
Universidade Nova de Lisboa
Faculdade de Ciências e Tecnologia
GRUPO DE DISCIPLINAS ECOLOGIA DA HIDROSFERA

Co-Combustão de Biomassa e Carvão em Leito Fluidizado:

*Impactes nas emissões atmosféricas de NO_x, SO₂, CO, Dioxinas e Furanos e
Material Particulado*

David de Sousa Salema de Araújo

***Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do
grau de Mestre em Bioenergia.***

Orientadores: Professor Doutor J.F. Santos Oliveira
Professor Doutor Ibrahim Gulyurtlu
Doutor Pedro Abelha

Lisboa

(2008)

Agradecimentos

À Doutora Isabel Cabrita, Directora do Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental do INETI, pela oportunidade facultada para a realização de todas as fases do Mestrado e pelos recursos do departamento colocados à minha disposição.

Ao Professor Santos Oliveira, pelo rigor e profissionalismo, por todos os conhecimentos transmitidos ao longo do meu percurso enquanto aluno do Mestrado em Bioenergia e pela disponibilidade manifestada durante a orientação do presente estudo.

Ao Professor Ibrahim Gulyurtlu pela confiança em mim depositada, pela disponibilização dos meios e recursos indispensáveis à realização de todo o trabalho e pelas críticas e sugestões resultantes da sua orientação.

Ao Doutor Pedro Abelha por ter aceite a co-orientação desta dissertação, pelo empenho e dedicação demonstrados, pela experiência e conhecimentos transmitidos, pela sua constante disponibilidade e pelas inúmeras discussões em que se baseou o desenvolvimento do presente do estudo.

Ao Mestre Rui Pereira pelo apoio e ajuda que me concedeu e por ter facultado condições que permitiram a escrita da dissertação.

À Dr.^a Cláudia Sargaço pela amizade, apoio, disponibilidade e colaboração demonstrados ao longo da realização dos inúmeros ensaios experimentais em que se baseia o presente estudo.

À Eng.^a Ana Teresa Crujeira pela disponibilização dos dados relativos às medições em dioxinas e furanos, realizadas após sua implementação das técnicas de amostragem e medição.

Resumo

Com o presente estudo procurou-se avaliar a ocorrência de sinergias entre combustíveis, durante a co-combustão de carvão e combustíveis derivados de biomassa (CDB) em leito fluidizado, com potenciais impactes nas emissões atmosféricas de NO_x , SO_2 , CO, Dioxinas e Furanos (PCDD/F) e Material Particulado (MP) (granulometria e quantidade total emitida).

Utilizaram-se cinco lotes de carvão provenientes da Polónia e Colômbia, fornecidos por centrais termoeléctricas europeias, e cinco CDB (*Pellets* de Palha; Farinhas de Carne e Osso; Lamas Residuais Urbanas; Bagaço de Azeitona; *Pellets* de Madeira), em cinco campanhas de ensaios efectuadas num reactor de leito fluidizado borbulhante à escala piloto. Os ensaios realizados incluíram, para além da combustão destes materiais, a sua co-combustão em misturas com percentagens mássicas de biomassa de 5%, 15% e 25%.

Foram identificadas algumas situações em que as emissões dos poluentes em estudo diminuíram durante a co-combustão, comparativamente à queima isolada dos combustíveis em causa (NO_x e MP) ou caso se assumisse uma variação linear nas mesmas com a incorporação de maiores quantidades de biomassa na mistura combustível (CO, SO_2 , PCDD/F).

Os seguintes mecanismos aparentaram relacionar-se com as tendências observadas: o aumento da eficiência na conversão de carbono e a consequente diminuição da presença deste elemento nas cinzas acumuladas nos ciclones (CO); a conjugação de mecanismos redução associados aos dois combustíveis em causa (NO_x); a presença de elementos alcalinos, cloro e a sua disponibilidade nos combustíveis (SO_2); a produção de menores quantidades de material inqueimado e o aumento dos diâmetros médios das cinzas volantes (MP); a relação entre o Cl presente nos combustíveis e a presença de S sob a forma de SO_2 no reactor, a quantidade e granulometria do MP emitido e a natureza dos combustíveis utilizados (PCDD/F).

