livre devido à exposição a variadas condições atmosféricas, que provocam a libertação de CaO no lixiviado. De qualquer modo, todas as amostras analisadas apresentam CaO livre inferior a 0,1%. De acordo com Ahmaruzzaman (2010), as cinzas provenientes de carvão betuminoso apresentam um teor de CaO total entre 1 e 12%, tal como se observa na Figura 6.1 g).

Em relação ao pH, as cinzas analisadas apresentam sempre um carácter alcalino, tal como é característico destes materiais (Jones, 1995; Sanjuán and Argiz, 2016). Os óxidos de sódio e o potássio são os principais responsáveis pela alcalinidade das CV (Schlorholtz, 2015). As CVA têm pH médio ligeiramente mais baixo que as CVC, apesar da diferença não ser estatisticamente muito relevante. As CVA vão perdendo o seu teor alcalino por estarem sujeitas a processos de lixiviação.

A condutividade medida em todas as amostras foi sempre inferior a 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Figura 6.1 c), ou seja, a quantidade de sais que se dissolvem destes materiais é relativamente baixa.

O teor de sulfatos é sempre inferior a 0,7%, Figura 6.2-h, e o teor de cloretos inferior a 0,004%, Figura 6.1 i).

De forma a estudar alternativas de valorização das CV, é necessário conhecer a fundo quais os riscos de utilização deste resíduo sólido. Grande parte desse risco ambiental, deve-se aos processos de lixiviação que libertam os metais da matriz das CV. Em Portugal, a deposição de resíduos em aterros é regulada pelo Decreto-Lei nº 183/2009, o qual tem como objetivo evitar ou reduzir os efeitos negativos que os resíduos colocados em aterro possam causar, quer à escala local quer à escala global. Por isso, foi também realizada uma análise aos lixiviados de amostras de CVA, que inclui 27 elementos, muitos deles potencialmente tóxicos. Tal como refere no capítulo 5, relativo aos materiais e métodos, os testes de lixiviação foram efetuados com uma razão $L/S = 1000$. Comumente estes ensaios são efetuados com uma razão L/S mais baixa, sendo 10 o valor mais frequente. Contudo, como os valores limites presentes no Decreto-

Lei nº 183/2009 se encontram em mg/kg, as concentrações medidas no lixiviado foram multiplicadas por 1000, para que a comparação seja possível. Os resultados são apresentados na Tabela 6.2, bem como os valores limites de lixiviação admissíveis para colocar a CV em aterros de resíduos inertes e para aterro de resíduos não-perigosos.

Tabela 6.2 – Concentrações medidas em mg/mg nos lixiviados em amostras de CVA.

Elemento	Amostra						Gama em A1 a A10	Limites em aterros	
	A1	A2	A3	A6	A8	A10		Inertes	Não-perigosos
Ag	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	n.d.	n.d.
Al	284	365	593	84,0	370	388	84,0 – 593	n.d.	n.d.
As	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	12,0	< Lq – 12,0	0,5	5
B	166	159	214	54,0	292	160	54,0 – 292	n.d.	n.d.
Ba	32,7	25,3	48,9	7,30	31,5	18,9	7,30 – 48,9	20	100
Be	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	n.d.	n.d.
Ca	2360	2320	3950	526	3280	2950	526 – 3950	n.d.	n.d.
Cd	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	0,04	2
Co	2,9	< Lq	< Lq	3,4	< Lq	< Lq	< Lq – 3,4	n.d.	n.d.
Cr	< Lq	< Lq	3,0	< Lq	2,2	< Lq	< Lq – 3,0	0,5	20
Cu	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	2	50
Fe	60,2	40,7	33,6	17,4	139	60,2	17,4 – 139	n.d.	n.d.
Hg	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	0,01	0,5
K	164	75,0	101	< Lq	< Lq	28,0	< Lq – 164	n.d.	n.d.
Li	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	n.d.	n.d.
Mg	542	479	690	113	384	214	113 – 690	n.d.	n.d.
Mn	1,27	1,27	0,87	1,67	1,17	0,97	0,87 – 1,67	n.d.	n.d.
Mo	12,9	7,4	12,5	5,8	3,6	6,6	3,6 – 12,9	0,5	10
Na	439	451	418	78,0	318	545	78,0 – 545	n.d.	n.d.
Ni	< Lq	12,4	< Lq	< Lq	7,1	< Lq	< Lq – 12,4	0,4	10
P	< Lq	78,0	127	100	251	284	< Lq – 284	n.d.	n.d.
Pb	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	0,5	10
Sb	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	0,6	0,7
Se	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	0,1	0,5
Tl	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	n.d.	n.d.
V	23,7	26,6	38,5	19,3	29,9	29,1	19,3 – 38,5	n.d.	n.d.
Zn	< Lq	< Lq	3,6	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq – 3,6	4	50

n.d. – não definido

Lq. – limite de quantificação (mg/L):

Ag = 0,005	Cr = 0,002	Ni = 0,005	Tl = 0,01
As = 0,01	Cu = 0,002	P = 0,05	Zn = 0,03
Be = 0,0002	Hg = 0,01	Pb = 0,01	
Cd = 0,002	K = 0,015	Sb = 0,02	
Co = 0,002	Li = 0,002	Se = 0,03	

Como referido anteriormente, a razão L/S utilizada foi muito elevada, e também por isso, grande parte dos elementos analisados encontram-se abaixo do limite de quantificação. Das concentrações medidas nos lixiviados das amostras A1, A2, A3, A6, A8 e A10, estão realçadas as que ultrapassam os limites máximos presentes no Decreto-Lei nº 183/2009. Em particular, os elementos mais problemáticos neste resíduo são o arsénio, bário, crómio,

molibdénio e níquel. Assim, as cinzas não poderiam ser depositadas em aterro para resíduos inertes. Na verdade, existe forte uma forte possibilidade de o resíduo exceder o limite legal do Mo para aterros de resíduos não-perigosos, dado duas amostras (A1 e A3) num total de seis excederem o limite. Relativamente ao As e Ni, são necessários mais testes para verificar se estes elementos são problemáticos. Com base nestes ensaios de lixiviação, o aterro requerido seria um aterro para resíduos perigosos, onde o limite em relação ao Mo é de 30 mg/kg.

Adicionalmente à caracterização relativa aos parâmetros típicos para o controlo de qualidade das CV e aos lixiviados, efetuou-se também uma análise elementar através de XRF. Com vista a simplificação das metodologias experimentais e apresentação e discussão dos resultados, a partir deste ponto as amostras de CVA e CVC consistem na mistura homogénea das 10 amostras do aterro e das 12 amostras comercializadas, tal como referido no capítulo 5 relativo aos materiais e métodos. Os resultados da análise XRF são apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Resultados da composição química das CV através da análise XRF.

Componente (%)	CVA	CVC	Vassilev and Menendez (2005)	Ahmaruzzaman (2010).
SiO ₂	50,80	54,50	34,7 – 54,3	20 – 60
Al ₂ O ₃	18,05	18,65	19,0 – 27,9	5 – 35
Fe ₂ O ₃	6,48	7,01	5,7 – 19,7	10 – 40
CaO	1,42	1,43	3,3 – 18,6	1 – 12
MgO	1,47	1,33	2,4 – 9,1	0 – 5
SO ₃	0,32	0,70	0,3 – 1,2	0 – 4
Na ₂ O	1,27	1,60	0,6 – 1,2	0 – 4
K ₂ O	2,36	2,34	1,2 – 4,1	0 – 3
P ₂ O ₅	0,16	0,16	0,2 – 1,1	n.d.
TiO ₂	1,13	1,14	0,7 – 3,1	n.d.
MnO	0,07	0,06	n.d.	n.d.
BaO	0,11	0,14	n.d.	n.d.
LOI*	6,04	4,15	n.d.	n.d.

n.d. – não determinado

LOI* - determinado anteriormente

Tal como era previsto teoricamente, as CV produzidas na CTP são ricas em SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, representando mais de 70% da constituição química das CV. Deste modo, tanto as CVA como as CVC pertencem à classe F e apresentam propriedades pozolânicas (Thomas, 2007). Para além dos componentes principais, as CV são ainda compostas por MgO, CaO, K₂O, Na₂O e TiO₂, que representam cerca de 8%. Os restantes compostos aparecem em quantidades vestigiais, BaO, MnO, P₂O₅ e SO₃. As concentrações obtidas para cada óxido estão também de acordo com a literatura (Ahmaruzzaman, 2010; Vassilev and Menendez, 2005). Apesar de mais de 80 % dos compostos constituintes das cinzas estarem caracterizados, existe ainda uma

pequena parte de outros compostos que não são detetados pelo XRF. Um desses exemplos é o carbono não queimado que é quantificado pelo método *loss of ignition*, determinado anteriormente. A ligeira diferença que existem em termos de composição química entre as CVA e as CVC pode ser explicada pelas razões referidas anteriormente. Importa salientar que para as aplicações no solo, tem particular relevância os minerais associados ao Ca, S, K e P, visto que servem de fonte de nutrientes para a flora.

A análise XRF também permitiu avaliar a composição elementar dos metais presentes na CVA e na CVC, que são habitualmente limitados para a deposição em aterro ou outras aplicações, e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Composição elementar de alguns metais das CV.

Elemento (mg/kg)	CVA	CVC	Dahl et al.(2008)	Riehl et al. (2010)
Cr	162,0	150,5	35	148
Cu	84,9	98,4	40	57
Ni	90,1	101,5	51	88
Pb	51,9	65,2	25	97
Zn	188,5	195,0	72	167

Dos metais pesados analisados, todos estão dentro da gama prevista pela literatura. Verifica-se novamente a tendência da maior predominância de constituintes químicos nas CVA. O elemento que apresenta uma concentração mais elevada é o Zn, sendo 188,5 mg/kg nas CVA e 195 mg/kg nas CVC. Por sua vez, o Pb apresenta uma concentração mais baixa, 51,9 mg/kg nas CVA e 65,2 mg/kg nas CVC. O cádmio e o mercúrio não foram detetados.

6.2. Avaliação da aplicação das CV como agente de secagem

A evolução da razão de humidade (MR) das várias amostras de LA com diferentes percentagens de incorporação de CV, e a respetiva taxa de secagem (DR) ao longo do tempo são apresentados na Figura 6.2. Os resultados do MR são apresentados na forma normalizada de modo a facilitar a interpretação, enquanto que os diferentes gráficos para temperaturas diferentes apresentam a mesma escala para que as diferenças entre todos sejam mais perceptíveis.

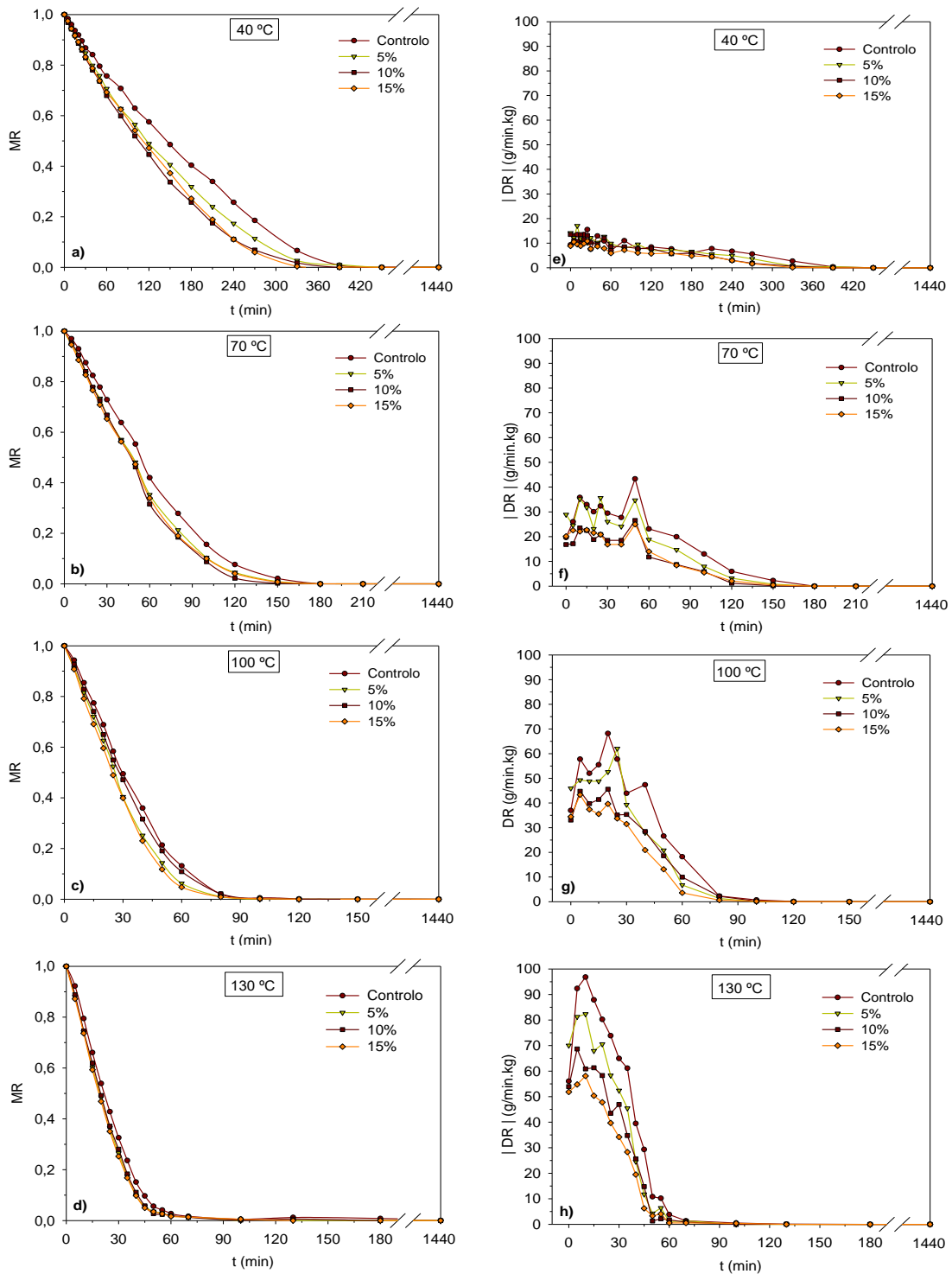


Figura 6.2 – Razão da humidade a: a) 40 °C; b) 70 °C; c) 100 °C; d) 130 °C. Taxa de secagem a e) 40 °C; f) 70 °C; g) 100 °C; h) 130 °C.

