

Capítulo 7

Valorização de cinzas de biomassa vegetal para aplicações geotécnicas

Leonardo Marchiori

André Studart

Maria Vitoria Morais

Antônio Albuquerque

Luis Andrade Pais

Maria Eugênia Gimenez Boscov

Victor Cavaleiro

Resumo: As cinzas de biomassa vegetal (CBV) têm sido intensamente estudadas para incorporação em solos em obras de terra. Este trabalho tem como objetivo caracterizar química e geotecnicamente cinzas de pinheiros e oliveiras em comparação com um solo de Castelo Branco (Portugal), com a finalidade de aplicações geotécnicas. Avaliações físicas, mineralógicas e químicas são necessárias para investigar a origem dos materiais, nomeadamente para determinar se as CBV têm contaminantes, como metais pesados, em sua composição e suas características físico-químicas. Considerando que há elevadas quantidades de CBV produzidas pelo mundo e um conseqüente excesso de deposição em aterros sanitários ou queima, a investigação por novas soluções para a sua reutilização é cada vez mais necessária tendo em atenção quesitos atuais de desenvolvimento sustentável, redução do impacto ambiental e economia circular. A engenharia civil, nomeadamente nas áreas da construção, vias, saneamento e geotecnia, oferece várias oportunidades para investigação da aplicação destes resíduos. Neste âmbito, o reforço de solos e a aplicação de liners se destacam, pois podem beneficiar das características físico-químicas e mecânicas das CBV para melhorarem parâmetros como a resistência mecânica e permeabilidade. Foram realizados ensaios de caracterização para as CBV e para um solo fraco, nomeadamente distribuição granulométrica, densidade específica dos grãos, limites de Atterberg, composição química por fluorescência de raio-x e mineralogia por difração de raio-x. Este trabalho faz parte de uma investigação mais ampla para desenvolver um material alternativo que possa ser utilizado em obras de terra de revestimento e reforço de solos. Os resultados demonstram que a introdução das CBV em solos pode contribuir para reduzir o peso específico e a plasticidade e melhorar as propriedades mecânicas do material, conseqüência também do enriquecimento de minerais pozolânicos devido à sua composição química. Desta forma, as CBV deram boas indicações para serem introduzidas em solos em diferentes percentuais, para melhorar as suas propriedades ou para a produção de liners, sendo necessário realizar futuros testes acerca do desempenho mecânico e ensaios de compressibilidade edométrica e compressão triaxial, condutividade hidráulica e potencial de lixiviação de poluentes, de modo a avaliar a sua sustentabilidade e durabilidade e afastar eventuais impactos no ambiente e saúde pública.

Palavras-chave: Rejeitos industriais, cinzas de biomassa vegetal, obras de terra, reforço de solos, barreira hidráulica, geocompósito.

1. INTRODUÇÃO

A produção de energia provém de variadas fontes ao redor do mundo, onde as indústrias termoelétricas assumem um papel importante. Estas geram energia através da queima de produtos com alto poder calorífico, geralmente associado a biomassa, devido a sua matéria orgânica e origem renovável, e o carvão, devido ao seu alto poder calorífico. Esta fonte de energia está em crescimento, e tem causado um impacto negativo na percepção da sociedade do uso da biomassa (SŁUPIŃSKA *et al.*, 2022). Em 2004, por exemplo, a produção de energia por meio da biomassa já contabilizava por parte considerável da produção mundial de energia (TKACZEWSKA & MAŁOLEPSZY, 2009), tendo sido uma tendência devido à uma demanda por abordagem mais sustentável na produção de energia. Contudo, apesar de a biomassa possuir uma origem considerada renovável e sustentável, a sua queima produz resíduos que são conhecidos como cinzas de biomassa vegetal (CBV), além de libertar carbono para a atmosfera, que podem comprometer a abordagem de gestão sustentável destes resíduos.

As CBV são provenientes de diversos processos envolvidos em plantas termoelétricas, como combustão, pirólise e incineração, gerando diferentes tipos de cinzas, como as de fundo, as de filtro e os volantes, possuindo diferente composição química e granulometria entre elas. Dessa forma, apesar de todas estas cinzas estarem sob o escopo de CBV, as mesmas são consideravelmente diferentes entre si e ainda mais diferente quando comparada à biomassa original, sendo errôneo considerar este resíduo como sustentável, pois são misturadas com outros produtos e sofrem processos físicos e químicos, assim como o enriquecimento de metais pesados (VASSILEV *et al.*, 2013; LOO *et al.*, 2007). Portanto, como resíduo, sua má disposição, sem o devido controle ambiental, pode causar contaminação de solos e águas, devido à presença de contaminantes e metais pesados, e afetar a saúde pública.

Ultimamente, as CBV têm recebido atenção devido às suas possíveis propriedades pozolânica, de preenchimento e hidráulicas latentes, que podem beneficiar as propriedades de solos fracos (MARCHIORI *et al.*, 2022a; STUDART *et al.*, 2022). Estudos investigam a utilização deste resíduo como geomaterial através de diversas aplicações, como material cimentício após a redução do teor de álcalis (SALVO, 2015) ou substituindo o cascalho na construção de estradas, podendo substituir argilas de grão fino e solos na construção de revestimentos de aterros (OBERNBERGER e SUPANCIC, 2009), buscando agregar valor a um resíduo atualmente sem valor econômico considerável.

Apesar da principal fonte de biomassa ser provenientes das madeiras das árvores, outros resíduos podem estar incorporados, como a cinza de bagaço, de casca de arroz e cinza de óleo de palma (RUBINOS *et al.*, 2018), e lamas de fábrica de celulose e papel, que consiste principalmente de fibras e menores impurezas (KUOKKANNEN *et al.*, 2008), coexistindo com as já extensamente utilizadas cinzas de carvão e madeiras (EDIL *et al.*, 1998). Os estudos já realizados com estes resíduos indicam baixa condutividade hidráulica (k) quando devidamente compactadas, podendo as características geotécnicas das CBV ser muito diferentes das argilas típicas, mesmo que em geral se comportam de maneira semelhante.