Os resultados obtidos demonstraram que, embora a ocorrência de sinergias neste domínio seja fortemente dependente da natureza dos combustíveis utilizados (da especificidade das suas características físico-químicas) e da adequação dos parâmetros operacionais à mistura em causa, a co-combustão de determinados tipos de biomassa e carvão em leito fluidizado pode constituir, por si só, um mecanismo válido na diminuição dos índices de emissão dos poluentes em estudo.

Palavras-chave: Combustão; co-combustão; biomassa; carvão; leito fluidizado; emissões atmosféricas; PTS; PM₁₀; PM_{2,5}; NO_x; SO₂; CO; PCDD/F.

Abstract

The aim of this dissertation is to study synergy effects of co-combustion of biomass solid fuels (BSF) and coal, with regard to NO_x, SO₂, CO, Dioxins, Furanes and Particle Matter (size analysis and total amounts) emissions.

Five lots of Polish and Colombian coal, used in european power plants, and five types of BSF (Straw Pellets; Meat and Bone Meal; Sewage Sludge; Olive Cake; Wood Pellets) were used in five different trials (assays of mono-combustion and co-combustion of blends with 5, 15 and 25% of biomass, by weight, were performed), carried out in a pilot-scale bubbling fluidized bed reactor.

The results obtained for several co-combustion assays reveal a decrease in the emission rates, compared to mono-combustion of both fuels (NO_x and Particle Matter) or to the expected values (assuming a linear variation on emissions based on the presence of CDB in the blend).

The following parameters seem to be related with the synergetic effects observed: higher efficiency on C conversion, leading to lower levels of unburned C in the cyclone ashes (CO); combination of specific reduction pathways, provided by both fuels (NO_x); available ash contents of elements like Ca and Cl (SO₂); combination of lower amount of unburned matter and increasing diameters of fly-ashes (PM – total amounts); unburned matter in fly-ashes, ash contents of sub-micronic particles forming elements (PM – size analysis); S (as SO₂) and Cl availability and amounts and diameters of emitted PM (PCDD/F).

The attained results show that the occurrence of synergies during co-combustion strongly depends on the characteristics of the used fuels and also on the use of adequate operational parameters to the mixture being burnt. Even so, co-combustion of coal and BSF in fluidized bed reactors should be assumed, as itself, an important option to decrease the emission rates of the studied pollutants.

Keywords: Combustion; co-combustion; biomass; coal; fluidized-bed; atmospherical emissions; particle matter; PM₁₀; PM_{2,5}; NO_x; SO₂; CO; PCDD/F.

Índice

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	II
ABSTRACT	IV
ÍNDICE	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	XI
LISTA DE NOTAÇÕES	XIII
1. ENQUADRAMENTO E OBJECTIVOS	1
2. INTRODUÇÃO	3
2.1. Tecnologias de Conversão de Biomassa	6
2.2. Combustão de Biomassa.....	8
2.2.1. A biomassa enquanto combustível	8
2.2.2. Recursos de biomassa e sua disponibilidade.....	10
2.2.3. Princípios elementares da combustão de biomassa	17
2.3. Co-combustão de biomassa – Questões técnicas e ambientais.....	19
2.3.1. Preparação do combustível, armazenamento e transporte	20
2.3.2. Formação de depósitos e incrustações.....	21
2.3.3. Questões operacionais	23
2.3.4. Fenómenos de corrosão	24
2.3.5. Utilização de cinzas volantes.....	24
2.4. Combustão em Leito Fluidizado	25