Tal como era esperado, a Figura 6.2 mostra que temperaturas mais elevadas originam perdas de humidade mais rápida e, portanto, uma secagem mais rápida. Tal tem influência no MR que representa a humidade média contida no cilindro, e apresenta diferenças significativas consoante a temperatura de secagem. Quanto maior a diferença de temperaturas entre a estufa e a amostra, maior será a *driving-force* de transferência de calor e consequentemente mais

rápido será o processo de secagem. À medida que a água é expulsa dos cilindros, foi visível o aparecimento de algumas fissuras na superfície lateral dos mesmos. Com o aparecimento dessas fissuras, a área superficial dos cilindros aumenta e origina uma maior transferência de calor entre a amostra e o ar do interior da estufa. A temperaturas mais altas, essas fissuras surgiram mais rapidamente, sendo outro fator que influencia positivamente a rapidez do processo de secagem. O tempo para que a secagem seja completa (até a amostra atingir peso constante) varia aproximadamente desde 50 min para 130 °C até aos 330 min para 40 °C, alturas em que o MR é nulo. Ou seja, momento em que a humidade no interior do cilindro é nula.

Por conseguinte, a taxa de secagem (DR) também é maior para temperaturas mais altas pelas mesmas razões. Apesar deste parâmetro assumir perfis idênticos em todas as temperaturas, os valores obtidos são substancialmente diferentes, variando desde 0 a 100 g H₂O min⁻¹ kg⁻¹ lama seca. Tal significa que, por exemplo, a 130 °C é possível remover em 1 min, 100 g de H₂O por kg de amostra, enquanto que a 40 °C apenas é possível remover no máximo 20 g de H₂O por kg de amostra.

Embora a temperatura tenha uma influência bastante superior neste processo, a utilização das CV como agente de secagem de LA também se revelou impulsionadora da cinética de secagem. De facto, à medida que a percentagem (m/m) de CV aumenta na amostra de LA, mais eficaz é a secagem. Primeiramente, ao adicionar um material completamente seco como é o caso das CV (humidade inferior a 1%) a um material húmido, baixa-se de imediato a humidade do material final, logo reduz-se o tempo de secagem. Por sua vez, a fina granulometria das CV também auxilia na libertação das moléculas de água no interior da LA, acelerando dessa forma o processo de secagem. Relativamente ao teste de controlo (0% CV), as diferenças são notórias em termos de tempos de secagem. No caso do ensaio a 40 °C, aos 210 min a amostra com 15 % de CV registava valores normalizados de humidade de aproximadamente 0,19, enquanto que o controlo registava aproximadamente 0,34. Tais resultados traduzem um aumento de 44 % na eficácia de secagem utilizando 15 % (m/m) de CV. Em média, a utilização de CV como agente de secagem potencia a velocidade total de secagem das LA em 30 %. Em relação à taxa de secagem, esta assume perfis idênticos em todas as temperaturas, diferindo nos valores obtidos. Ao contrário do que acontece com a evolução da humidade, as taxas de secagem diminuem com o aumento de incorporação de CV nas LA, tal pode dever-se à menor humidade inicial que as amostras de LA com CV incorporada têm. Outra justificação possível poderá ser dada pelas pontes de ligação adicionais entre a parte sólida e a água que a CV proporciona, prejudicando dessa forma a evaporação. Isso explica que a temperaturas mais elevadas, as ligações adicionais entre a parte sólida e a água originadas pela CV são mais facilmente quebradas, não provocando uma queda no DR.

Pode encontrar-se na literatura ensaios cinéticos de secagem onde se verificou 4 estágios diferentes: aquecimento, período constante, 1º período de queda e 2º período de queda (Zhang et al., (2016). Na verdade, para os ensaios efetuados no âmbito deste trabalho, não se verificou uma diferença acentuada entre esses estágios, como se pode verificar pela Figura 6.2. a), b), c) e d). Provavelmente, este resultado poderá estar relacionado com a natureza das LA ou com os mecanismo de tratamento relacionados com a ETAR.

A difusão inicia-se quando a taxa de difusão da humidade interna da amostra é superior à taxa de evaporação da humidade superficial, designado de 1º período de queda (Belhamri, 2003). Neste período, a água capilar presente nos poros da amostra evapora através dos capilares vazios, o que provoca uma diminuição significativa da taxa de secagem, devido à resistência interna provocada pelos capilares. Por sua vez, no segundo período de queda, as taxas de secagem diminuem mais suavemente. Essa diminuição deve-se à mudança entre a evaporação da água capilar, que já evaporou na sua totalidade, para a evaporação da água intrínseca à amostra. Além de estar presente em menor quantidade, a água intrínseca está fortemente ligada à parte sólida da amostra, o que se traduz numa taxa de secagem muito baixa (Choudhury et al., 2011). Para os ensaios realizados, não é notória uma diferença entre o 1º e o 2º período de queda, pelo que se irá admitir que os fenómenos subjacentes a cada fase se realizam em simultâneo. A partir das cinéticas de secagem, mais propriamente da curva do MR, é possível determinar os coeficientes dos modelos preditivos para cada caso. Para isso, estudou-se o comportamento do processo de secagem e verificou-se que este podia ser aproximado a uma exponencial negativa. Na literatura pode encontrar-se estudos que usaram várias regressões para identificar e caracterizar os diferentes estágios da secagem. Neste caso, uma regressão não linear irá ajustar-se a todos os tempos de secagem, considerando que ao longo de todo o processo, os parâmetros cinéticos mantiveram-se constantes. No âmbito deste trabalho, a Figura 6.3 ilustra todas as regressões exponenciais negativas efetuadas ao MR em função do tempo.

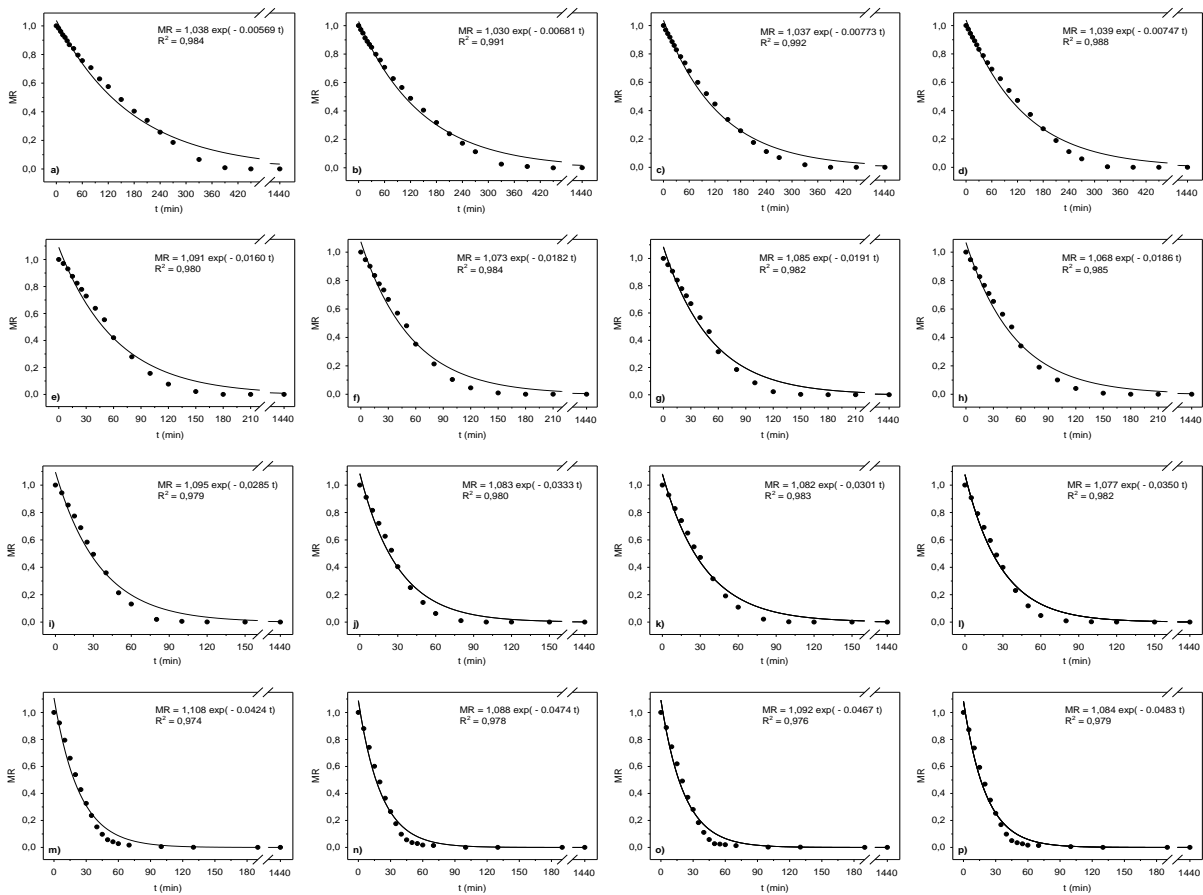


Figura 6.3 – Regressão exponencial negativa do MR em função de t para: a) 40 °C – Controlo; b) 40 °C – 5 % CV; c) 40 °C – 10 % CV; d) 40 °C – 15 %; e) 70 °C – Controlo; f) 70 °C – 5 % CV; g) 70 °C – 10 % CV; h) 70 °C – 15 % CV; i) 100 °C – Controlo; j) 100 °C – 5 % CV; k) 100 °C – 10 % CV; l) 100 °C – 15 % CV; m) 130 °C – Controlo; n) 130 °C – 5 % CV; o) 130 °C – 10 % CV; p) 130 °C – 15 % CV.

Graficamente, o comportamento do MR é semelhante para todos os ensaios realizados, embora seja perceptível que à medida que a temperatura aumenta, a curva da regressão não linear apresenta uma inclinação mais acentuada. Isto acontece, porque à medida que a temperatura aumenta, o MR atinge mais rapidamente um valor próximo da origem. Quanto menos tempo levar para atingir uma humidade próxima dos 0%, maior será a inclinação da curva, e consequentemente, maior será a inclinação da curva da regressão não linear. Também é visível que a curva da regressão se ajusta melhor para a fase inicial da secagem, sendo que para a fase final a curva experimental se afasta um pouco da regressão. Tal poderá ser um indicio que ocorrem dois períodos de secagem, ao contrário de apenas um período que se admitiu anteriormente. De forma a testar a validade desta simplificação, foram efetuadas duas metodologias diferentes. A primeira metodologia, correspondeu à regressão exponencial negativa para todos os pontos medidos durante o processo de secagem, apresentada na Figura 6.4. Por sua vez, na segunda metodologia os dados foram divididos em dois períodos (1º e 2º período de secagem), e efetuou-se uma regressão exponencial negativa apenas aos pontos

correspondentes ao 1º período de secagem. De seguida, utilizou-se a regressão obtida e extrapolou-se para todos os dados do processo de secagem. Após uma análise dos resultados obtidos, verificou-se que apesar do R^2 ser maior para a segunda metodologia (menos pontos corresponde a melhor ajuste), o erro associado era maior que a regressão da primeira metodologia. Apesar disso, os R^2 obtidos na primeira metodologia e apresentados na Figura 6.4 são também bastante satisfatórios. Assim, foi possível validar a simplificação que se admitiu anteriormente, porque o erro associado é menor quando se aplica uma regressão a todos os pontos, do que quando se aplica uma regressão seccionada por períodos.

Através das equações de regressão obtidas, foi possível determinar os vários parâmetros necessários para a resolução dos modelos preditivos das Eq. (2.21) e Eq. (2.24), representando o modelo difusional e o modelo da camada fina, respetivamente. Todos os parâmetros calculados estão compilados na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 – Parâmetros necessários para a resolução dos modelos preditivos.