(VASSILEV *et al.*, 2013) analisaram o potencial industrial das CBV e concluíram que as principais vantagens foram a concentração e recuperação de componentes valiosos como SiO_2 , Al_2O_3 , e CaO , inicando sua viabilidade para reforços de solo moles, além de aumentar a resistência ao cisalhamento por meio do ângulo de atrito interno, e reduzindo o número de vazios e possíveis recalques das estruturas. Entretanto, é necessária uma avaliação

individual de acordo com a tipologia da biomassa tratada que resulta nas CBV, por conta de uma alta variabilidade entre culturas e vegetações.

Apesar de apresentarem características altamente variáveis, as CBV são caracterizadas por possuírem uma fina granulometria associada à baixa densidade e plasticidade, como apresentado em (AGRELA *et al.*, 2019). Tais características podem ser desejáveis para o reforço de solos fracos, tendo em vista que esses solos sofrem com características geotécnicas geralmente indesejáveis, como a alta plasticidade e variação volumétrica (GOMES, 1986). Para superar essas limitações são empregadas técnicas de melhoria do solo, como a utilização de geossintéticos ou reforço do solo por meio da execução de metodologias tradicionais. Contudo, estas soluções possuem inerentes custos elevados, fazendo que a indústria também busque pelo desenvolvimento de novas metodologias e novos materiais com melhor custo x benefício.

Além disso, é importante ressaltar que as demandas e busca por uma abordagem mais ecológica e sustentável de uma maneira geral nos diferentes setores impactou positivamente o desenvolvimento de metodologias mais verdes, surgindo programas como a Agenda 2030 (UNITED NATIONS, 2016), impactando a pesquisa e desenvolvimento nas diversas indústrias, como na engenharia civil. Com isso, a valorização de resíduos surge dentro do escopo de uma economia circular, onde o resíduo final produzido pode ser reutilizado para outros fins na indústria, agregando valor econômico. Assim, as CBV são vistas como uma possível alternativa sustentável e eficaz para melhorar as propriedades geotécnicas das argilas. Dependendo da aplicação geotécnica, o parâmetro a ser investigado pode mudar.

Considerando que os solos de uma maneira geral são abrangentes e podem constituir variadas granulometrias e mineralogia, os mesmos podem ser classificados de acordo com suas propriedades físico e químicos, sendo aplicados para diversas construções geotécnicas, como barragens, pontes, pavimentos, bermas e canais, devido à características como deformabilidade, compressibilidade, resistência e dentre outras. Contudo, os solos argilosos são muitas vezes indesejáveis ou representam dificuldades para a engenharia geotécnica, tendo em vista que estes são geralmente caracterizados por uma baixa resistência mecânica, elevada plasticidade e alta variação volumétrica, impactando diretamente nas estruturas que podem sofrer trincas ou fissuras, levando ao seu rompimento, devido ao conjunto de fatores associado ao comportamento das argilas.

Conforme exposto por (GOMES, 1986), as argilas podem pertencer a diferentes grupos, como caolinite, montmorillonite e illite, sendo caracterizadas pelos processos de formação geológico inerentes, que acarretam uma série de fatores e sofrem uma alteração físico-químico que lhe fornecem estas referidas propriedades, como a sua granulometria extremamente fina, conferindo uma capacidade de retenção de água muito elevada. Diversas metodologias foram desenvolvidas ao longo do tempo para sanar ou amenizar essas características indesejáveis para a engenharia geotécnica, buscando adaptar estes solos para seu emprego em larga escala em obras civis. No caso da aplicação em *liners* (para revestimento ou cobertura de solos, visando a sua impermeabilização e controle de lixiviação de líquidos), por exemplo, é desejável uma menor permeabilidade para a criação de uma barreira impermeável, sendo desejável o valor igual ou menor que 1×10^{-7} cm/s (KHALID *et al.*, 2019). No caso de reforço de solos, um material mais granular, de modo a permitir a drenagem mais rapidamente, associado à um valor de baixa coesão e elevado ângulo de atrito, são características desejáveis. Isso inclui também o estudo de sua interação e reatividade com outros compostos do solo e dos resíduos que possa causar impactos sobre a estrutura geral do solo. Esses estudos são críticos para a compreensão

da estrutura do solo e para o desenvolvimento de práticas de engenharia geotécnica (MARCHIORI *et al.*, 2020; 2021; 2022b; 2022c).

Considerado as propriedades expostas, investigar a origem, mineralogia e características das CBV pode fornecer as ferramentas necessárias para uma investigação mais profunda sobre o material e suas propriedades, sendo necessário também associar às possíveis contaminações antropogênicas. Portanto, os históricos de solos e resíduos podem fornecer informações para melhor entender como integrá-los e melhorar propriedades específicas de solos. Dessa forma, é necessário avaliar o potencial de contaminação antrópica desses resíduos, a partir de testes de difração de raio-X (DRX) e fluorescência de raio-X (FRX), obtendo a composição mineralógica e química, respectivamente, assim como o entendimento das características físicas gerais.

Como as CBV são provenientes de diversos processos naturais e antrópicos que ocorrem nas unidades de combustão, elas são um resíduo altamente variável, principalmente quando se considera suas amplas e variadas possibilidades de origem. Além disso, vários tipos de CBV, como as de pinheiros e oliveiras, ainda não estão totalmente estudadas para aplicação em solos, exigindo mais investigações para entender suas propriedades e seu comportamento quando misturadas com solos. As CBV já foram estudadas para aplicação em solos moles (GALVÍN *et al.*, 2020; CABRERA *et al.*, 2018), tendo sido observadas diferentes características geotécnicas, algumas das quais das quais com boas indicações para o reforço daqueles solos.

Assim, este trabalho tem como objetivo investigar as características químicas, mineralógicas e geotécnicas de CBV provenientes de pinheiros e oliveiras buscando uma possível integração e estabilização destes resíduos dentro de um solo fraco para seu reforço, bem como para o eventual desenvolvimento de materiais para atuarem como barreiras hidráulicas (*liners*).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As CBV foram recolhidas no parque industrial da Valamb - Grupo Razão, localizado em Castelo Branco (Portugal), e o solo para reforço foi recolhido na zona industrial de Castelo Branco (Portugal). Os ensaios realizados e respectivas normas e equipamentos estão expostos na Tabela 1.

Para avaliar melhor a parte argilosa dos materiais devido a sua importância no comportamento de barreiras hidráulicas e em solos fracos, logo para a determinação da distribuição granulométrica por equipamento a laser, e composição química por FRX e mineralógica com DRX, as amostras foram crivadas em 0,075mm, porção representativa de siltes e argilas.