2.4.1 Princípios de funcionamento	26
2.4.2 Vantagens e limitações	28
2.4.3 Aplicações em grandes centrais de combustão.....	30
3. FORMAÇÃO E EMISSÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS DURANTE A CO-COMBUSTÃO	33
3.1. Emissão de material particulado	34
3.2. Emissão de SO₂	38
3.3. Emissão de óxidos de azoto.....	42
3.4. Emissão de CO e COV	49
3.5. Emissão de Dioxinas e Furanos	53
4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	58
4.1. Programa de ensaios e nomenclatura associada	58
4.2. Caracterização das instalações experimentais	59
4.3. Caracterização dos materiais utilizados	62
4.3.1. Combustíveis.....	62
4.3.2. Material do leito	64
4.4. Metodologias de ensaio	64
4.4.1. Amostragem e análise de O ₂ , CO, NO _x e SO ₂	64
4.4.2. Localização e concepção da toma de amostragem	67
4.4.3. Determinação do número e localização dos pontos de amostragem	68
4.4.4. Determinação da velocidade e caudal volumétrico do efluente	69
4.4.5. Determinação do peso molecular dos gases	70
4.4.6. Determinação do teor de humidade no efluente.....	70
4.4.7. Amostragem e análise de partículas totais em suspensão.....	71
4.4.8. Amostragem e análise de Dioxinas e Furanos	75
4.4.9. Análise granulométrica ao material particulado.....	78
4.4.10. Caracterização de cinzas	82
5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS	83
5.1. Caracterização dos ensaios	83
5.1.1 Características dos combustíveis	83
5.1.2 Parâmetros de operação.....	85
5.1.3 Produção e qualidade das cinzas.....	90
5.2. Emissões de CO, NO_x e SO₂.....	93

5.2.1. Emissões de CO	95
5.2.2. Emissões de NO _x	101
5.2.3. Emissões de SO ₂	104
5.3. Emissões de Material Particulado	109
5.3.1. Partículas Totais em Suspensão.....	109
5.3.2. Análise granulométrica ao material particulado	117
5.4. Emissões de Dioxinas e Furanos.....	122
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO	126
6.1. Conclusões	126
6.2. Trabalho Futuro.....	130
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133

Índice de Figuras

<i>Figura 2.1 – Emissão de GEE – discrepância entre as projecções existentes e as metas definidas para 2010 (EEA, 2005).</i>	<i>3</i>
<i>Figura 2.2 – Geração de energia eléctrica com base em energias renováveis a nível mundial (OCDE/IEA, 2002).</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2.3– Produção de LRU (matéria seca) na UE (EEA, 2002).</i>	<i>15</i>
<i>Figura 2.4 – Evolução da percentagem de LRU por destino final na UE-15 (adaptado de EEA, 1999).</i>	<i>16</i>
<i>Figura 2.5 – Perda de massa em função do tempo durante a combustão de madeira – resultados de TGA (Nussbaumer, 2002).</i>	<i>17</i>
<i>Figura 2.6 – Número de publicações anuais respeitando directamente a fluidização ou CLF (Simeon e Marcel, 2004).</i>	<i>26</i>
<i>Figura 2.7 – Vários regimes de fluidização (Adaptado de Radovanovic, 1986): (a) leito fixo; (b) fluidização borbulhante; (c) fluidização turbulenta; (d) transporte pneumático – fluidização circulante.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 2.8 – Evolução do número de reactores instalados por tecnologia de CLF a nível mundial (Koornneef et al., 2007).</i>	<i>30</i>
<i>Figura 2.9 – Diagrama de processo da central termoeléctrica de Gardanne, França (250MWe).</i>	<i>31</i>
<i>Figura 3.1 – Concentração numérica de MP durante a combustão e co-combustão de casca de arroz a 30 % EA (Chao et al., 2007).</i>	<i>37</i>
<i>Figura 3.2 – Taxas de conversão de N combustível em NO e NO₂ (Werther e Ogada, 1999).</i>	<i>46</i>
<i>Figura 3.3 – Mecanismo simplificado de formação/destruição de óxidos de azoto a partir de N-combustível (Abelha, 2005).</i>	<i>49</i>
<i>Figura 3.4 – Estruturas das moléculas da família das dioxinas e dos furanos (adaptado de Düwel, 2003).</i>	<i>53</i>