T (°C)	% CV	k (1/s)	k_0	Bi_m	h_m (m/s)	D_{eff} (m ² /s)	R^2
40	Controlo	0,00569	1,038	0,135	$6,86 \times 10^{-7}$	$7,62 \times 10^{-8}$	0,984
	5	0,00681	1,030	0,105	$8,20 \times 10^{-7}$	$1,17 \times 10^{-7}$	0,991
	10	0,00773	1,037	0,131	$9,31 \times 10^{-7}$	$1,06 \times 10^{-7}$	0,992
	15	0,00747	1,039	0,139	$9,01 \times 10^{-7}$	$9,74 \times 10^{-8}$	0,988
70	Controlo	0,0161	1,095	0,353	$2,02 \times 10^{-6}$	$8,57 \times 10^{-8}$	0,980
	5	0,0182	1,083	0,275	$2,24 \times 10^{-7}$	$1,22 \times 10^{-7}$	0,984
	10	0,0191	1,082	0,326	$2,38 \times 10^{-7}$	$1,09 \times 10^{-7}$	0,982
	15	0,0186	1,077	0,254	$2,29 \times 10^{-6}$	$1,35 \times 10^{-7}$	0,985
100	Controlo	0,0285	1,095	0,371	$3,59 \times 10^{-6}$	$1,45 \times 10^{-7}$	0,979
	5	0,0333	1,083	0,318	$4,15 \times 10^{-6}$	$1,96 \times 10^{-7}$	0,980
	10	0,0301	1,082	0,313	$3,75 \times 10^{-6}$	$1,80 \times 10^{-7}$	0,983
	15	0,0350	1,077	0,292	$4,33 \times 10^{-6}$	$2,23 \times 10^{-7}$	0,982
130	Controlo	0,0424	1,108	0,430	$5,43 \times 10^{-6}$	$1,89 \times 10^{-7}$	0,974
	5	0,0474	1,088	0,340	$5,94 \times 10^{-6}$	$2,62 \times 10^{-7}$	0,978
	10	0,0467	1,092	0,357	$5,87 \times 10^{-6}$	$2,46 \times 10^{-7}$	0,976
	15	0,0483	1,084	0,323	$6,03 \times 10^{-6}$	$2,80 \times 10^{-7}$	0,979

Pela Tabela 6.5, verifica-se uma tendência de subida de todos os parâmetros à medida que a temperatura e a percentagem de incorporação de CV aumentam. Essa tendência não é tão perceptível no k_0 , onde o valor oscila de forma muito suave, entre os vários ensaios. O número de Biot mássico, Bi_m , é um parâmetro análogo ao número de Biot utilizado nos fenómenos de transferência de calor. Neste caso, quanto maior for Bi_m , menor será a resistência da parede externa sobre os fenómenos de difusão. Assim, é possível concluir que um aumento da temperatura e da taxa de incorporação de CV nas amostras de LA levaram a uma diminuição

da resistência da parede externa, promovendo dessa forma o processo de secagem. Por sua vez, ao aumentar essas duas variáveis, a transferência de massa por convecção também aumenta, como se pode verificar pela tendência de subida do h_m , que corresponde ao coeficiente de transferência de massa por convecção.

O coeficiente de difusão efetiva, D_{eff} , é o parâmetro que melhor caracteriza os fenômenos de transferência de massa difusionais. Analogamente aos movimentos convectivos, também os movimentos difusionais são promovidos com o aumento da temperatura. Tal evidencia que existe uma redução da resistência à difusão de água para o exterior da amostra com o aumento da temperatura. A temperaturas mais altas provoca a redução da viscosidade das moléculas de água, e como tal, a resistência do fluido ao escoamento é reduzida, contribuindo também um maior D_{eff} . Por outro lado, o aumento da vibração das moléculas de água com a temperatura conduz a menores resistências internas, e, por conseguinte, melhor escoamento.

Por sua vez, um aumento da percentagem de CV na matriz da amostra também facilita a difusão. Teoricamente, devido à baixa granulometria que as partículas apresentam, associam-se rapidamente à matriz da LA e propiciam o movimento difusional das moléculas de água. Ou seja, para igual temperatura, maiores percentagens de incorporação de CV originam um movimento difusional mais eficaz e, por conseguinte, um D_{eff} mais elevado.

Com base na Lei de Arrhenius representada na Eq. (2.28), calcula-se a energia de ativação aparente, E_a , e fator de difusão, D_0 . Com a determinação destes parâmetros o fenómeno de difusão é caracterizado de forma ainda mais pormenorizada. Para tal, efetuou-se uma regressão linear de $\ln(D_{eff})$ em função de $(1/T)$, onde se obteve quatro regressões lineares diferentes, uma para cada percentagem de adjuvante estudada. As retas da regressão obtidas são apresentadas na Figura 6.4, e os valores calculados de E_a e D_0 são apresentados na Tabela 6.6.

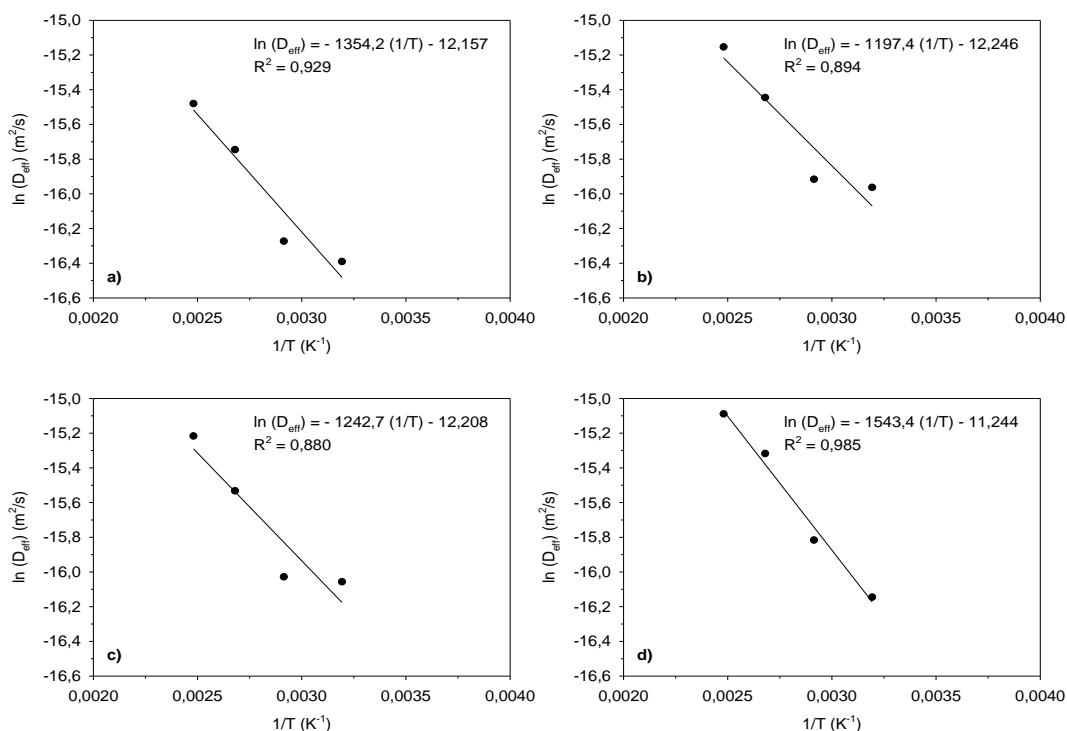


Figura 6.4 – Regressão linear de $\ln(D_{\text{eff}})$ em função de $(1/T)$ para amostras: a) Controlo; b) 5 % CV; c) 10 % CV; d) 15 % CV.

Tabela 6.6 – Energias de ativação aparente e fatores de difusão das diferentes amostras de LA estudadas.

% CV	E_a (kJ/mol)	D_0 (m ² /s)	R^2
Controlo	11,26	$5,25 \times 10^{-6}$	0,928
5	9,96	$4,80 \times 10^{-6}$	0,894
10	10,33	$4,99 \times 10^{-6}$	0,880
15	12,83	$1,31 \times 10^{-5}$	0,985

A energia de ativação, E_a , é uma barreira que deve ser ultrapassada para que se possa iniciar a difusão. Ou seja, é a energia necessária por mol de material, para que se desencadeie os fenómenos difusionais. Logo, quanto mais baixos forem os valores de E_a , maior serão os valores da taxa de secagem correspondentes, conseguindo-se dessa forma menores tempos de secagem (Da Costa Santos et al., 2014). Complementarmente, quanto menor for E_a , maior será o coeficiente de difusividade efetiva da água na amostra, ou seja, menor será a energia necessária para que ocorra a transformação física da água livre líquida em vapor (Correa et al., 2010). Pela Tabela 6.6 verifica-se que para algumas taxas de incorporação de CV, o ajuste não foi o ideal. Apenas as amostras com 15% de CV registaram um bom ajuste linear, o que torna difícil a interpretação dos resultados. Os valores obtidos para E_a e D_0 oscilam bastante não apresentando um perfil bem definido.

Após a determinação e discussão dos parâmetros dos diferentes ensaios cinéticos de secagem realizados, é possível utilizar o modelo difusional e o modelo da camada fina para descrever o processo de secagem (Tripathy and Kumar, 2009). Na Figura 6.5 comparam-se os valores MR experimentais, com os previstos pelos dois modelos.

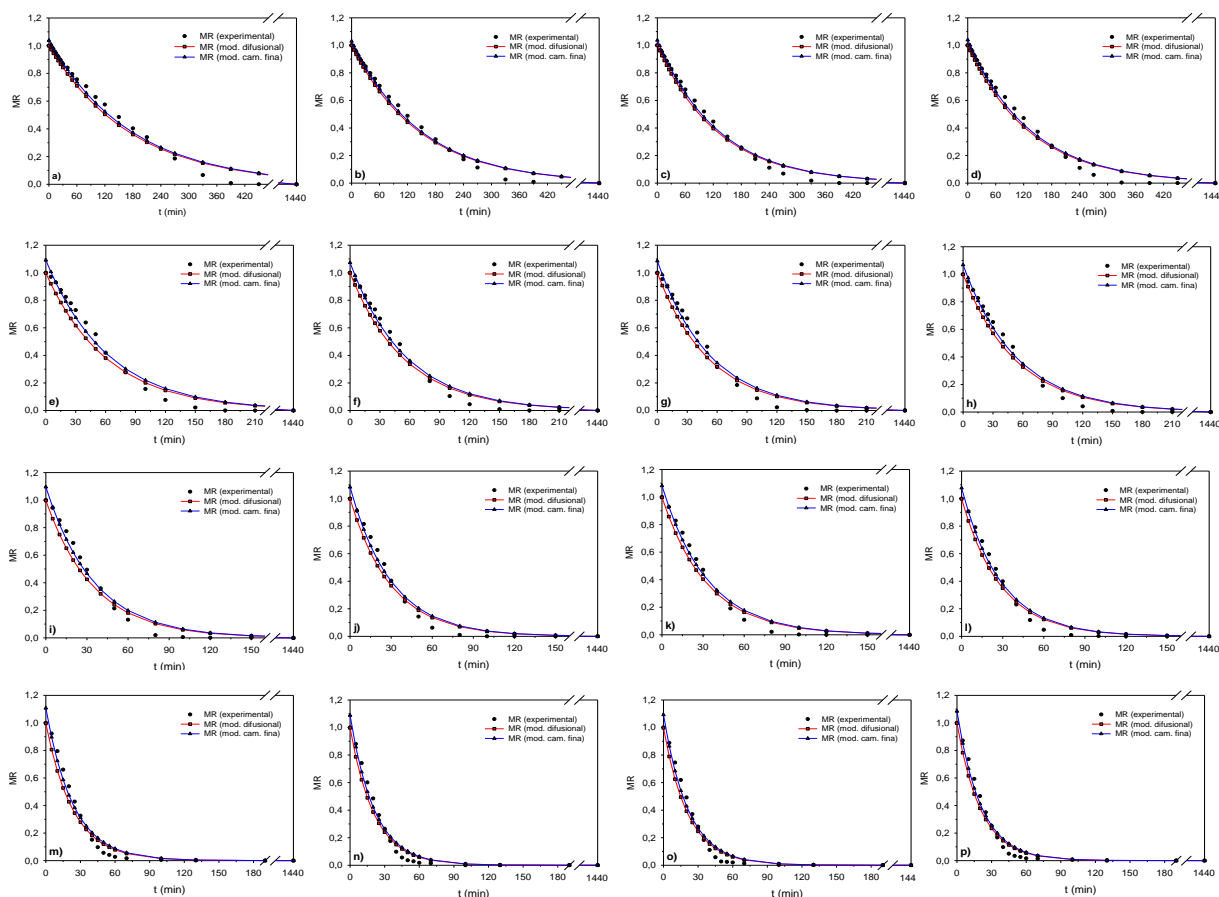


Figura 6.5 – Validação do modelo difusional e do modelo camada fina para: a) 40 °C – Controlo; b) 40 °C – 5 % CV; c) 40 °C – 10 % CV; d) 40 °C – 15 %; e) 70 °C – Controlo; f) 70 °C – 5 % CV; g) 70 °C – 10 % CV; h) 70 °C – 15 % CV; i) 100 °C – Controlo; j) 100 °C – 5 % CV; k) 100 °C – 10 % CV; l) 100 °C – 15 % CV; m) 130 °C – Controlo; n) 130 °C – 5 % CV; o) 130 °C – 10 % CV; p) 130 °C – 15 % CV.