Tabela 1. Testes e normas utilizados para a caracterização das CBV e solos

Teste	Parâmetros	Norma ou Equipamento
Teor de umidade	w	ISO 17892-1
Densidade específica	G _s	ISO 17892-3
Distribuição granulométrica	Curva granulométrica	Coulter LS 200
Limites de Atterberg	W _L , W _P , IP	ISO 17892-12
Compactação Proctor	W _{opt} , ρ _{d,max}	BS 1377-4
Composição química	Percentuais de óxidos	Fluorescência de Raio-X (FRX) S-2700 Hitachi
Mineralogia	Minerais presentes	Difração de Raio-X (DRX) Phillips Analytical X-Ray B.V.

No DRX, cada espécie mineral é caracterizada por um arranjo sistemático atômico (ou íon) específico, com planos cristalinos característicos que podem difratar raios-X. A difração de raios X por átomos em um plano cristalino produz padrões característicos quando registrado (ângulos e intensidades). Esses padrões de difração são usados como uma impressão digital na identificação de espécies minerais, produzindo uma série de pontos ou linhas, chamados de bandas.

O FRX consiste na incidência de um feixe de raios X sobre uma amostra, fazendo com que elétrons sendo ejetados das camadas próximas ao núcleo, as lacunas criadas são preenchidas por elétrons das camadas mais externas, emitindo raios X (fluorescentes ou secundários), cujas energias correspondem à diferença entre as energias dos níveis e subníveis das transições. Cada tipo de átomo tem uma característica e espectro de raios-X único que é usado como uma comparação para identificação. A intensidade de o FRX de um determinado comprimento de onda está relacionada com a concentração do elemento que o emitiu. A análise é semiquantitativa e fornece a composição química expressa como os óxidos dos elementos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO GEOTÉCNICA

As curvas de distribuição granulométrica e compactação são apresentadas na Figura 1 e Figura 2, respectivamente, e os principais parâmetros geotécnicos obtidos são apresentados na Tabela 2.

Figura 1. Distribuição granulométrica das CBV e do solo

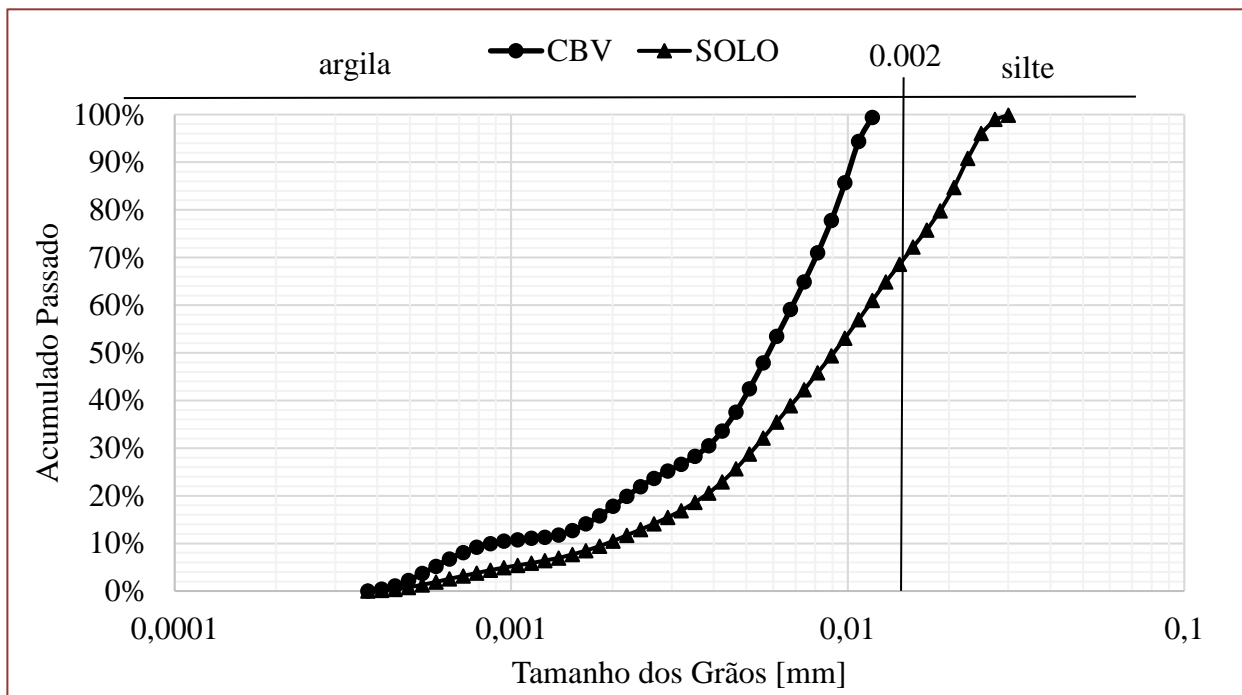
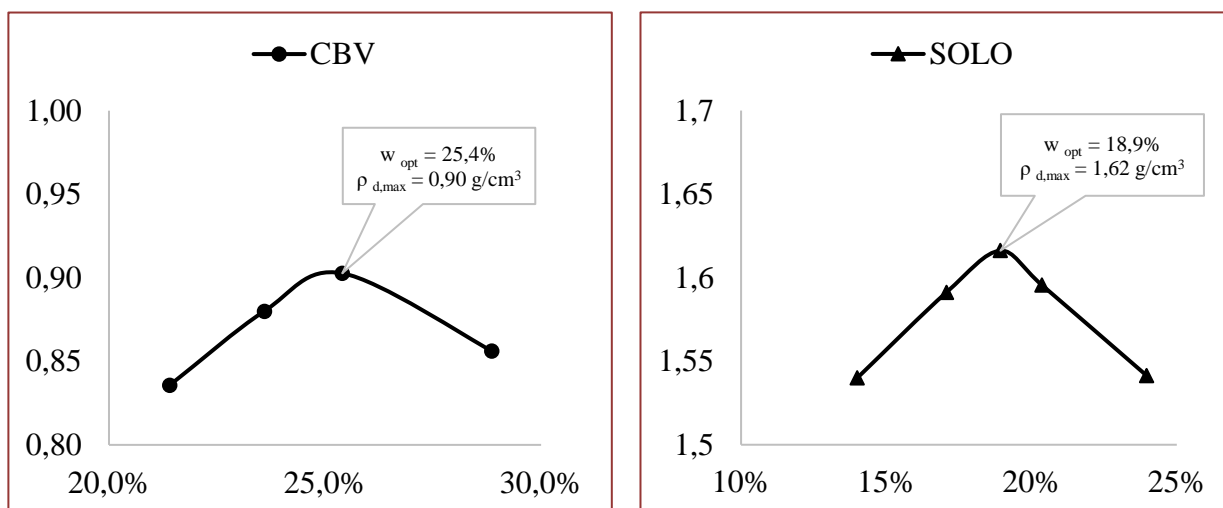