<i>Figura 3.5 – Mecanismos de formação/destruição de PCDD/PCDF em sistemas de combustão (Cabrita et al., 2003)</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.1 – Esquema do reactor de leito Fluidizado à escala piloto (IE₁) (INETI-DEECA) (Adaptado de Abelha, P., 2005)</i>	<i>61</i>
<i>Figura 4.2 – Localização da toma de amostragem.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.3 – Pormenor da toma de amostragem.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.4 – Localização dos pontos de amostragem considerados por instalação experimental.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.5 – Dispositivo associado ao tubo de pitot (adaptado de EPA 2)</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4.6 – Amostragem isocinética de material particulado</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.7 – Trem de amostragem isocinética de material particulado (adaptado de EPA 5)</i>	<i>75</i>
<i>Figura 4.8 – Trem de amostragem de dioxinas e furanos: método do filtro condensador com variante de adsorvente sólido a montante do frasco de condensados (adaptado de Environment Agency, 2006).....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4.9 – Andersen Mark III stack sampler (adaptado de Allen, 1981)....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4.10 – Representação esquemática de um nível do classificador granulométrico (adaptado de Andersen Samplers, Inc. 1984).</i>	<i>79</i>
<i>Figura 4.11 – Representação esquemática de situações de isocinetismo (a), sub-isocinetismo (b) e sobre-isocinetismo (c).</i>	<i>81</i>
<i>Figura 5.1 – Caracterização dos combustíveis utilizados – análise imediata.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 5.3 – Caracterização dos ensaios – Perfis de temperaturas no reactor.</i>	<i>88</i>
<i>Figura 5.4 – Caudal de cinzas volantes (kg/h) acumuladas nos ciclones (C₁ e C₂) e emitidas pela chaminé (C_v).</i>	<i>90</i>
<i>Figura 5.5 – Distribuição de cinzas associadas a matéria mineral e a material não queimado pelos diversos fluxos.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 5.6 – Emissões de CO à saída do segundo ciclone (mg/m³(n), 11%O₂).</i>	<i>95</i>
<i>Figura 5.7 – Evolução das concentrações de CO: medições à saída do segundo ciclone e à saída do reactor – Ensaio 100%CeI.</i>	<i>97</i>
<i>Figura 5.8 – Evolução das concentrações de CO: medições na chaminé – Ensaio da campanha WP.</i>	<i>98</i>
<i>Figura 5.9 – Quantidade total de CO emitido (kg) e quantidade de cinzas acumuladas nos ciclones (kg) durante os ensaios realizados.</i>	<i>99</i>
<i>Figura 5.10 – Eficiência do processo de combustão (% de C convertido em CO₂)</i>	<i>101</i>

<i>Figura 5.11 – Emissões de NO_x ($\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$, 11%$\text{O}_2$) e percentagens de N nos combustíveis (%m/m).....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 5.12 – Caudal de N-comb (kg/h) / Percentagem de Conversão de N-comb em NO_x.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 5.13 – Emissões de SO_2 ($\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$, 11%$\text{O}_2$)</i>	<i>104</i>
<i>Figura 5.14 – Emissões de SO_2 ($\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$, 11%$\text{O}_2$) em função da presença de S no combustível (%m/m, b.h.).</i>	<i>105</i>
<i>Figura 5.15 – Caudal de emissão de SO_2 (g/h) em função da quantidade de S introduzida no reator (g/h)</i>	<i>106</i>
<i>Figura 5.16 – Percentagem de S convertido em SO_2 em função da razão molar Ca/S.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 5.17 – Caudais de gás seco ($\text{m}^3(\text{n})/\text{h}$)– comparação entre os valores teóricos e os valores medidos.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 5.18 – Percentagem volumétrica de humidade no efluente (valor teórico e valor medido)</i>	<i>112</i>
<i>Figura 5.19 – Emissões de PTS, PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$ ($\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$, 11%$\text{O}_2$) e caudal de cinzas-comb (kg/h).....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 5.20 – Classificação granulométrica - distribuição de frequências ...</i>	<i>119</i>
<i>Figura 5.21 – Percentagem (m/m, b.h.) de Si+Al+P+Fe nos combustíveis em função do $d_{90}(\mu\text{m})$ do MP emitido nos ensaios de mono-combustão de PP, FCO, Bg e BA.</i>	<i>121</i>
<i>Figura 5.22 – Percentagem de C nas cinzas do fluxo de cinzas C_2 em função dos diâmetros médios do MP emitido nas campanhas PP, FCO e BA.</i>	<i>122</i>
<i>Figura 5.23 – Emissões de PCDD/F (pgl-TEQ/$\text{m}^3(\text{n})$, 11%O_2) em função da razão S(em SO_2)/Cl-comb (m/m)l.</i>	<i>123</i>
<i>Figura 5.24 – Emissões de PCDD/F (pgl-TEQ/$\text{m}^3(\text{n})$, 11%O_2) em função dos diâmetros aerodinâmicos médios (μm).</i>	<i>124</i>