Como se pode verificar pela análise da Figura 6.7, ambos os modelos descrevem relativamente bem o processo de secagem para todas as temperaturas estudadas. Para todas as temperaturas estudadas os erros relativos entre os valores experimentais e os previstos são geralmente inferiores a 5%. Apesar de para a totalidade do processo de secagem, os erros relativos não serem significativos, é perceptível que o modelo estima melhor o comportamento do processo de secagem numa fase inicial. Por sua vez, numa fase onde praticamente não existe humidade, os modelos afastam-se um pouco dos valores experimentais. Em relação à taxa de incorporação de CV nas amostras de LA, pode concluir-se que não afeta a capacidade preditiva do modelo. Tanto para amostras com uma taxa de incorporação de CV elevada, como para amostras com uma taxa mais baixa, o erro relativo ao MR experimental e ao MR preditivo de

ambos os modelos se mantêm praticamente constante, não apresentando variações significativas.

É possível afirmar que para todos os ensaios efetuados às várias temperaturas, o modelo difusional e o modelo da camada fina permitem prever o comportamento do sistema de secagem em análise. Agora fala aferir acerca de qual modelo tem melhor capacidade de ajuste ao processo de secagem em estudo. Graficamente o modelo da camada fina ajusta-se melhor à secagem em estudo do que o modelo difusional, onde é perceptível uma melhor aproximação entre o MR experimental e o MR preditivo. Será então de esperar que estatisticamente o modelo da camada fina apresente melhores resultados. Para isso, calculou-se o MAE, RMSE e SE para cada um dos modelos utilizados, Tabela 6.7.

Tabela 6.7 – Resultados da análise estatística para os diferentes modelos.

T (°C)	% CV	Modelo difusional			Modelo da camada fina		
		MAE	RMSE	SE	MAE	RMSE	SE
40	Controlo	0,0413	0,0499	0,0111	0,0333	0,0433	0,0097
	5	0,0322	0,0388	0,0087	0,0275	0,0341	0,0076
	10	0,0351	0,0401	0,0090	0,0271	0,0332	0,0074
	15	0,0402	0,0467	0,0104	0,0320	0,0402	0,0090
70	Controlo	0,0636	0,0742	0,0191	0,0446	0,0526	0,0135
	5	0,0528	0,0612	0,0158	0,0399	0,0460	0,0118
	10	0,0580	0,0686	0,0177	0,0446	0,0506	0,0130
	15	0,0503	0,0578	0,0149	0,0382	0,0443	0,0114
100	Controlo	0,0596	0,0716	0,0198	0,0441	0,0528	0,0146
	5	0,0517	0,0648	0,0179	0,0421	0,0507	0,0140
	10	0,0516	0,0621	0,0172	0,0394	0,0468	0,0130
	15	0,0486	0,0595	0,0165	0,0392	0,0471	0,0130
130	Controlo	0,0527	0,0700	0,0175	0,0441	0,0538	0,0134
	5	0,0453	0,0596	0,0149	0,0395	0,0485	0,0121
	10	0,0475	0,0626	0,0156	0,0414	0,0508	0,0127
	15	0,0427	0,0571	0,0143	0,0374	0,0467	0,0116

Os resultados obtidos pela análise estatística aos dois modelos revelaram que o modelo que mais se adequa à cinética de secagem em estudo é o modelo da camada fina, reforçando os resultados obtidos graficamente. Em termos quantitativos, os erros associados ao modelo de camada fina, nomeadamente, MAE, RMSE e SE, poderão ser 43, 35 e 42% menores, respetivamente, que os erros obtidos para o modelo difusional.

6.3. Avaliação da fitotoxicidade das CV

De acordo com as características físicas e químicas das CV e das LA (após secagem) estes resíduos podem potencialmente ser aplicados no solo para fins agrícolas. De facto, ambos os resíduos podem fornecer ao solo quantidades não desprezáveis de alguns nutrientes tais como, P, Ca, K e Mg. Contudo, devido à presença de alguns contaminantes, as LA e as CV devem ser caracterizadas de forma a avaliar o impacto que irão causar. Por isso, existe legislação que regulamenta a quantidade de resíduos que pode ser utilizada em solos agrícolas, para evitar efeitos nocivos para o homem e ambiente em geral. Em Portugal, o Decreto-Lei nº 276/2009 regulamenta a utilização de LA nos solos, nomeadamente a concentração máxima admissível de metais pesados, agentes patogénicos e alguns compostos orgânicos. Os limites relativos aos metais variam consoante o pH do solo. Um pH mais baixo promove a mobilização dos constituintes dos resíduos, e consequentemente, promove a lixiviação dos metais pesados para o solo. Como as LA apresentam concentração relativamente baixa de metais pesados, deve garantir-se que a incorporação de CV ao serem aplicada como adjuvante de secagem não limitam a utilização deste resíduo em solos agrícolas. Globalmente, as cinzas produzidas na CTP têm concentrações de metais pesados superiores ao admitido para aplicação em solos com pH inferior a 5,5, como se pode observar pela Tabela 6.7. Deste modo, a percentagem de CV não pode ser elevada, de modo a não inviabilizar esta aplicação. Como a amostra de LA é a igual, considera-se que as variações que ocorrem nos dois ensaios, se devem exclusivamente à CV.

Tabela 6.8 – Limites máximos de concentração de metais pesados presentes nas amostras para aplicação em solos.

Elemento	Limites no solo (mg/kg) (Decreto-Lei nº 276/2009)			LA+CVA	LA+CVC
	pH < 5,5	5,5 < pH < 7	pH > 7		
Cd	1	3	4	< LD	< LD
Cr	50	200	300	162	150,5
Cu	50	100	200	84,9	98,4
Ni	30	75	110	90,1	101,5
Hg	1	1,5	2	n.d.	n.d.
Pb	50	300	450	51,9	65,2
Zn	150	300	450	188,5	195

LD – limite de deteção: Cd = 0,07 (mg/kg)

Mesmo que as concentrações de metais pesados estejam dentro dos limites legais para reutilização, estes resíduos ainda podem influenciar negativamente os solos agrícolas. Por isso, fez-se uma análise complementar para determinar potenciais efeitos fitotóxicos. Neste caso

pretende-se avaliar quais as concentrações máximas que se podem utilizar de cada resíduo sem perturbar a normal germinação e crescimento das plantas.

A fitotoxicidade é um fenómeno complexo que pode surgir de vários fatores, tais como, compostos fenólicos, ácidos gordos, lípidos, ácidos orgânicos, pH, condutividade, (ou salinidade), entre outros (Barral and Paradelo, 2011). Através de testes de germinação quantificou-se o grau de fitotoxicidade dos materiais em estudo. Com a determinação deste parâmetro é possível perceber se a CV e a LA possuem compostos prejudiciais ao crescimento das plantas. Apesar da fitotoxicidade resultar de substâncias que inibem o crescimento das plantas, este parâmetro não permite identificar quais os compostos tóxicos presentes no material que provocam tal inibição. No âmbito deste trabalho foram efetuados testes fitotóxicos para três diferentes condições: CV, LA e mistura entre LA e CV (15% CV m/m).

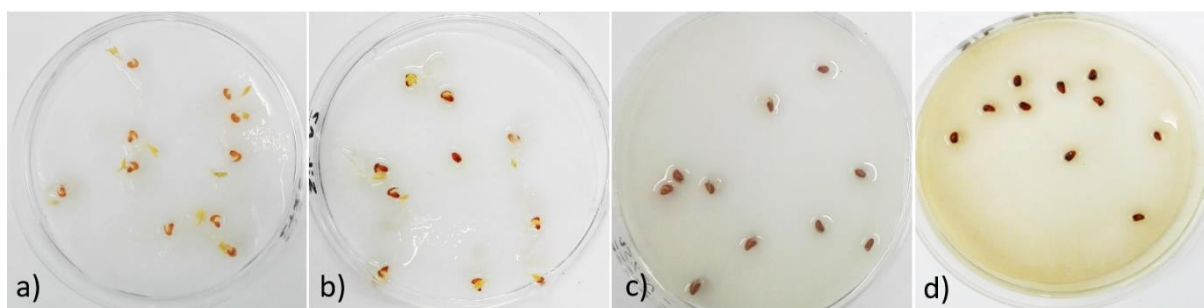


Figura 6.6 – Sementes de *Lepidium Sativum L.* após a incubação. a) teste de controlo; b) extrato aquoso de CV na razão 5 L/kg; c) extrato aquoso de LA+CV na razão 5 L/kg; d) extrato aquoso de LA na razão 5 L/kg.

A Figura 6.6 ilustra as sementes de *Lepidium Sativum L.* após os testes de germinação dos extratos aquosos com a concentração mais elevada de cada resíduo. Sem recorrer a qualquer tipo de medição de GI, é possível visualmente perceber, através da comparação com o branco (Figura 6.6 a), quais são os resíduos mais fitotóxicos. Não são perceptíveis visualmente diferenças significativas entre o extrato aquoso de CV a 5 L/kg (Figura 6.6 b) e o teste de controlo (Figura 6.6 a). O mesmo já não se verifica no extrato aquoso LA+CV onde se visualiza uma inibição completa para o extrato mais concentrado. No caso do extrato aquoso de LA além da inibição, é perceptível uma cor amarelada no extrato aquoso e um escurecimento das sementes.

O pH e a condutividade são também parâmetros importantes na análise fitotóxica das substâncias (Pinho et al., 2017). Neste estudo, as LA apresentam um pH ácido e a CV um pH alcalino. Razões menores de L/S indicam uma maior concentração de substância no extrato aquoso e por isso, um maior pH no caso da CV e um menor pH da LA, Figura 6.7 a). Por sua

vez, a condutividade não varia significativamente nos extratos aquosos com CV, Figura 6.7 b). Tal resultado, pode indicar um material não fitotóxico. Já a condutividade da LA e da mistura de LA+CV variam substancialmente consoante a concentração. A presença de CV no extrato aquoso de LA+CV diminui um pouco a condutividade naquele extrato aquoso. Os resultados obtidos são apresentados em escala logarítmica para facilitar a interpretação.

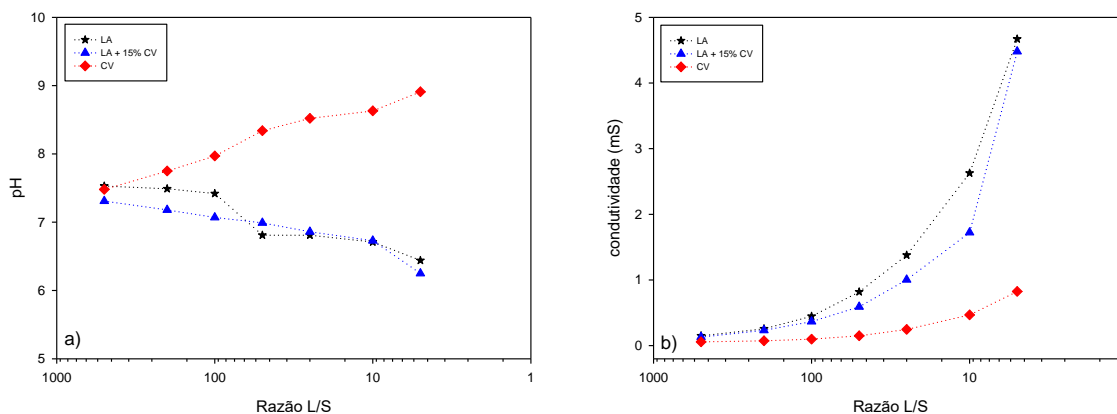


Figura 6.7 – Condutividade e pH dos diferentes extratos aquosos.

O GI é calculado como um parâmetro “agrupado” para aferir a atividade fitotóxica dos extratos aquosos. É obtido a partir da relação entre as sementes que germinaram e o comprimento do seu radículo, relativamente ao teste de controlo. O perfil de fitotóxico de cada substância é apresentado em escala logarítmica na Figura 6.8.

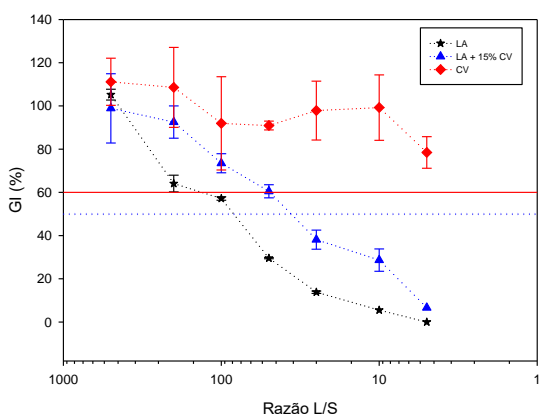


Figura 6.8 – Resultados dos GI da CV, LA+CV e LA de várias razões L/S.

Tabela 6.9 – Grau de inibição relativamente o GI (Trautmann and Krasny, 1998).