Figura 2. Curvas de compactação das CBV e do solo



O solo analisado caracteriza-se por possuir granulometria fina de 30% de silte e o restante pela parte argilosa, com características ótimas de compactação de 1,62 g/cm³ de densidade seca máxima e um teor de umidade ótima de 18,9%. Em relação à CBV, sua maior porção é argilosa, com densidade seca máxima de 0,90 g/cm³ e umidade ótima de 25,4%. Comparado ao solo, CBV é um material mais leve, podendo gerar um produto mais leve quando em misturas com o solo, sendo importante ressaltar que o fato de ser mais fino implica em uma maior superfície específica, sendo necessário, portanto, uma maior quantidade de água para sua hidratação e atingir a compactação satisfatória.

Tabela 2. Caracterização geotécnica das CBV e do solo

Material	Unidade	CBV	Solo
Argila	%	100%	70%
Silte	%	0%	30%
G_s	-	1.88	2.78
W_L	%	NL	38
W_P	%	NP	34
IP	%	NP	4
W_{opt}	%	25.4	18.9
ρ_{d,max}	g/cm ³	0.90	1.62

Os parâmetros geotécnicos expostos na Tabela 2 mostraram que CBV apresenta granulometria mais fina, comportamento não líquido (NL) e não plástico (NP). Tais resultados indicam que substituir a porção argilosa de solo pela porção argilosa de CBV possa levar ao rearranjo da sua estrutura e possivelmente à redução da sua plasticidade, tendo em vista que nenhuma plasticidade foi demonstrada durante a execução dos ensaios, podendo estabilizar a estrutura do solo e evitando recalques excessivos. Além disso, o menor G_s da CBV comparado ao solo indica uma possível redução de peso específico final de um compósito, sendo uma característica que pode vir a ser desejável devido ao manuseio facilitado do produto.

Outros parâmetros, como valores mecânicos e hidráulicos, ainda precisam ser investigados, embora vários estudos publicados, como (OSINUBI e EBEREMU, 2013) tenham exposto a introdução bem-sucedida de CBV em solo residual granítico compactado, resultando em menor plasticidade do solo e redução de peso, corroborando com as indicações encontradas neste estudo, além de aumentar o valor da permeabilidade quanto maior as taxas de CBV nas misturas. Tal característica pode ser indesejável para aplicação como um material em *liner*, contudo, caso seja empregado em escalas pequenas e manipuláveis, o valor final da permeabilidade pode possivelmente atender à faixa de permeabilidade ao ponto de valorizar o referido material para ser empregado em aplicações como um material que possa prover uma barreira hidráulica.

Assim, apesar da necessidade de uma investigação mais aprofundada para a confirmação dos parâmetros geomecânicos, como a condutividade hidráulica, ângulo de atrito interno e coesão efetiva quando comprimidos em ensaio triaxial, entre outros, os resultados encontrados neste estudo, quando comparados aos resultados já publicados, indicam a viabilidade da CBV para melhorar os referidos parâmetros geotécnicos.

Uma possibilidade de valorização da CBV que se apresenta é a sua incorporação ao solo, com base em percentuais em massa seca, e testar em laboratório aumentando as quantidades deste resíduo nas misturas, avaliando suas características e desempenho geomecânico e hidráulico. Tal procedimento pode indicar a mistura ótima, além de um melhor entendimento do efeito da introdução da CBV nos solos, buscando entender os impactos da sua introdução à medida que a porcentagem introduzida aumenta, sendo possível escalonar os resultados de acordo com as aplicações desejadas.

3.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

O conhecimento acerca do resíduo de biomassa analisado faz-se necessário para melhor entendimento e conhecimento dos processos que a alteram e de sua possível valorização em outros meios. A mesma pode ser definida por uma mistura complexa heterogênea de matéria orgânica e inorgânica, sendo suas origens são diversas, podendo serem provenientes de algas, herbáceas ou da agricultura. Além disso, interferência antropogênica causadas por diversas ações possíveis, conforme apresentado por (CARAPITO, 2016).

Biomassas provenientes de madeira podem ser divididas entre caules, galhos, folhagem, casca e lascas e terão suas propriedades vinculadas não somente à divisão acima, mas também às diferentes espécies de plantas, tendo em vista que cada qual possui diferentes propriedades e elementos necessários a seu desenvolvimento. Além disso, a crença de que a própria biomassa é sustentável, pois devolve à atmosfera o valor de CO₂ já utilizado durante sua incineração, não é totalmente correta devido a esses processos de contaminação e alteração que ocorrem nessas instalações, que pode levar a um produto final altamente contaminante, pois as CBV são produzidas em altas temperaturas e dependente dos processos e metodologias inerentes, como a utilização do leito pulverizado, fixo ou fluidizado, os quais irão acarretar em impactos na composição físico-químico do material, sendo passível de possuir valores consideráveis de metais pesados por (LOO *et al.*, 2007; SAMI *et al.*, 2001; VASSILEV *et al.*, 2013).