Índice de Tabelas

<i>Tabela 2.1 - Processos de conversão de biomassa em produtos energéticos e serviços (IEA, 2005)</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 2.2 - Propriedades físicas e químicas típicas de biomassa e carvão (Demirbas, 2004)</i>	<i>9</i>
<i>Tabela 2.3 - Principais fenómenos associados às diferentes fases da combustão de biomassa</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 2.4 – Análise às cinzas (% m/m em base seca) (Werther et al., 2000).</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 2.5- Índice de formação de depósitos e incrustações (Baxter e Koppejan, 2004)</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 2.6 - Principais aspectos que distinguem os reactores de LFC de reactores de leito fluidizado de baixa velocidade (LFB) (adaptado de Grace et al., 1997).</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 3.1 - Emissões de enxofre em ensaios de co-combustão de FCO e carvão (Gulyurtlu et al., 2005)</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 3.2 - Variação dos níveis de emissão de CO e COV em função dos parâmetros operacionais, durante a combustão de “camas de galinha” num sistema de LFB (adaptado de Abelha et al. 2003).</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 4.1 – Ensaios realizados e nomenclatura associada.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 4.2 – Principais características das instalações experimentais.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 4.3 - Pontos de medição de temperatura ao longo dos reactores</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 4.4 - Métodos de análise de sólidos.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 4.5 – Caracterização dos combustíveis utilizados.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 4.6 – Composição química da areia utilizada no leito.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 4.7 - Gamas de análise do aparelho TESTO 350.</i>	<i>66</i>

<i>Tabela 4.8 – Especificações técnicas do analisador de gases HORIBA CMA-680.</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 4.9 – Factores de toxicidade equivalente (TEF)</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 5.1 – Caracterização dos combustíveis – razão MV/CF.</i>	<i>85</i>
<i>Tabela 5.2 - Parâmetros operacionais (reactor)</i>	<i>86</i>
<i>Tabela 5.3 – Percentagem mássica de C e S nas cinzas do leito e cinzas acumuladas nos ciclones.</i>	<i>91</i>
<i>Tabela 5.4 – Emissões de CO, NO_x e SO₂</i>	<i>94</i>
<i>Tabela 5.5 – Emissões de CO à saída do reactor (mg/m³(n), 11%O₂)</i>	<i>96</i>
<i>Tabela 5.6 – Caracterização dos efluentes, índices de isocinetismo e concentração de PTS.</i>	<i>110</i>
<i>Tabela 5.7 – Classificação granulométrica – resultados (d₉₀, d₅₀ e d₁₀).</i>	<i>118</i>