GI (%)	Grau de inibição
> 80	Inexistente
60 – 80	Média
40 – 60	Forte
< 40	Severa

Através da Tabela 6.9, é possível perceber o grau de inibição da germinação das sementes consoante o GI (Trautmann and Krasny, 1998). Relacionando essa informação com os resultados obtidos do GI, admite-se que a CV não apresenta fitotoxicidade significativa. Para razões S/L baixas o GI é superior a 100%, o que se traduz numa germinação superior à germinação obtida no teste de controlo. Assim, o extrato aquoso com concentrações baixas de

CV apresenta um efeito benéfico na germinação das sementes de *Lepidium Sativum* L., As razões L/S de 5 e 10 L/kg apresentam um GI muito próximo dos 80% pelo que se pode concluir que o grau de inibição provocado pela CV na germinação das sementes de é inexistente. Isso significa que as sementes nesse extrato cresceram menos 20% do que as sementes do teste de controlo.

O extrato aquoso LA+CV com 15% de CV (m/m) influenciou significativamente a germinação das sementes. Para a razão 5 L/kg, o GI aproximou-se de 0% e a partir de 25/1 já se obtém um grau de inibição severo. Pela visualização das sementes após incubação, supôs-se que aparentemente as CV não apresentavam fitotoxicidade, por isso será de esperar que a inibição observada neste material se deva à LA. Tal pode comprovar-se através dos testes efetuados a extratos aquosos de LA, onde se obteve os valores mais baixos de GI. Razões inferiores a 100 L/kg já apresentam uma inibição média enquanto que abaixo de 50 L/kg já se registam valores de inibição severa do crescimento das sementes. Para concentrações superiores, a percentagem de incorporação de CV terá de ser maior, para que se reduza a toxicidade das LA.

A concentração de determinada substância que induz metade do efeito máximo é designada de EC50, ou seja, é a concentração necessária de resíduo para atingir uma inibição de 50%. Quanto mais baixa for a concentração EC50, mais tóxico será o resíduo. As LA têm o EC50 mais baixo, próximo da razão 100 L/kg. A mistura LA+CV apresenta um EC50 entre as razões 50/1 e 25 L/kg. De todos os extratos aquosos estudados com CV, nenhum provoca uma inibição de 50%, daí não se poder concluir acerca do EC50 deste resíduo.

Em suma, para concentrações de CV inferiores a 5 L/kg não haverá problema em termos fitotóxicos. Para concentrações muito baixas, apesar de se ter verificado um GI superior a 100% não quer dizer que o mesmo se aplique aos solos agrícolas. O ensaio foi feito à escala laboratorial, com todas as variáveis processuais controladas. Em terrenos agrícolas o comportamento quer das CV quer das LA poderá não ser exatamente o mesmo.

7. CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS

O principal objetivo desta dissertação foi analisar possíveis alternativas de valorização das cinzas volantes produzidas pela Central Termoelétrica do Pego. Pelas enormes quantidades produzidas, a indústria cimenteira não consegue valorizar na totalidade as cinzas volantes geradas, o que conduz à deposição em aterro. Por isso, apesar das cinzas volantes serem consideradas um resíduo não-perigoso, é necessária uma correta gestão para que o impacto ambiental seja minimizado.

A valorização dos resíduos é uma matéria que tem vindo a ser abundantemente estudada, não só pelas questões ambientais, como também pelas questões económicas. Tornar um resíduo num subproduto traz bastantes vantagens económicas quer para a indústria geradora do resíduo, como para a indústria que o utiliza como matéria-prima (devido ao baixo custo). Em termos ambientais, cria-se um ciclo autossustentável que promove o meio ambiente, minimizando os impactos adversos resultantes de atividades industriais.

Inicialmente, analisou-se todo o processo de produção de energia da Central, bem como, os principais resíduos gerados. Foi dado mais enfoque às transformações da matéria orgânica e inorgânica que dão origem às cinzas volantes e toda a legislação em vigor para este tipo de resíduos. Observou-se que as cinzas volantes possuem uma complexa matriz inorgânica devido à riqueza mineral presente no carvão. A composição das CV depende maioritariamente do tipo de carvão, embora as condições a que ocorre a combustão também sejam determinantes nesse aspeto.

Para perceber quais as potenciais aplicações das cinzas volantes depositadas em aterro, confrontou-se a caracterização destas cinzas com as cinzas comercializadas para a indústria cimenteira. Verificou-se algumas diferenças, nomeadamente, em termos de humidade, carbono, CaO livre e granulometria. Neste caso, o carbono e a granulometria tornam-se os principais entraves à aplicabilidade destas cinzas no cimento. Um teor elevado de carbono reduz a qualidade do cimento produzido, originando a descoloração e a segregação. Por sua vez, uma granulometria alta dificulta a miscibilidade do cimento. Caso se utilize as cinzas volantes como agente de secagem, pretende-se partículas completamente secas, logo um teor de elevado de humidade, impossibilita essa via de valorização.

Numa segunda etapa na caracterização, analisou-se os lixiviados das cinzas volantes depositadas no aterro. Apesar de muitos elementos não terem sido detetados devido à elevada razão L/S que se utilizou, houve alguns que apresentaram concentrações superiores aos limites legais atualmente estabelecidos para aterros de resíduos não-perigosos. Em particular,

identificou-se como elementos mais problemáticos neste resíduo o arsénio, bário, crómio, molibdénio e níquel.

Após a caracterização físico-química, foi estudada a possibilidade de utilizar as cinzas volantes como agente de secagem de lamas de ETAR. Onde se realizou múltiplos ensaios onde variava a temperatura e a taxa de incorporação de cinza volante. Como era teoricamente previsto, foi a temperatura que mais influenciou o processo de secagem. Apesar disso, foi possível verificar que maiores taxas de incorporação, resultaram em secagens mais rápidas. Comparando os tempos de secagem com as taxas de secagem verificou-se que para maiores taxas de secagem o tempo total até a amostra ficar seca era menor. Tal também resultou em coeficientes de difusão e convecção maiores. Para a determinação destes coeficientes foi utilizado o modelo difusional e o modelo da camada fina. Apesar de na literatura se encontrar o processo de secagem dividido em 4 fases distintas, para os ensaios realizados a curva obtida ajustava-se a uma exponencial negativa. Tendo em consideração esse aspeto, apenas se considerou um período de secagem ao longo de toda a cinética. Posteriormente, foi feita uma validação dos modelos para averiguar se os modelos se ajustavam bem aos dados experimentais e dessa forma validar os vários parâmetros determinados. Através da análise dos respetivos erros entre os MR experimentais e os MR preditivos, verificou-se que o modelo da camada fina se ajusta melhor aos dados do problema em estudo do que o modelo difusional.

Na parte final da dissertação verificou-se o carácter fitotóxico das cinzas volantes e das lamas de ETAR. Ambos os resíduos podem potencialmente ser aplicados no solo para fins agrícolas, podendo fornecer ao solo alguns nutrientes como fósforo, cálcio, potássio e magnésio. Contudo, a presença de contaminantes pode afetar negativamente a produtividade dos solos. Das análises fitotóxicas efetuadas, concluiu-se que a CV em razões L/S inferiores a 5/1 não são fitotóxicas, apresentando um GI de 80% O que significa que as sementes da *Lepidium Sativum L* nesse extrato, cresceram menos 20% do que as sementes do teste de controlo. As LA provocaram um grau de inibição severo para razão L/S inferiores a 100/1. O extrato com a concentração mais elevada de LA era de tal forma tóxico, que inibiu por completo a germinação das sementes.

Com o presente trabalho, demonstrou-se o potencial das CV para aplicação em diversas áreas, nomeadamente, agente de secagem de lamas e agente corretivo de solos agrícolas. Devido à complexidade da matriz deste resíduo, as áreas de aplicação são inúmeras. Uma desvantagem que advém disso, é intensa pesquisa que ainda é necessária fazer para que as cinzas volantes não acarretem problemas adicionais nas potenciais áreas de aplicação.

Propostas Futuras:

As perspectivas futuras para este projeto relativamente ao processo de secagem seriam as de estudar o efeito de outros materiais sob as mesmas temperaturas para avaliar o tempo de secagem. Adicionalmente, seria interessante realizar uma análise termogravimétrica à matriz das LA para verificar a existência de outros componentes que possam interferir com o processo de secagem, por exemplo óleos e gorduras, ureia, ou outros sais minerais.

Também seria cativante a realização de mais testes fitotóxicos, para garantir que as espécies agrícolas não iriam ser negativamente afetadas. Numa fase inicial, efetuar uma caracterização microbiológica da mistura que advém das CV e LA. Como não é apenas a fase mineral que determina a fitotoxicidade do composto, uma caracterização a nível microbiológico iria ser útil para determinar quais os microrganismos benéficos às plantas e quais eram prejudiciais. Posteriormente, poderia realizar-se testes de plantio de culturas em vasos, onde o tempo de germinação fosse estendido. Apesar dos resultados em 48h obtidos neste trabalho serem animadores, nada garante que para um ensaio em vasos com maior duração, as sementes mantivessem o mesmo ritmo de crescimento. Dessa forma, estaria a estudar-se o ciclo completo de crescimento das plantas e não apenas a fase inicial de desenvolvimento.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adriano, D.C., Page, A.L., Elseewi, A.A., Chang, A.C., Straughan, I., 1980. Utilization and Disposal of Fly Ash and Other Coal Residues in Terrestrial Ecosystems: A Review. *Journal of Environment Quality* 9, 333.
- Ahmaruzzaman, M., 2011. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science* 166, 36–59.
- Ahmaruzzaman, M., 2010. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* 36, 327–363.
- Anon, 1914. An Investigation of the Pozzolanic Nature of Coal Ashes. *Engineering News* 71, 1334–1335.
- Babalís, S.J., Belessiotis, V.G., 2004. Influence of the drying conditions on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. *Journal of Food Engineering* 65, 449–458.
- Barral, M.T., Paradelo, R., 2011. A Review on the Use of Phytotoxicity as a Compost Quality Indicator. *Dynamic Soil, Dynamic Plant* 5, 36–44.
- Belhamri, A., 2003. Characterization of the First Falling Rate Period During Drying of a Porous Material. *Drying Technology* 21, 1235–1252.
- Bennamoun, L., Arlabosse, P., Léonard, A., 2013. Review on fundamental aspect of application of drying process to wastewater sludge. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 28, 29–43.
- Bilal, M., Shah, J.A., Ashfaq, T., Gardazi, S.M.H., Tahir, A.A., Pervez, A., Haroon, H., Mahmood, Q., 2013. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater - A review. *Journal of Hazardous Materials* 263, 322–333.
- Blissett, R.S., Rowson, N.A., 2012. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel* 97, 1–23.
- Chagger, H., Jones, J., Pourkashanian, M., Williams, A., Owen, A., Fynes, G., 1999. Emission of volatile organic compounds from coal combustion. *Fuel* 78, 1527–1538.
- Chen-Tan, N.W., Van Riessen, A., Ly, C. V., Southam, D.C., 2009. Determining the reactivity

- of a fly ash for production of geopolymer. *Journal of the American Ceramic Society* 92, 881–887.
- Cho, H., Oh, D., Kim, K., 2006. A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash, *Journal of hazardous materials*, 187–195
- Choudhury, D., Sahu, J.K., Sharma, G.D., 2011. Moisture sorption isotherms, heat of sorption and properties of sorbed water of raw bamboo (*Dendrocalamus longispathus*) shoots. *Industrial Crops and Products* 33, 211–216.
- Correa, P., Oliveira, G., Botelho, F., Goneli, A., Martins Carvalho, F., 2010. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem, *Revista Ceres, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil*.
- Da Costa Santos, D., De Melo Queiroz, A.J., De Figueirêdo, R.M.F., De Oliveira, E.N.A., 2014. Difusividade efetiva e energia de ativação em farinhas de grãos residuais de urucum. *Comunicata Scientiae* 5, 75–82.
- Dahl, O., Pöykiö, R., Nurmesniemi, H., 2008. Concentrations of heavy metals in fly ash from a coal-fired power plant with respect to the new Finnish limit values. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 10, 87–92.
- Danish, M., Jing, H., Pin, Z., Ziyang, L., Pansheng, Q., 2016. A new drying kinetic model for sewage sludge drying in presence of CaO and NaClO. *Applied Thermal Engineering* 106, 141–152.
- Davis, R.E., Carlson, R.W., Kelly, J.W., Harmer E. Davis, 1937. Properties Of Cements And Concretes Containing Fly Ash. *Journal Proceedings* 33, 577–612.
- Dissa, A.O., Desmorieux, H., Bathiebo, J., Koulidiati, J., 2008. Convective drying characteristics of Amelie mango (*Mangifera Indica* L. cv. ‘Amelie’) with correction for shrinkage. *Journal of Food Engineering* 88, 429–437.
- Edgar, T.F., 1983. *Coal Deposits and Properties* 13–37.
- EIA, 2016. *International Energy Outlook 2016: Chapter 4 - Coal 2016*, 61–79.
- Eisenberg, S.H., Tittlebaum, M.E., Eaton, H.C., Soroczak, M.M., 1986. Chemical characteristics of selected flyash leachates. *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering* 21, 383–402.