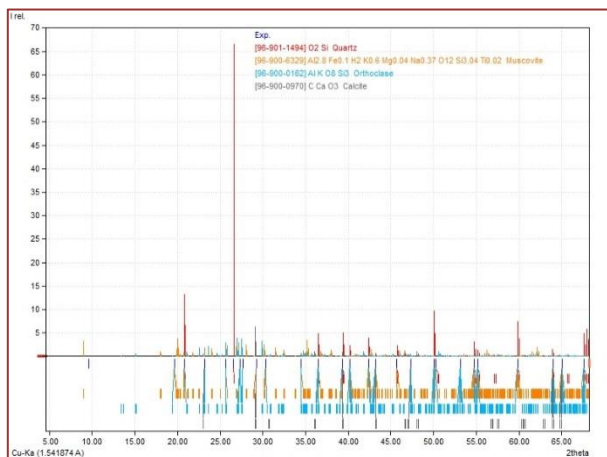
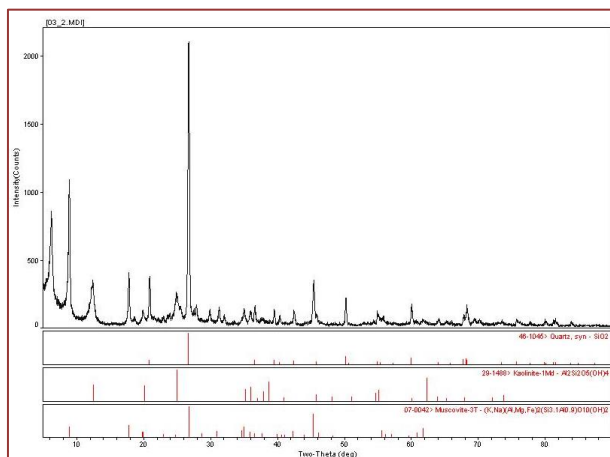
Os metais pesados estão presentes não somente devido às metodologias e processos já referidos, mas também devido a processos geológicos inerentes que ocorrem durante a formação dos minerais, que irão dar base para os solos e, conseqüentemente, onde as árvores se enraízam, absorvendo e possuindo composição química similar à destes solos, além de possíveis contaminações antropogênicas que podem acarretar impacto nesta referida composição.

Dessa forma, as CBV terão a sua composição química baseada em três fases principais, sendo representadas por matéria orgânica, matéria inorgânica e fluidos, que são responsáveis por diferentes minerais e componentes da biomassa (VASSILEV *et al.*, 2013). A composição química e os minerais presentes nas CBV podem ser identificados através de ensaios de fluorescência de raio-X (FRX) e difração de raio-x (DRX), apesar que o último identifica a porção cristalina da amostra, sendo necessário outros ensaios e avaliações para a classificação da parte amorfa, ou gases e líquidos. Na Tabela 3 são apresentados a composição química do solo e das CBV. Os resultados mostram que as CBV possuem um alto teor de óxidos de alumínio, sílica e ferro, onde a soma dos três é próxima à 70%. Esta soma pode indicar capacidade pozolânica de um material, sendo necessário um valor igual ou maior que 70%, de acordo com (ASTM C 618, 2014), para que as propriedades pozolânicas estejam em um nível considerável.

Os resultados de FRX por meio de espectrômetro de energia dispersiva (EDS) são apresentados na Tabela 3, enquanto a Figura 3 e Figura 4 mostram os resultados de DRX para as CBV e solo, respectivamente.

Tabela 3. Composição química das CBV e do solo

Material	Unidade	CBV	Solo
Na₂O	%	1.20	0.60
MgO	%	4.20	2.30
Al₂O₃	%	17.8	27.4
SiO₂	%	44.9	56.1
CaO	%	14.8	-
K₂O	%	7.10	4.50
SO₃	%	1.90	-
Fe₂O₃	%	5.80	8.30
TiO₂	%	0.70	1.00
As	ppm	33.8	-
Cd	ppm	5.10	-
Cu	ppm	63.4	-

Figura 3. Mineralogia das CBV**Figura 4.** Mineralogia do solo

Os resultados mostraram a suscetibilidade das CBV para propriedades contaminantes, correspondendo com a literatura publicado, pois além de possuir metais pesados em sua composição, a concentração de Arsênio (As) está próxima dos limites regulatórios da Polônia e dos EUA em Nova Jersey (USEPA, 2020; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001) enquanto a concentração de Cádmio (Cd) está próxima dos limites regulatórios da UE (EU, 1986). No entanto, estes potenciais de contaminação estão associados à biomassa total e sua introdução em menores quantidades no solo pode implicar concentrações baixas e de acordo com limites regulatórios. É, pois, necessário avaliar sempre o potencial de lixiviação dos contaminantes presentes nas CBV, por meio de ensaios padrão e certificados, para garantir que podem ser reutilizados no solo sem risco de impacto ambiental e na saúde pública.

Considerando que ambos os materiais foram coletados na região de Castelo Branco, Portugal, é recomendável analisar o histórico dessa região de modo a possuir indicadores das intempéries físico-químicas e minerais característicos da região. Dessa forma, esta região é caracterizada por um episódio geológico erosivo que aplanou grande parte desta área, constituída por K-feldspatos, granitos e formações xistosas (CUNHA, 1987), onde as cristas de quartzitos não erodidos e minerais de granitos podem ser encontradas. O solo

possui como composição mineralógica principalmente quartzo, moscovita e caulinite, além de possuir uma matriz de argila caulinítica evidenciado também pela cor esbranquiçada da amostra. Portanto, o histórico do solo corrobora com o histórico da região e que fornece a base também para as CBV, tendo em vista que esta foi coletada na região.

As CBV apresentam uma composição heterogênea e altamente cristalina, sendo de difícil entendimento a sua porção cristalina, uma vez que há impactos variados de processos físicos e químicos que ocorrem durante sua combustão e alteram a sua estrutura devido às altas temperaturas - variando de 500°C até mais de 1000°C - que acabam removendo a maior parte da matéria orgânica (VASSILEV *et al.*, 2013). Essas alterações físico-químicas também convertem parte da estrutura cristalina para estrutura amorfa, além de prover formação de silicatos, devido à interação dos metais alcalinos da biomassa com o material granular do leito (PINTO, 2011).