Lista de Notações

b.h.	Base húmida
b.s.	Base seca
b.s.s.c	Base seca e sem cinzas
BA	Bagago de Azeitona
Bg	Lamas residuais urbanas de origem britânica
C _v	Fluxo de cinzas volantes à saída da chaminé
C ₁	Cinzas capturadas no primeiro ciclone
C ₂	Cinzas capturadas no segundo ciclone
C _L	Cinzas de fundo ou cinzas do leito
CDB	Combustível derivado de biomassa
CDR	Combustível derivado de resíduos
CeI	Carvão " <i>El Cerejon</i> ", Lote I
CeII	Carvão " <i>El Cerejon</i> ", Lote II
CeIII	Carvão " <i>El Cerejon</i> ", Lote III
CF	Carbono fixo
Cinzas-comb	Cinzas associadas à matéria mineral presente no combustível
Cl-comb	Cloro presente no combustível
CLF	Combustão em Leito Fluidizado
COV	Compostos orgânicos voláteis
CpI	Carvão " <i>Polish</i> ", Lote I
CpII	Carvão " <i>Polish</i> ", Lote II
EA	Excesso de ar
EEA	European Environment Agency
FCO	Farinhas de carne e osso
GEE	Gases com Efeito de Estufa
IE ₁	Instalação experimental 1

IE ₂	Instalação experimental 2
LFB	Leito Fluidizado Borbulhante
LFC	Leito Fluidizado Circulante
LRU	Lamas residuais urbanas
MM	Matéria mineral
MP	Material particulado
MV	Matéria Volátil
N-comb	Azoto presente no combustível
PCDD	Policlorodibenzeno-p-dioxinas
PCDF	Policlorodibenzenofuranos
PCDD/F	Policlorodibenzeno-p-dioxinas e Policlorodibenzenofuranos
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PM ₁₀	Material particulado com um diâmetro inferior a 10µm
PM _{2,5}	Material particulado com um diâmetro inferior a 2,5µm
PP	"Pellets" de palha de trigo
PTS	Partículas totais em suspensão
RSU	Resíduos sólidos urbanos
S-comb	Enxofre presente no combustível
TEF	Factor de toxicidade equivalente
TEQ	Concentração equivalente de 2,3,7,8 - TCDD
UE	União Europeia
WP	"Pellets" de madeira



Enquadramento e objectivos

O presente estudo baseia-se em parte do plano de trabalhos desenvolvido no Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental do Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação (INETI-DEECA), no âmbito do projecto *“Synergy Effects of Co-Processing of Biomass with Coal and Non-Toxic Wastes for Heat and Power Generation”*, identificado pelo acrónimo COPOWER. O projecto é financiado pela Comissão Europeia e integra na sua lista de parceiros, para além do INETI, enquanto entidade coordenadora, e de outras entidades europeias, a Unidade de Biotecnologia Ambiental da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (UNL/FCT/UBiA).

O projecto COPOWER encontra-se parcelado em sete áreas de actuação (*“actividades”*), que integram um conjunto específico de tarefas a realizar pelos diversos parceiros:

- Actividade 1 – Análise da cadeia de abastecimento dos combustíveis;
- Actividade 2 – Caracterização dos combustíveis;
- **Actividade 3** – Ensaios de co-combustão. Avaliação de sinergias entre combustíveis que permitam a redução das emissões atmosféricas e optimização dos parâmetros operacionais;
- Actividade 4 – Avaliação dos impactes ambientais e de possíveis benefícios socio-económicos;
- Actividade 5 – Optimização da gestão da cadeia de abastecimento de combustíveis e análise de mercado;
- Actividade 6 – Difusão da informação e dos resultados obtidos;
- Actividade 7 – Coordenação do projecto.

As tarefas integrantes da "Actividade 3" são as seguintes:

- Tarefa 1 – Análise processual e tecnológica;
- Tarefa 2 – Ensaio de co-combustão, visando a optimização de sinergias entre combustíveis, que conduzam à minimização de fenómenos de corrosão e de deposição de cinzas;
- Tarefa 3 – Ensaio de co-combustão visando o estudo de sinergias entre combustíveis com influência na repartição e emissão de metais pesados;
- **Tarefa 4** – Ensaio de co-combustão visando o estudo de sinergias entre combustíveis com influência nas emissões de poluentes atmosféricos;
- Tarefa 5 – Desenvolvimento de ferramentas de simulação que possibilitem a previsão de comportamentos sinérgicos;
- Tarefa 6 – Integração dos conhecimentos adquiridos e avaliação de resultados visando a definição de medidas que permitam a optimização das condições operatórias e da emissão de poluentes;
- Tarefa 7 – Avaliação ecotoxicológica das cinzas volantes e de fundo e desenvolvimento de novos materiais utilizáveis na protecção costeira.