- Erol, M., Küçükbayrak, S., Ersoy-Meriçboyu, A., 2008. Comparison of the properties of glass, glass–ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 153, 418–425.
- Flores, R.M., 2014. Chapter 4 - Coalification, Gasification, and Gas Storage, in: Flores, R.M.B.T.-C. and C.G. (Ed.), . Elsevier, Boston, pp. 167–233.
- Font, R., Gomez-Rico, M.F., Fullana, A., 2011. Skin effect in the heat and mass transfer model for sewage sludge drying. *Separation and Purification Technology* 77, 146–161.
- Ghodake, H.M., Goswami, T.K., Chakraverty, A., 2006. Mathematical Modeling of Withering Characteristics of Tea Leaves. *Drying Technology* 24, 159–164.
- Healy, M.G., Fenton, O., Forrestal, P.J., Danaher, M., Brennan, R.B., Morrison, L., 2016. Metal concentrations in lime stabilised, thermally dried and anaerobically digested sewage sludges. *Waste Management* 48, 404–408.
- Holler, H., Wirsching, U., 1985. Zeolite formation from fly-ash. *Fortschr, Miner*, 21–43.
- Ibrahim, D., Sadik, D., 1998. A modelling study for moisture diffusivities and moisture transfer coefficients in drying of solid objects. *International Journal of Energy Research* 20, 531–539.
- IEA, 2017. *Global Energy and CO2 Status Report 2017*.
- Izquierdo, M.T., Rubio, B., 2008. Carbon-enriched coal fly ash as a precursor of activated carbons for SO2 removal. *Journal of Hazardous Materials* 155, 199–205.
- Jala, S., Goyal, D., 2006. Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production - A review. *Bioresource Technology* 97, 1136–1146. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.09.004>
- Jones, D.R., 1995. The Leaching of Major and Trace Elements from Coal Ash. *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal* 221–262.
- Kaur, R., Goyal, D., 2016. Mineralogical comparison of coal fly ash with soil for use in agriculture. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 186–200.
- Kolovos, N., 2005. Impact of free calcium oxide content of fly ash on dust and sulfur dioxide emissions in a lignite-fired power plant. *Journal of the Air and Waste Management Association* 55, 1042–1049.
- Lee, S.H., Sakai, E., Daimon, M., Bang, W.K., 1999. Characterization of fly ash directly collected from electrostatic precipitator. *Cement and Concrete Research* 29, 1791–1797.

- Li, J., Bennamoun, L., Fraikin, L., Salmon, T., Toye, D., Schreinemachers, R., Léonard, A., 2014. Analysis of the Shrinkage Effect on Mass Transfer During Convective Drying of Sawdust/Sludge Mixtures. *Drying Technology* 32, 1706–1717.
- Liu, H., Liu, P., Hu, H., Zhang, Q., Wu, Z., Yang, J., Yao, H., 2014. Combined effects of Fenton peroxidation and CaO conditioning on sewage sludge thermal drying. *Chemosphere* 117, 559–566.
- Lopareva-Pohu, A., Pourrut, B., Waterlot, C., Garçon, G., Bidar, G., Pruvot, C., Shirali, P., Douay, F., 2011. Assessment of fly ash-aided phytostabilisation of highly contaminated soils after an 8-year field trial. Part 1. Influence on soil parameters and metal extractability. *Science of the Total Environment* 409, 647–654.
- Lu, G.Q., Do, D.D., 1991. Adsorption properties of fly ash particles for NO_x removal from flue gases. *Fuel Processing Technology* 27, 95–107.
- Manara, P., Zabaniotou, A., 2012. Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 2566–2582.
- Martens, D.C., Schnappinger, M.G., Zelazny, L.W., 1970. The Plant Availability of Potassium in Fly Ash1. *Soil Science Society of America Journal* 34, 453–456.
- Matheswaran, M., Karunanithi, T., 2007. Adsorption of Chrysoidine R by using fly ash in batch process. *Journal of Hazardous Materials* 145, 154–161.
- Mohebbi, M., Rajabipour, F., Scheetz, B.E., 2015. Reliability of Loss on Ignition (LOI) Test for Determining the Unburned Carbon Content in Fly Ash. *World of Coal Ash (WOCA) Conference 2015*.
- Munzuroglu, O., Geckil, H., 2002. Effects of metals on seed germination, root elongation, and coleoptile and hypocotyl growth in *Triticum aestivum* and *Cucumis sativus*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 43, 203–213.
- Natusch, D.F.S., Wallace, J.R., 1974. Urban Aerosol Toxicity: The Influence of Particle Size. *Science* 186, 695 LP-699.
- Page, A., Elseewi, A., Straughan, I., 1979. Physical and chemical properties of fly ash from coal-fired power plants with reference to environmental impacts. *Residue Reviews*.
- Panday, K.K., Prasad, G., Singh, V.N., 1985. Copper(II) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Research* 19, 869–873.

- Pandey, V.C., Abhilash, P.C., Upadhyay, R.N., Tewari, D.D., 2009. Application of fly ash on the growth performance and translocation of toxic heavy metals within *Cajanus cajan* L.: Implication for safe utilization of fly ash for agricultural production. *Journal of Hazardous Materials* 166, 255–259.
- Pandey, V.C., Singh, N., 2010. Impact of fly ash incorporation in soil systems. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 136, 16–27.
- Phung, H.T., Lam, H. V, Page, A.L., Lund, L.J., 1979. The practice of leaching boron and soluble salts from fly ash-amended soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 12, 247–254.
- Pinho, I.A., Lopes, D. V., Martins, R.C., Quina, M.J., 2017. Phytotoxicity assessment of olive mill solid wastes and the influence of phenolic compounds. *Chemosphere* 185, 258–267.
- Polat, H., Vengosh, A., Pankratov, I., Polat, M., 2004. A new methodology for removal of boron from water by coal and fly ash. *Desalination* 164, 173–188.
- Popescu, F., Ionel, I., 2010. Anthropogenic air pollution sources. Type of particles. Technical document 1–23.
- Powering Past Coal Alliance, 2017. Powering Past Coal Alliance: Declaration.
- Querol, X., Umaña, J.C., Plana, F., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Medinaceli, A., Valero, A., Domingo, M.J., Garcia-Rojo, E., 2001. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. *Fuel* 80, 857–865.
- Rađenoviæ, A., 2006. Inorganic Constituents in Coal. *Elements* 55, 65–71.
- Ramandi, H.L., Mostaghimi, P., Armstrong, R.T., Saadatfar, M., Pinczewski, W.V., 2016. Porosity and permeability characterization of coal: A micro-computed tomography study. *International Journal of Coal Geology* 154–155, 57–68.
- Ranjbar, N., Kuenzel, C., 2017. Cenospheres: A review. *Fuel* 207, 1–12.
- Reynolds, K., Kruger, R., Rethman, N., 1999. The manufacture and evaluation of an artificial soil (SLASH) prepared from fly ash and sewage sludge. *International Ash Utilization Symposium* 1–8.
- Riehl, A., Elsass, F., Duplay, J., Huber, F., Trautmann, M., 2010. Changes in soil properties in a fluvisol (calcaric) amended with coal fly ash. *Geoderma* 155, 67–74.
- Saikia, N., Kato, S., Kojima, T., 2006. Compositions and leaching behaviours of combustion residues. *Fuel* 85, 264–271.

- Sanjuán, M.A., Argiz, C., 2016. Coal fly ash alkalis content characterization by means of a full factorial design. *Materials Letters* 164, 528–531.
- Sarmah, M., Baruah, B.P., Khare, P., 2013. A comparison between CO₂ capturing capacities of fly ash based composites of MEA/DMA and DEA/DMA. *Fuel Processing Technology* 106, 490–497.
- Schlorholtz, S.M., 2015. Alkali Content of Fly Ash – Measuring and Testing Strategies for Compliance.
- Sharma, S.K., Kalra, N., 2006. Effect of flyash incorporation on soil properties and productivity of crops: A review. *Journal of Scientific and Industrial Research* 65, 383–390.
- Shen, X., 2002. Coal Combustion and Combustion Products. *Encyclopedia of Life Support Systems I*, 2–8.
- Silva, A., Santos, M., Gramaxo, F., Mesquita, A., Baldaia, L., Félix, J., 2008. Terra, Universo de Vida, 1a edition. ed. Porto Editora.
- Skousen, J., Yang, J.E., Lee, J.S., Ziemkiewicz, P., 2013. Review of fly ash as a soil amendment. *Geosystem Engineering* 16, 249–256.
- Stoch, A., 2015. Fly ash from coal combustion - characterization. Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal.
- Sunshine, W.L., 2018a. Sub-Bituminous Coal Characteristics and Uses, in <https://www.thebalance.com/sub-bituminous-coal-characteristics-and-uses-1182548> (acedido a 18 de Julho de 2018).
- Sunshine, W.L., 2018b. All About Anthracite Coal, in <https://www.thebalance.com/what-is-anthracite-coal-1182544> (acedido a 18 de Julho de 2018).
- Sunshine, W.L., 2018c. Bituminous Coal Characteristics and Applications in Energy, in <https://www.thebalance.com/bituminous-coal-characteristics-applications-1182545> (acedido a 18 de Julho de 2018).
- Sunshine, W.L., 2018d. Learn About Lignite, in <https://www.thebalance.com/what-is-lignite-1182547> (acedido a 18 de Julho de 2018).
- TejoEnergia, Pegop, 2011. Declaração Ambiental 2011 - CENTRAL TERMOELÉTRICA DO PEGO.
- Thomas, M.D.A., 2007. Optimizing the Use of Fly Ash in Concrete. *Portland Cement*

Association. University of New Brunswick

- Tomeczek, J., Palugniok, H., 2002. Kinetics of mineral matter transformation during coal combustion. *Fuel* 81, 1251–1258.
- Trautmann, N.M., Krasny, M.E., 1998. Composting in the classroom: scientific inquiry for high school students.
- Tripathi, R.C., Masto, R.E., Ram, L.C., 2009. Bulk use of pond ash for cultivation of wheat-maize-eggplant crops in sequence on a fallow land. *Resources, Conservation and Recycling* 54, 134–139.
- Tripathy, P.P., Kumar, S., 2009. A methodology for determination of temperature dependent mass transfer coefficients from drying kinetics: Application to solar drying. *Journal of Food Engineering* 90, 212–218.
- Truter, W.F., Rethman, N.F.G., Reynolds, K.A., Kruger, R.A., 2001. The use of a soil ameliorant based on fly ash and sewage sludge. *International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky.*
- Tyagi, V.K., Lo, S.-L., 2013. Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery? *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 25, 708–728.
- Van Deventer, J.S.J., Provis, J.L., Duxson, P., 2012. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. *Minerals Engineering* 29, 89–104.
- Vassilev, S. V., Menendez, R., 2005. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 4. Characterization of heavy concentrates and improved fly ash residues. *Fuel* 84, 973–991.
- Vassilev, S. V., Vassileva, C.G., 2005. Methods for Characterization of Composition of Fly Ashes from Coal-Fired Power Stations: A Critical Overview. *Energy & Fuels* 19, 1084–1098.
- Wang, S., 2008. Application of Solid Ash Based Catalysts in Heterogeneous Catalysis. *Environmental Science & Technology* 42, 7055–7063.
- Wang, S., Lu, G.Q., 2007. Effect of chemical treatment on ni/fly-ash catalysts in methane reforming with carbon dioxide, in: Bellot Noronha, F., Schmal, M., Falabella Sousa-Aguiar, E.B.T.S. in S.S. and C. (Eds.), *Natural Gas Conversion VIII*. Elsevier, 275–280.

- Wong, M.H., Wong, J.W.C., 1986. Effects of fly ash on soil microbial activity. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological* 40, 127–144.
- Xiyili, H., Çetintaş, S., Bingöl, D., 2017. Removal of some heavy metals onto mechanically activated fly ash: Modeling approach for optimization, isotherms, kinetics and thermodynamics. *Process Safety and Environmental Protection* 109, 288–300.
- Yao, Z.T., Ji, X.S., Sarker, P.K., Tang, J.H., Ge, L.Q., Xia, M.S., Xi, Y.Q., 2015. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews* 141, 105–121.

ANEXOS

ANEXO A – Características gerais dos principais equipamentos da Central Termoelétrica do Pego

Tabela A.1 – Características gerais da caldeira.

Fabricante	Mague/Foster Wheeler EC
Modelo	Circulação natural
Combustível	Carvão pulverizado
Eficiência	87,8 %
Consumo combustível	108 ton/h
Caudal de VS	950 ton/h
Caudal de VR	861 ton/h
Purga contínua	48 ton/h
Água de alimentação	954 ton/h
Água de injeção	54 ton/h
Pressão vapor saturado à entrada na turbina	162.0 bar
Pressão vapor saturado à saída na turbina	167.0 bar
Pressão no barrilete	180.0 bar
Pressão da água de alimentação à entrada do economizador	190.0 bar
Pressão da água de injeção	210.0 bar
Pressão do vapor reaquecido à entrada na turbina	44.4 bar
Pressão do vapor reaquecido à saída da caldeira	45.4 bar
Pressão do vapor a reaquecer à entrada da caldeira	48.3 bar
Pressão do vapor a reaquecer à saída da turbina	49.3 bar
Temperatura do vapor saturado à entrada na turbina	530.0 °C
Temperatura do vapor saturado à saída na turbina	535.0 °C
Temperatura do barrilete	359.0 °C
Temperatura da água de alimentação à entrada do economizador	256.0 °C
Temperatura da água de injeção	191.6 °C
Temperatura do vapor reaquecido à entrada na turbina	530.0 °C
Temperatura do vapor reaquecido à saída da caldeira	535.0 °C
Temperatura do vapor a reaquecer à entrada da caldeira	347.4 °C
Temperatura do vapor a reaquecer à saída da turbina	352.4 °C

Tabela A.2 – Características gerais dos moinhos de carvão.