Dessa forma, diversos minerais foram detectados, e muitos em porcentagens muito pequenas que não são facilmente explicáveis, tendo a análise focado nos minerais principais e mais reconhecidos. Quartzo, moscovita, ortoclase e calcita foram os minerais principais detectados durante os testes DRX. O quartzo é provavelmente devido à utilização de areia siliciosa como leito no processo de combustão da biomassa, sendo um processo tipicamente utilizado, conforme apontado em (PINTO, 2011), embora tais minerais também sejam tipicamente encontrados na região. Estes minerais possuem em sua composição elementos como alumínio, ferro, sílica, cálcio, magnésio, os quais estão presentes nos processos geológicos de formação dos solos e que possuem minerais acessórios fazendo parte desses referidos processos e que, associado ao magmatismo, liberam sulfuretos, podendo justificar a presença de arsênio (MELO, 2011). O cálcio, por exemplo, além de ser associado a estes processos, é um elemento que é de suma importância para as plantas, que possuem uma alta capacidade de o reter por meio da precipitação de oxalato de cálcio, sendo esse elemento coletado na sua forma dissolvida. A sua concentração acaba por ser acumulada na folhagem, galhos, troncos e caules da madeira das plantas, devido à necessidade desse elemento para o seu desenvolvimento e manutenção de suas características, além de que a decomposição dos animais e fragmentação dos ossos contribuem para a presença de cálcio nos solos e consequentemente nas plantas (FROMM, 2010; KRUTUL *et al.*, 2017; VASSILEV *et al.*, 2013).

Além disso, durante a combustão, os minerais podem sofrer enriquecimento devido a conversões térmicas, ocorrendo principalmente em minerais carbonatados (VAMVUKA *et al.*, 2004; 2009) como a desintegração da Calcita (CCaO_3) em CaO e CO_2 , explicando algumas altas concentrações de minerais que não são facilmente explicadas pela composição química do solo local. Os pinheiros estão entre as espécies de árvores mais comuns nessa região, e as CBV resultam da queima de maioritariamente aquelas árvores. Assim, as CBV analisadas são compostas por aluminossilicatos associados à vegetação original da biomassa – pinheiros – e ao carvão utilizado durante a sua combustão. Os pinheiros tendem a conter altos valores de SiO_2 , conforme apontado em (TORTOSA *et al.*, 2007), e quantidade considerável de cálcio e alumínio junto com elementos acessórios. Além disso, embora o tipo exato de carvão usado durante a combustão não seja conhecido, (VASSILEV *et al.*, 2007) mostrou que a composição variada do carvão afeta consideravelmente a composição das CBV, uma vez que este material é também considerado contaminante e pode conter diversos metais pesados, assim como o alto teor de carbono, que provém de sua origem.

Dessa forma, é importante reiterar que, apesar de a biomassa original ser um material renovável e sustentável, os resíduos produzidos a partir da sua queima, são na realidade um material completamente diferente se comparado ao de origem, possuindo potenciais contaminantes e de necessária investigação para sua valorização.

3.3. COMPORTAMENTO HIDROMECAÂNICO

Para avaliar o comportamento hidromecânico das CBV e solo, é necessário determinar parâmetros como ângulo de atrito, coesão, índice de vazios, plasticidade e granulometria. As argilas, por exemplo, geralmente possuem um baixo ângulo de atrito, associado a uma elevada plasticidade e coesão e por isso demonstram dificuldades técnicas para serem utilizadas como um material geotécnico apto para receber grandes solicitações, principalmente devido a sua elevada variação volumétrica. (KUOKKANEN *et al.*, 2008; SLIM *et al.*, 2016) testaram a resistência ao corte e encontraram valores de coesão (c') entre 20 e 25 kPa e ângulo interno de atrito (φ') entre 30° e 45, possibilitando a estabilização de solos moles e o consequente reforço ao incorporar CBV. (TKACZEWSKA e MALOLEPSZY, 2009) identificou a capacidade de micro-filling das CBV ao passo que (CABRERA *et al.*, 2018) obteve sucesso na redução de plasticidade, melhoramento das características mecânicas e maior estabilização em geral de um solo ao adicionar CBV da queima de oliveiras. (FASTELLI *et al.*, 2022) refere que a utilização de CBV pode prover reações pozolânicas e melhoramento nas características da resistência de solos, apesar de não ser contínuo ou uniforme. Assim, torna-se imprescindível testar diferentes razões de solo:CBV para identificar a percentagem ótima de resíduo a introduzir no solo de modo a garantir a melhoria das suas propriedades, sem contaminar solos e águas.

Diversos estudos corroboram a possibilidade de as CBV melhorarem o comportamento geotécnico de solos fracos. Considerando que, de acordo com o sistema de classificação unificada de solos (USCS), as argilas orgânicas possuem valores de ângulo de atrito ao redor de 22° e (TERZAGHI *et al.*, 1996) aponta que o ângulo de atrito entre parede de contenções e solos geralmente é correspondente a partir de 24°, o melhoramento das propriedades mecânica providas, como a redução de plasticidade, pelas CBV, podem viabilizar a sua valorização para aplicações variadas na engenharia civil. Entre as melhorias possíveis, identificam-se o aumento da capacidade de resistência e diminuição da ocorrência de trincas e fissuras, devido a maior estabilização da estrutura solo, levando a um aumento na eficiência das obras geotécnicas.

Apesar de ser escassa a informação técnica e científica publicada sobre incorporação de CBV em solos para melhoria de parâmetros hidráulicos, o estudo de (TAHA *et al.*, 2021) indica a redução do coeficiente hidráulico e índice de vazios, ao passo que (MARCHIORI *et al.*, 2020) resumiu valores k entre 10^{-11} e 10^{-9} m/s de (OSINUBI e EBEREMU, 2013; DAUD *et al.*, 2017; BAJWA e FALL, 2011). Valores que estão dentro dos necessários para barreiras de base ou cobertura em obras de terra, que usualmente variam entre 10^{-10} e 10^{-9} m/s (DIÁRIO DA REPÚBLICA, 2009). Essa redução é devida em grande parte a granulometria das CBV, uma vez que o entrosamento dos grãos garante um menor índice de vazios e consequentemente menos espaços para o fluxo de líquido, levando o material a tornar-se mais impermeável. Essa característica pode ser benéfica em aplicações geotécnicas, como em aplicações como *liners*, de modo que o controle do fluxo de líquidos em aterros sanitários ou em aterros de resíduos perigosos seja efetuado, criando uma barreira impermeável e garantindo sua retenção.

4. CONCLUSÕES

A alta variabilidade da CBV é um desafio para sua valorização como geomaterial. No entanto, é um resíduo industrial em foco para certas utilizações como reforço de solos e produção de barreiras hidráulicas. Vários estudos indicam que as CBV podem ser utilizadas como um material de reforço para solos. A sua introdução em solos fracos indica melhoria na sua resistência e capacidade de suporte, tornando-o mais adequado para aplicações de reforço em infraestruturas de engenharia civil. Os resultados aqui apresentados indicam que as CBV analisadas corroboram com os resultados de outros estudos, apesar de ser necessária efetuar testes complementares para confirmação das expectativas.