Os testes de co-combustão referentes à "Tarefa 4" integram, entre outros, os ensaios realizados nas instalações experimentais do INETI (reactor de leito fluidizado à escala piloto do DEECA). A realização destes testes teve como finalidade responder a um dos principais objectivos do projecto: *determinação dos níveis de poluentes resultantes do sistema de co-combustão e definição das condições mais adequadas à ocorrência de possíveis sinergias entre os combustíveis, que permitam minimizar a emissão de poluentes para a atmosfera.*

A presente dissertação, realizada com base nos referidos ensaios, partilha o mesmo propósito, sendo seleccionados como objectos de estudo as emissões atmosféricas de NO_x, SO₂, CO, Dioxinas e Furanos e Material Particulado, e tendo como base um plano de ensaios em que se contemplam vários combustíveis derivados de biomassa, em diferentes condições de mistura com carvão. Pretende-se, desta forma, avaliar alguns fenómenos já identificados noutros contextos investigacionais, reiterando-os ou refutando-os para as condições operacionais em estudo e identificar as melhores situações de compromisso entre as exigências energéticas do processo e a minimização dos índices de emissão de poluentes. Na eventual observância de alguma tendência não contextualizada na bibliografia consultada, pretende-se ainda, numa base argumentativa, definir linhas de investigação enquadráveis em trabalhos futuros.



Introdução

Os impactes globais, associados à utilização de combustíveis fósseis para a obtenção de energia, constituem actualmente a questão central das políticas ambientais que se pretendem implementar a nível mundial. Actualmente, assume-se como necessária uma redução das emissões de gases com efeito de estufa (GEE) nos países desenvolvidos, na ordem dos 60–80 % até 2050 (relativamente aos valores de 1990) (EEA, 2005), afim de estabilizar a concentração atmosférica destes gases em níveis que possibilitem mitigar os efeitos das alterações climáticas em curso. No seguimento desta premissa, a União Europeia (UE) tem procurado cumprir as metas estabelecidas em resoluções internacionais como o *Protocolo de Quioto* e o *Programa Europeu para as Alterações Climáticas*, existindo neste momento alguma incerteza no que se refere às possibilidades reais de se cumprirem com os prazos estabelecidos a médio prazo - na Figura 2.1 são apresentadas, por país e no que se refere às respectivas emissões de GEE, as discrepâncias observadas entre as projecções de 2005, definidas no contexto das políticas de então e na perspectiva da adopção de medidas adicionais, e as metas definidas para 2010.

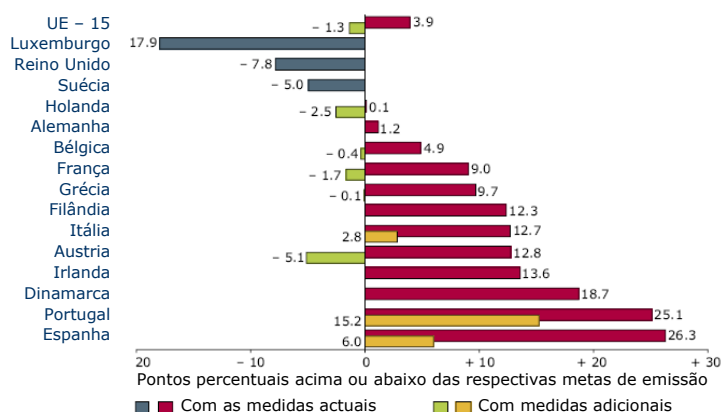


Figura 2.1 – Emissão de GEE – discrepância entre as projecções existentes e as metas definidas para 2010 (EEA, 2005).