Número de moinhos de carvão	4 (por caldeira)
Capacidade	36 ton/h

Tabela A.3 – Características gerais dos precipitadores electrostáticos.

Fabricante	Flakt Industri AB, Sweden
Modelo	FAA 4 × 37,5 H + 2 × 93 – 135-A2
Número	2 por caldeira
Caudal de alimentação	541,6 m ³ /s
Temperatura	160 °C
Entrada de poeiras	14,935 mg/Nm ³
Eficiência	99.8 %

Tabela A.4 – Características gerais da turbina.

Fabricante	Mague/Asea Brown Boveri
Modelo	4 cilindros, veio único, ação-reação
Velocidade nominal	3000 rpm
Caudal de VS à entrada da TAP	950 ton/h
Temperatura do VS à entrada da TAP	530 °C
Pressão do vapor saturado à entrada da turbina de alta pressão	162 bar
Caudal do vapor saturado à entrada da turbina de média pressão	861 ton/h
Temperatura do vapor saturado à entrada da turbina de média pressão	530 °C
Pressão do VS à entrada da TMP	43 bar
Caudal de VS à entrada da TBP	744 ton/h
Temperatura do VS à entrada da TBP	246 °C
Pressão do VS à entrada da TBP	5 bar

Tabela A.5 – Características gerais da redução catalítica seletiva.

Tipo de catalisador	Ninho de abelhas
Camadas do catalisador	3
Módulos por camada	80
Concentração de entrada de NO _x	800 mg/Nm ³
Concentração de saída de NO _x	<200 mg/Nm ³
Fuga de amónia	1,5 mg/Nm ³
Consumo de amónia	940 kg/h

Tabela A.6 – Características gerais do gerador/alternador.

Potência	314 MW
Velocidade de rotação	3000 rpm
Tensão aos terminais	18 kV
Corrente	12 kA
Factor de potência	0,85
Frequência	50 Hz
Nº de pólos	2
Nº de fases	3
Rendimento à potência	98,41

Tabela A.7 – Características gerais dos gases de escape do processo FGD.

Número de absorvedores	1 (por caldeira)
Níveis de pulverizadores	3
Caudal de entrada de EG (húmido)	1 050 000 Nm ³ /h
Concentração de entrada de SO ₂ (máxima)	2168 mg/Nm ³
Concentração de saída de SO ₂	<200 mg/Nm ³
Consumo de cálcario	187 ton/dia

Tabela A.8 – Características gerais do condensador.

Nº tubos	≈16 000
Diâmetro exterior	Entre 19 e 22 mm
Espessura	Entre 1 e 1,2 mm

Tabela A.9 – Características gerais das torres de refrigeração.

Caudal de água de refrigeração à entrada do condensador	8.8 m ³ /s
Temperatura da água de refrigeração à entrada do condensador	22.8 °C
Caudal de bombagem (3 bombas em serviço)	2.18 m ³ /s
Caudal de bombagem (2 bombas em serviço)	1.46 m ³ /s

Tabela A.10 – Características gerais do sistema principal de comando.

Fabricante	Hartmann & Braun
Modelo	Contronic E

ANEXO B – Caracterização das cinzas volantes com base nos parâmetros utilizados no controlo de qualidade

Tabela B.1 – Parâmetros determinados para controlo de qualidade das cinzas volantes comercializadas.

Amostra	H (%)	Inq (%)	CaO total (%)	Sulfatos (%)	Cloretos (%)	CaO livre (%)	Granul. (%)	pH	$\lambda(\mu\text{S/cm})$
C1	0,001	4,82	1,6	0,35	0	0,028	15,8	10,07	43,2
C2	0,001	3,59	1,32	0,33	0,002	0,028	19,7	8,98	19,1
C3	0,002	3,2	1,92	0,40	0,002	0,054	18,0	9,06	25,8
C4	0,002	4,98	1,65	0,38	0,002	0,055	16,1	10,12	50,3
C5	0,001	6,44	1,63	0,67	0,004	0,09	15,7	10,2	57,2
C6	0,001	5,04	1,64	0,40	0	0,06	14,4	9,96	42,6
C7	0,001	3,29	1,43	0,36	0	0,03	19,0	9,1	22
C8	0,002	5,22	1,8	0,39	0	0,042	17,5	9,7	31
C9	0,001	4,05	1,47	0,32	0,002	0,08	16,9	9,22	27,9
C10	0,001	3,76	2,99	0,27	0	0,055	16,9	9,78	31,8
C11	0,002	1,86	1,77	0,02	0,002	0,052	16,3	8,65	23,4
C12	0,008	3,6	1,64	0,38	0	0,055	14,62	9,54	31

Tabela B.2 – Parâmetros determinados para controlo de qualidade das cinzas volantes depositadas em aterro.

Amostra	H (%)	Inq (%)	CaO total (%)	Sulfatos (%)	Cloretos (%)	CaO livre (%)	Granul. (%)	pH	$\lambda(\mu\text{S/cm})$
A1	12,8	5,46	1,71	0,31	0,002	0,0273	60,40	8,22	27,2
A2	9,1	4,21	1,88	0,082	0	0,027	47,13	8,48	27,1
A3	10,1	7,75	1,86	0,359	0	0,0136	47,72	8,81	37,8
A4	12,7	6,27	1,58	0,622	0	0,0138	51,64	8,38	36,8
A5	10,8	6,90	1,27	0,295	0,001	0	41,00	9,2	29,2
A6	5,6	5,04	0,79	0,072	0	0	32,57	8,82	11,5
A7	8,2	6,90	1,12	0,051	0,002	0	32,96	9,52	20,4
A8	7,3	6,09	1,5	0,229	0,002	0,0134	43,22	9,44	30,6
A9	11,3	6,02	1,4	0,178	0,003	0	32,64	9,56	28,7
A10	7,5	5,79	1,45	0,215	0,002	0	35,72	9,42	25,3

ANEXO C – Fichas de risco e segurança dos compostos químicos utilizados

Nome: Acetato de etilo

Fórmula química: C₄H₈O₂

Massa molar: 88,1 g/mol



Inflamável



Irritante

Palavra-sinal: Perigo

NFPA 704:



Tabela C.1 – Riscos e segurança do acetato de etilo.

Tipos de perigo/ exposição	Consequências/sintomas	Prevenção	Primeiros socorros/combate a incêndios
Fogo	Altamente inflamável	Afastar de chamas e fontes de ignição	Espuma resistente ao álcool, dióxido de carbono
Explosão	Misturas ar/vapor são explosivas	Ventilação adequada. Utilização de equipamento que não produza faíscas	Refrigeração com água.
Inalação	Tosse, tonturas, sonolência, enxaquecas, náuseas, dor de garganta, fraqueza.	Proteção respiratória e ventilação adequada.	Ar fresco, descanso. Respiração artificial poderá ser necessária. Consultar de imediato um médico.
Pele	Pele seca.	Luvas de proteção e equipamento de proteção adequado.	Remover roupas contaminadas. Enxaguar a área afetada com bastante água. Consultar de imediato um médico.
Olhos	Vermelhidão, dor.	Proteção ocular adequada.	Enxaguar a zona afetada com bastante água. Remover lentes de contacto se possível. Consultar de imediato um médico.
Ingestão		Não comer, beber ou fumar durante a exposição à substância.	Enxaguar a boca. Beber bastante água. Consultar de imediato um médico.

Nome: 2-butanol

Fórmula química: C₄H₁₀O

Massa molar: 74,12 g/mol



Inflamável



Irritante

Palavra-sinal: Perigo

NFPA 704:



Tabela C.2 – Riscos e segurança do 2-butanol.

Tipos de perigo/ exposição	Consequências/sintomas	Prevenção	Primeiros socorros/combate a incêndios
Fogo	Inflamável	Afastar de chamas e fontes de ignição	Pó, spray de água, espuma e dióxido de carbono.
Explosão	Acima de 24 °C podem formar-se misturas ar/vapor explosivas	Acima de 24 °C utilizar um sistema fechado, ventilação adequada e equipamento que não produza faíscas.	Refrigeração com água.
Inalação	Dor de cabeça, tontura, sonolência.	Proteção respiratória e ventilação adequada.	Ar fresco, descanso. Consultar de imediato um médico.
Pele	Pele seca.	Luvas de proteção e equipamento de proteção adequado.	Remover roupas contaminadas. Enxaguar a área afetada com bastante água. Consultar de imediato um médico.
Olhos	Vermelhidão, dor.	Proteção ocular adequada.	Enxaguar a zona afetada com bastante água. Remover lentes de contacto se possível. Consultar de imediato um médico.
Ingestão	Tontura, sonolência.	Não comer, beber ou fumar durante a exposição à substância.	Enxaguar a boca. Beber bastante água. Não induzir o vômito. Consultar de imediato um médico.

Nome: Isopropanol (propanol-2)

Fórmula química: C₃H₈O

Massa molar: 60,10 g/mol



Inflamável



Irritante

Palavra-sinal: Perigo

NFPA 704:



Tabela C.3 – Riscos e segurança do isopropanol.

Tipos de perigo/ exposição	Consequências/sintomas	Prevenção	Primeiros socorros/combate a incêndios
Fogo	Inflamável	Afastar de chamas e fontes de ignição	Espuma resistente ao álcool, dióxido de carbono.
Explosão	Podem formar-se misturas ar/vapor explosivas.	Utilizar um sistema fechado, ventilação adequada e equipamento que não produza faíscas.	Refrigeração com água.
Inalação	Dor de cabeça, tontura, sonolência.	Proteção respiratória e ventilação adequada.	Ar fresco, descanso. Consultar de imediato um médico.
Pele	Pele seca.	Luvas de proteção e equipamento de proteção adequado.	Remover roupas contaminadas. Enxaguar a área afetada com bastante água. Consultar de imediato um médico.
Olhos	Vermelhidão, dor.	Proteção ocular adequada.	Enxaguar a zona afetada com bastante água. Remover lentes de contacto se possível. Consultar de imediato um médico.
Ingestão	Tontura, sonolência.	Não comer, beber ou fumar durante a exposição à substância.	Enxaguar a boca. Beber bastante água. Consultar de imediato um médico.

Nome: Ácido clorídrico

Fórmula química: HCl

Massa molar: 36,5 g/mol



Corrosivo



Irritante

Palavra-sinal: Perigo

NFPA 704:



Tabela C.4 – Riscos e segurança do ácido clorídrico.

Tipos de perigo/ exposição	Consequências/sintomas	Prevenção	Primeiros socorros/combate a incêndios
Fogo	Não é inflamável.		Em caso de incêndio nas imediações utilizar meios de extinção apropriados.
Explosão			
Inalação	Corrosivo. Sensação de queimadura. Tosse. Falhas de respiração. Falta de ar. Dor de garganta.	Proteção respiratória e ventilação adequada.	Ar fresco, descanso. Manter uma posição reta. Consultar de imediato um médico.
Pele	Corrosivo. Queimaduras graves na pele. Dor.	Luvas de proteção e equipamento de proteção adequado.	Enxaguar a área afetada com bastante água e remover as roupas contaminadas. Consultar de imediato um médico.
Olhos	Corrosivo. Dor. Visão turva. Queimaduras profundas bastante graves.	Proteção ocular adequada combinada com proteção respiratória.	Enxaguar a zona afetada com bastante água durante vários minutos. Remover lentes de contacto se possível. Consultar de imediato um médico.
Ingestão	Queimaduras dos órgãos e tecidos internos.	Não comer ou beber durante a exposição à substância.	Enxaguar a boca. Beber bastante água. Consultar de imediato um médico.

Nome: Peróxido de sódio

Fórmula química: Na₂O₂

Massa molar: 78,0 g/mol



Comburente



Corrosivo

Palavra-sinal: Perigo

NFPA 704:



Tabela C.5 – Riscos e segurança do peróxido de sódio.

Tipos de perigo/ exposição	Consequências/sintomas	Prevenção	Primeiros socorros/combate a incêndios
Fogo	Não é combustível, mas aumenta a combustão de outras substâncias.	Prevenir o contacto com a água, combustíveis e agentes redutores.	Não utilizar água. Pó seco.
Explosão	Risco de incêndio e de explosão em contacto com substâncias combustíveis.		
Inalação	Sensação de queimadura. Tosse. Falhas de respiração. Falta de ar. Dor de garganta.	Proteção respiratória e ventilação adequada.	Ar fresco, descanso. Manter uma posição reta. Pode ser necessária respiração artificial. Consultar de imediato um médico.
Pele	Vermelhidão. Queimaduras graves na pele. Dor.	Luvas de proteção e equipamento de proteção adequado.	Enxaguar a área afetada com bastante água e remover as roupas contaminadas. Consultar de imediato um médico.
Olhos	Vermelhidão. Dor. Visão turva. Queimaduras profundas bastante graves.	Proteção ocular adequada combinada com proteção respiratória.	Enxaguar a zona afetada com bastante água durante vários minutos. Remover lentes de contacto se possível. Consultar de imediato um médico.
Ingestão	Dor de garganta. Dor abdominal. Choque ou colapso. Sensação de queimadura.	Não comer, beber ou fumar durante a exposição à substância.	Enxaguar a boca. Não induzir o vômito. Consultar de imediato um médico.