Este estudo sobre as propriedades físico-químicas e geotécnicas permite concluir que a incorporação de CBV em solos fracos indica:

- Redução de peso devido a baixos valores de G_s e $\rho_{d,max}$;
- Diminuição da plasticidade de acordo com o comportamento não plástico;
- Propriedades de preenchimento causadas por granulometria mais fina;
- Eventual atividade pozolânica devido ao alto teor de Si, Al e Fe;
- Características e composição altamente variáveis e dependentes da espécie da planta, local de origem e coleta, enquanto os processos de combustão e produtos/materiais usados, como carvão, transformam a biomassa original em basicamente um novo material.

Este estudo indica ainda a necessidade de investigar melhor as características de CBV em solos, nomeadamente o desempenho de compactação de misturas solo-CBV e as resistência e permeabilidade a longo prazo, além do seu potencial de contaminação com testes de lixiviação e solubilização de poluentes. Os resultados primários são otimistas e podem indicar um caminho sólido para a valorização deste resíduo nas referidas aplicações geotécnicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio dos centros de investigação FibEnTech (UIDB/00195/2020) e GeoBioTec (UIDB/04035/2020), ambos financiados pela Fundação para Ciência e Tecnologia (FCT) com fundos nacionais de Portugal. Também agradecem ao Grupo Razão, Lda. e ao Professor João das Neves pelo fornecimento dos resíduos de biomassa vegetal. Além de todo o apoio da equipe de docentes e técnicos da Universidade da Beira Interior, nomeadamente Prof. Isabel Falorca, Dr. Ana Paula Gomes, Prof. Abílio Silva, e da Universidade de Aveiro, Prof. Fernando Rocha, Prof. Eduardo Silva, Eng. Cristina Sequeira e Eng. Denise Terroso.

REFERÊNCIAS

- [1] AGRELA, F., CABRERA, M., MORALES, M.M., ZAMORANO, M., & ALSHAAER, M. Biomass fly ash and biomass bottom ash. *New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete*, p. 23–58. 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102480-5.00002-6>.
- [2] ASTM C618. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. ASTM International. 2014.

- [3] BAJWA T.M., FALL M. Mechanical characteristics and behavior of compost-based landfill cover. Proceedings of 2011 Pan-AM CGS Geotechnical Conference. 2011.
- [4] BS 1377-4. Methods of test for soils for civil engineering purposes - Part 4: Compaction-related tests. UK: British Standards Institution. 1990.
- [5] CABRERA M., ROSALES J., AYUSO J., ESTAIRE J., AGRELA F. Feasibility of using olive biomass bottom ash in the sub-bases of roads and rural paths. Construction Building Materials, 181, p.266–275. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.035>
- [6] CARAPITO, L.C. Avaliação da capacidade reativa de resíduo de queima de biomassa vegetal para a remoção de cobre e zinco de efluentes líquidos. Universidade da Beira Interior. 2016.
- [7] CUNHA P.P. Evolução Tectono-Sedimentar Terciária da Região de Sarzedas (Portugal). Comunicações dos Serviços Geológicos Portugal, 73(1/2), p.67–84. 1987.
- [8] DAUD N.N., MUHAMMED A.S., KUNDIRI A.M. Hydraulic conductivity of compacted granite residual soil mixed with palm oil fuel ash in landfill application. Geotechnical and Geological Engineering, 35(5), p.1967-1976. 2017. <https://doi.org/10.1007/s10706-017-0220-1>
- [9] DIÁRIO DA REPÚBLICA, Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de agosto (Diário da República n.º 153/2009, Série I de 2009-08-10, páginas 5170 – 5198). 2009.
- [10] FASTELLI, M., CAMBI, C., ZUCCHINI, A., SASSI, P., PANDOLFI BALBI, E., PIOPPI, L., COMODI, P. Use of Biomass Ash in Reinforced Clayey Soil: A Multiscale Analysis of Solid-State Reactions. Recycling, 8(1), p.5. 2022. <https://doi.org/10.3390/recycling8010005>.
- [11] FROMM J. Wood formation of trees in relation to potassium and calcium nutrition. Tree Physiol, 30(9), p.1140-1147. 2010. <https://academic.oup.com/treephys/article-lookup/doi/10.1093/treephys/tpq024>.
- [12] GALVÍN A.P., LÓPEZ-UCEDA A., CABRERA M., ROSALES J., AYUSO J. Stabilization of expansive soils with biomass bottom ashes for an eco-efficient construction. Environmental Science and Pollution Research, 28, p.24441-24454. 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08768-3>
- [13] GOMES, C. Argilas: O que são e para que servem. 1986.
- [14] ISO 17892-1. Geotechnical investigation and testing - Laboratory testing of soil - Part 1: Determination of water content. 2014.
- [15] ISO 17892-2. Geotechnical investigation and testing - Laboratory testing of soil - Part 2: Determination of bulk density. 2014.
- [16] ISO 17892-3. Geotechnical investigation and testing - Laboratory testing of soil - Part 3: Determination of particle density. 2015.
- [17] ISO 17892-4. Geotechnical investigation and testing - Laboratory testing of soil - Part 4: Determination of particle size distribution. 2016.
- [18] ISO 17892-12. Geotechnical investigation and testing - Laboratory testing of soil - Part 12: Determination of liquid and plastic limits. 2018.
- [19] KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. Trace Elements in Soils and Plants. 3rd edition, CRC Press, p.403. 2001.
- [20] KHALID, N., MUKRI M., FADZIL ARSHAD M., SIDEK N., KAMARUDIN F. Effect on Salak Tinggi residual soil mixed Bentonite as compacted clay liner. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 513(1). 2019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/513/1/012024>.
- [21] KRUTUL D., ZIELENKIEWICZ T., RADOMSKI A., ZAWADZKI J., ANTCZAK A., DROZDZEK M., MAKOWSKI, T. Metals accumulation in Scots Pine (Pinus Sylvestris L.) wood and bark affected with environmental pollution. Wood Resistance, 62(3), p.353–64. 2017.
- [22] KUOKKANEN T., NURMESNIEMI H., PÖYKIÖ R., KUJALA K., KAAKINE J., KUOKKANEN M. Chemical and leaching properties of paper mill sludge. Chemical Speciation Bioavailability, 20(2), p.111-122. 2008. <https://doi.org/10.3184/095422908X324480>
- [23] LOO, S., KOPPERJAN, J., The handbook of biomass combustion and co-firing. Earthscan, Routledge. 2007.