Nome: Nitrato de prata

Fórmula química: AgNO₃

Massa molar: 169,87 g/mol



Comburente



Corrosivo

Palavra-sinal: Perigo

NFPA 704:



Poluente



Tóxico

Tabela C.6 – Riscos e segurança do nitrato de prata.

Tipos de perigo/ exposição	Consequências/sintomas	Prevenção	Primeiros socorros/combate a incêndios
Fogo	Não é combustível, mas aumenta a combustão de outras substâncias. Pode originar gases ou fumos tóxicos durante uma combustão.	Prevenir o contacto com substâncias inflamáveis.	Utilizar grandes quantidades de água. Em caso de incêndio nas proximidades utilizar todos os agentes extintores permitidos.
Explosão			Utilizar abundantemente água.
Inalação	Dor de garganta. Tosse. Sensação de queimadura. Falta de ar. Falhas de respiração. Dor de cabeça. Náuseas. Desorientação. Convulsões. Inconsciência.	Proteção respiratória e ventilação adequada.	Ar fresco, descanso. Pode ser necessária respiração artificial. Consultar de imediato um médico.
Pele	Vermelhidão. Queimaduras graves na pele. Dor. Bolhas.	Luvas de proteção e equipamento de proteção adequado.	Enxaguar a área afetada com bastante água e remover as roupas contaminadas. Consultar de imediato um médico.
Olhos	Vermelhidão. Dor. Perda de visão. Queimaduras profundas bastante graves.	Proteção ocular adequada combinada com proteção respiratória.	Enxaguar a zona afetada com bastante água durante vários minutos. Remover lentes de contacto se possível. Consultar de imediato um médico.
Ingestão	Dor abdominal. Choque ou colapso. Sensação de queimadura.	Não comer, beber ou fumar durante a exposição à substância.	Enxaguar a boca. Não induzir o vômito. Consultar de imediato um médico.

Nome: Ácido fluorídrico

Fórmula química: HF

Massa molar: 20,01 g/mol



Tóxico



Corrosivo

Palavra-sinal: Perigo

NFPA 704:



Tabela C.7 – Riscos e segurança do ácido fluorídrico.

Tipos de perigo/ exposição	Consequências/sintomas	Prevenção	Primeiros socorros/combate a incêndios
Fogo	Não é inflamável.	Prevenir o contacto com substâncias inflamáveis.	
Explosão	Pode originar gases explosivos quando misturado com outras substâncias.		
Inalação	Dor de garganta. Tosse. Sensação de queimadura. Falta de ar. Falhas de respiração. Dor de cabeça. Náuseas. Desorientação. Convulsões. Inconsciência.	Proteção respiratória e ventilação adequada.	Desobstruir vias aéreas. Ar fresco, descanso. Pode ser necessária respiração artificial. Consultar de imediato um médico.
Pele	Vermelhidão. Queimaduras graves na pele. Dor intensa e latejante. Pode levar a toxicidade sistémica.	Luvas de proteção e equipamento de proteção adequado.	Enxaguar a área afetada com bastante água e remover as roupas contaminadas. Consultar de imediato um médico.
Olhos	Vermelhidão. Dor. Perda de visão. Pode provocar queimaduras profundas bastante graves permanentes.	Proteção ocular adequada combinada com proteção respiratória.	Enxaguar a zona afetada com bastante água morna ou soro fisiológico durante vários minutos. Remover lentes de contacto se possível. Consultar de imediato um médico.
Ingestão	Queimadura da garganta e esófago. Dor abdominal. Inflamação e sangramento do estômago. Inflamação do pâncreas. Choque ou colapso.	Não comer, beber ou fumar durante a exposição à substância.	Desobstruir vias aéreas. Enxaguar a boca. Não induzir o vômito. Consultar de imediato um médico.

Nome: Bissulfato de potássio

Fórmula química: KHSO_4

Massa molar: 136,17 g/mol



Corrosivo

Palavra-sinal: Perigo

NFPA 704:



Tabela C.8 – Riscos e segurança do bissulfato de potássio.

Tipos de perigo/ exposição	Consequências/sintomas	Prevenção	Primeiros socorros/combate a incêndios
Fogo	Não é inflamável.	Prevenir o contacto com substâncias inflamáveis.	
Explosão			
Inalação	Dor de garganta. Tosse. Sensação de queimadura. Falta de ar. Falhas de respiração. Dor de cabeça. Náuseas. Desorientação. Convulsões. Inconsciência.	Proteção respiratória e ventilação adequada.	Desobstruir vias aéreas. Ar fresco, descanso. Pode ser necessária respiração artificial. Consultar de mediato um médico.
Pele	Vermelhidão. Queimaduras graves na pele. Dor intensa e latejante. Pode levar a toxicidade sistémica.	Luvas de proteção e equipamento de proteção adequado.	Enxaguar a área afetada com bastante água e remover as roupas contaminadas. Consultar de mediato um médico.
Olhos	Vermelhidão. Dor.	Proteção ocular adequada combinada com proteção respiratória.	Enxaguar a zona afetada com bastante água fria. Remover lentes de contacto se possível. Consultar de imediato um médico.
Ingestão	Diarreia. Náusea. Vómito. Fraqueza. Convulsões.	Não comer, beber ou fumar durante a exposição à substância.	Enxaguar a boca. Induzir o vómito (somente em pessoas conscientes). Beber bastante água. Consultar de imediato um médico.

Nome: Trietanolamina

Fórmula química: C₆H₁₅NO₃

Massa molar: 149,19 g/mol



Cuidado

Palavra-sinal: Perigo

NFPA 704:



Tabela C.9 – Riscos e segurança da trietanolamina.

Tipos de perigo/ exposição	Consequências/sintomas	Prevenção	Primeiros socorros/combate a incêndios
Fogo	Combustível.	Prevenir o contacto com chama.	Utilizar água em grandes quantidades. Espuma resistente ao álcool. Pó seco. Dióxido de carbono.
Explosão			
Inalação	Dor de garganta. Tosse.	Ventilação adequada.	Ar fresco. Descanso.
Pele	Vermelhidão. Queimaduras graves na pele. Dor intensa e latejante. Pode levar a toxicidade sistémica.	Luvas de proteção e equipamento de proteção adequado.	Enxaguar a zona afetada com bastante água e sabão. Remover as roupas contaminadas. Consultar de imediato um médico.
Olhos	Vermelhidão.	Proteção ocular adequada.	Enxaguar a zona afetada com bastante água. Remover lentes de contacto se possível. Consultar de imediato um médico.
Ingestão		Não comer, beber ou fumar durante a exposição à substância.	Beber bastante água

Nome: Hidróxido de sódio

Fórmula química: NaOH

Massa molar: 40,00 g/mol



Corrosivo

Palavra-sinal: Perigo

NFPA 704:



Tabela C.10 – Riscos e segurança do hidróxido de sódio.

Tipos de perigo/ exposição	Consequências/sintomas	Prevenção	Primeiros socorros/combate a incêndios
Fogo	Não é inflamável. O contacto com humidade ou água pode gerar calor suficiente para inflamar substâncias combustíveis.		Em caso de incêndio nas imediações utilizar meios de extinção apropriados.
Explosão			
Inalação	Corrosivo. Sensação de queimadura. Tosse. Falhas de respiração. Falta de ar. Dor de garganta.	Proteção respiratória e ventilação adequada.	Ar fresco, descanso. Manter uma posição meio reta. Utilizar equipamentos de respiração artificial. Consultar de imediato um médico.
Pele	Corrosivo. Queimaduras graves na pele. Dor. Bolhas.	Luvas de proteção e equipamento de proteção adequado.	Enxaguar a área afetada com bastante água e remover as roupas contaminadas. Consultar de imediato um médico.
Olhos	Corrosivo. Dor. Visão turva. Queimaduras profundas bastante graves.	Proteção ocular adequada combinada com proteção respiratória.	Enxaguar a zona afetada com bastante água durante vários minutos. Remover lentes de contacto se possível. Consultar de imediato um médico.
Ingestão	Corrosivo. Sensação de queimadura. Dor abdominal. Choque ou colapso.	Não comer ou beber durante a exposição à substância.	Enxaguar a boca. Beber bastante água. Não induzir o vômito. Consultar de imediato um médico.

Nome: Ácido etilenodiamino treta-acético (EDTA)

Fórmula química: C₁₀H₁₆N₂O₈

Massa molar: 292,2 g/mol



Cuidado

Palavra-sinal: Perigo

NFPA 704:



Tabela C.11 – Riscos e segurança do EDTA.

Tipos de perigo/ exposição	Consequências/sintomas	Prevenção	Primeiros socorros/combate a incêndios
Fogo	Combustível. Pode originar gases ou fumos tóxicos durante a combustão.	Prevenir o contacto com chama.	Utilizar água em spray. Espuma. Dióxido de carbono em pó.
Explosão	Partículas finas dispersas podem formar misturas explosivas com o ar.	Impedir a deposição de poeira. Utilizar equipamentos elétricos que não produzam faíscas.	
Inalação	Tosse	Evitar a inalação de poeira.	Ar fresco, descanso. Consultar de imediato um médico.
Pele	Vermelhidão.	Luvas de proteção.	Enxaguar a área afetada com bastante água e remover as roupas contaminadas. Consultar de imediato um médico.
Olhos	Vermelhidão. Dor.	Proteção ocular adequada.	Enxaguar a zona afetada com bastante água. Remover lentes de contacto se possível. Consultar de imediato um médico.
Ingestão	Dor abdominal. Diarreia.	Não comer ou beber durante a exposição à substância.	Enxaguar a boca. Beber bastante água. Consultar de imediato um médico.

Nome: Cloreto de bário

Fórmula química: BaCl₂

Massa molar: 208,27 g/mol



Tóxico

Palavra-sinal: Perigo

NFPA 704:



Tabela C.12 – Riscos e segurança do cloreto de bário.

Tipos de perigo/ exposição	Consequências/sintomas	Prevenção	Primeiros socorros/combate a incêndios
Fogo	Não é inflamável. Combustível.		Em caso de incêndio nas imediações utilizar meios de extinção disponíveis.
Explosão			
Inalação	Dor de garganta. Tosse.	Proteção respiratória e ventilação adequada.	Ar fresco, descanso. Pode ser necessária respiração artificial. Consultar de imediato um médico.
Pele	Vermelhidão. Dor.	Luvas de proteção.	Enxaguar a área afetada com bastante água e remover as roupas contaminadas. Consultar de imediato um médico.
Olhos	Vermelhidão. Dor.	Proteção ocular adequada combinada com proteção respiratória.	Enxaguar a zona afetada com bastante água durante vários minutos. Se possível remover as lentes de contacto. Consultar de imediato um médico.
Ingestão	Cólicas abdominais. Convulsões. Perda de consciência. Vômito.	Não comer, beber ou fumar durante a exposição à substância.	Em pessoas conscientes induzir o vômito. Descansar. Consultar de imediato um médico.

Nome: Ácido nítrico

Fórmula química: HNO₃

Massa molar: 63,01 g/mol

Palavra-sinal: Perigo

NFPA 704:



Comburente



Perigoso
para a saúde



Poluente



Tóxico

Tabela C.13 – Riscos e segurança do ácido nítrico.

Tipos de perigo/ exposição	Consequências/sintomas	Prevenção	Primeiros socorros/combate a incêndios
Fogo	Não é combustível, mas promove a combustão de outras substâncias. Origina gases ou fumos tóxicos durante uma combustão. Aquecimento causará o aumento de pressão e risco de explosão.	Prevenir o contacto com substâncias inflamáveis, com combustíveis ou com produtos químicos orgânicos.	Utilizar grandes quantidades de água. Em caso de incêndio nas proximidades não utilizar espuma.
Explosão	Risco de incêndio e explosão quando em contacto com vários compostos orgânicos comuns.		Em caso de incêndio utilizar água.
Inalação	Dor de garganta. Tosse. Sensação de queimadura. Falta de ar. Falhas de respiração.	Proteção respiratória e ventilação adequada.	Ar fresco, descanso. Adotar uma posição meio reta. Pode ser necessária respiração artificial. Consultar de imediato um médico.
Pele	Queimaduras graves na pele. Dor. Descoloração amarela.	Luvas de proteção e equipamento de proteção adequado.	Enxaguar a área afetada com bastante água e remover as roupas contaminadas. Consultar de imediato um médico.
Olhos	Vermelhidão. Dor. Queimaduras.	Proteção ocular adequada combinada com proteção respiratória.	Enxaguar a zona afetada com bastante água. Remover lentes de contacto se possível. Consultar de imediato um médico.
Ingestão	Dor de garganta. Dor abdominal. Sensação de queimadura na garganta e no peito. Vômito corrosivo.	Não comer, beber ou fumar durante a exposição à substância.	Enxaguar a boca. Beber água. Não induzir o vômito. Consultar de imediato um médico.