- [24] MARCHIORI L., ALBURQUERQUE A. Critical review of industrial solid wastes as barrier material for impermeabilization of storage waste facilities. Proceedings of 5th Symposium on Urban Mining and Circular Economy – SUM2020. 2020.
- [25] MARCHIORI, L., STUDART, A., ALBUQUERQUE, , CAVALEIRO, V., SILVA, A. Geotechnical characterization of water treatment sludge for liner material production and soft soil reinforcement. Materials Science Forum, 1046, p.83-88. 2021.
- [26] MARCHIORI, L., STUDART, MORAIS, M.V., A., ALBUQUERQUE, A., ANDRADE PAIS, L., BOSCOV, M.E.G., CAVALEIRO, V. Geotechnical characterization of biomass ashes for soil reinforcement and liner materials. KnE Materials Science, p.1-6. 2022a.
- [27] MARCHIORI, L., STUDART, A., ALBUQUERQUE, A., ANDRADE PAIS, L., BOSCOV, M.E.G., CAVALEIRO, V. Mechanical and chemical behaviour of water treatment sludge and soft soil mixtures for liner production. The Open Civil Engineering International Journal, 16. 2022b.
- [28] MARCHIORI, L., ALBUQUERQUE, A., CAVALEIRO, V. Industrial solid wastes acting as barrier material for storing solid wastes and wastewaters – A critical review. Proceedings of 20th International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering. 2022c.
- [29] MELO R.F. Impacte da actividade mineira na envolvente de S. Francisco de Assis. Universidade de Aveiro. 2011.
- [30] OBERNBERGER, I., SUPANCIC, K. Possibilities of ash utilization from biomass combustion plants. Proceedings of the 17th European Biomass Conference, Hamburg - Germany. 2009.
- [31] OSINUBI K.J., EBEREMU A.O. Hydraulic conductivity of compacted lateritic soil treated with bagasse ash. International Journal of Environmental Waste Management, 11(1), p.38–58. 2013. <https://doi.org/10.1504/IJEW.2013.050522>
- [32] PINTO, J.C.F. Características da cinza de combustão de biomassa em leito fluidizado. Universidade de Aveiro. 2011.
- [33] RUBINOS, D.A., SPAGNOLI, G. Utilization of waste products as alternative landfill liner and cover materials – A critical review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 48(4), p.376–438. 2018.
- [34] SALVO, M., RIZZO, S., CALDIROLA, M., NOVAJRA, G., CANONICO, F., BIANCHI, M., FERRARIS, M. Biomass ash as supplementary cementitious material (SCM). Advances in Applied Ceramics, 114(1), p.3-10. 2015.
- [35] SAMI M., ANNAMALAI K., WOOLDRIDGE M. Co-firing of coal and biomass fuel blends. Prog. Energy Combustion Science, 27, p.171–214. 2001. [https://doi:10.1016/S0360-1285\(00\)00020-4](https://doi:10.1016/S0360-1285(00)00020-4).
- [36] SLIM G.I., MORALES M., ALRUMAIDHIN L., BRIDGMAN, P., GLOOR, J., HOFF, S.T., ODEM, W.I. Optimization of polymer-amended fly ash and paper pulp millings mixture for alternative landfill liner. Procedia Engineering - International Conference on Sustainable Design, Engineering and Construction, 145, p.312-318. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.04.079>
- [37] SŁUPIŃSKA, K., WIERUSZEWSKI, M., SZCZYPA, P., KOŻUCH, A., & ADAMOWICZ, K. Public Perception of the Use of Woody Biomass for Energy Purposes in the Evaluation of Content and Information Management on the Internet. Energies, 15(19), p.6888. 2022. <https://doi.org/10.3390/en15196888>.
- [38] STUDART, A., MARCHIORI, L., MORAIS, M.V., A., ALBUQUERQUE, A., ALMEIDA, P.G., CAVALEIRO, V. Chemical and mineralogical characterization of biomass ashes for soil reinforcement and liner materials. KnE Materials Science, p.1-7. 2022.
- [39] TAHA, M.M.M., FENG, C.P., AHMED, S.H.S. Modification of Mechanical Properties of Expansive Soil from North China by Using Rice Husk Ash. Materials, 14(11), p.2789. 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14112789>.
- [40] TERZAGHI, K., PECK, R.B., MESRI, G. Soil Mechanics in Engineering Practice. John Wiley & Sons, 534. 1996.
- [41] TKACZEWSKA, E., MAŁOLEPSZY, J. Hydration of coal–biomass fly ash cement. Construction and Building Materials, 23(7), p.2694–2700. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.12.018>

- [42] TORTOSA MASIÁ A.A., BUHRE B.J.P., GUPTA R.P., WALL T.F. Characterising ash of biomass and waste. *Fuel Process Technology*, 88(11–12), p.1071–81. 2007. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382007001476>
- [43] UNITED NATIONS. Directive 86/278/EEC. 1986.
- [44] UNITED NATIONS. The 2030 Agenda for Sustainable Development. 2016.
- [45] USEPA – US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Protection, Hazardous Wastes. 1999.
- [46] VAMVUKA, D., PITHAROULIS, M., ALEVIZOS, G., REPOUSKOU, E., PENTARI, D. Ash effects during combustion of lignite/biomass blends in fluidized bed. *Renewable Energy*, 34, P.2662–2671. 2009. <https://doi:10.1016/j.renene.2009.05.005>.
- [47] VAMVUKA, D, ZOGRAFOS, D. Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion. *Fuel*, 83, p.2051–2057. 2004. <https://doi:10.1016/j.fuel.2004.04.012>.
- [48] VASSILEV, S.V., BAXTER, D., ANDERSEN, L.K., VASSILEVA, C.G., An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, p.40-76. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>.
- [49] VASSILEV, S.V., BAXTER, D., ANDERSEN, L.K., VASSILEVA, C.G., An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel*, 105, p.19-39. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.001>.
- [50] VASSILEV, S.V., VASSILEVA, C.G. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour. *Fuel*, 86, p.1490-1512. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.11.020>.