Para a persecução destes objectivos são apontadas três áreas de intervenção primordiais: o aumento da fracção energética associada à energia proveniente de fontes renováveis; o incremento da eficiência na produção e utilização de energia, através da utilização de novas tecnologias e da adopção de medidas de conservação de energia; a captura e armazenamento de CO₂. No que se refere ao primeiro ponto são de destacar as projecções de crescimento relativas à produção de electricidade por via de energias renováveis que não a via hidroeléctrica, nomeadamente o crescimento associado às fracções relativas à energia eólica e proveniente de biomassa a nível mundial. As perspectivas de desenvolvimento nesta área, estimadas pela Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE) são apresentadas na Figura 2.2 – assume-se para a biomassa um aumento gradual de 4.2 % por ano até um valor 568 TWh em 2030.

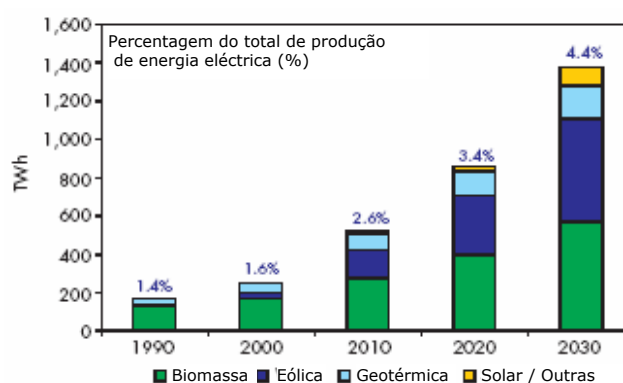


Figura 2.2 – Geração de energia eléctrica com base em energias renováveis a nível mundial (OCDE/IEA, 2002).

Note-se que, no contexto da produção de energia, entende-se “*biomassa*” como a fracção biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fracção biodegradável de resíduos industriais e urbanos (Directiva 2001/77/CE). A utilização de produtos bioenergéticos, enquanto substituto de combustíveis fósseis, acarreta benefícios ambientais, no que se refere à diminuição das emissões de GEE. Este pressuposto assenta no facto de assumir-se, à escala temporal da produção/utilização de biomassa em sistemas de queima e excluindo para efeitos de análise as emissões associadas à sua recolha e pré-tratamento, um balanço nulo nas emissões de CO₂ - as quantidades deste composto libertadas durante o seu processamento respeitam àquelas que foi absorvidas durante o seu desenvolvimento. Este facto tem conduzido a que a generalidade dos países europeus integrem a bioenergia nas suas políticas energéticas e climáticas nacionais, considerando-a como um factor preponderante para o alcançar das suas metas ambientais.

No que se refere a Portugal e à incorporação de fontes de energia renovável no consumo bruto de energia eléctrica verifica-se que esta, apesar de em 2003 (36 %) se ter aproximado da meta (39 %) estabelecida pela UE para Portugal em 2010 (Directiva 2001/77/CE), encontra-se fortemente dependente da variabilidade da componente hídrica, pese as potencialidades do país no que se refere a energia solar, eólica e da biomassa (EEA, 2005). Note-se que, apesar da aptidão para uso florestal da generalidade dos solos do país e do facto de cerca de 38 % do território nacional se encontrar coberto por floresta (DGRF, 2003), a produção de energia eléctrica a partir de biomassa sólida em Portugal resumia-se, até ao início de 2007, à efectuada na *Central Térmica de Mortágua* (9 MW de potência instalada, tendo sido projectada para entregar à rede de distribuição de energia eléctrica cerca de 60 GWh por Ano).

O esforço político realizado neste contexto tem, no entanto, contribuído para a alteração deste cenário. Entre as linhas de actuação definidas destacam-se, no âmbito da Estratégia Nacional de Energia, a criação de uma rede de centrais a biomassa dedicadas (com uma potência instalada total de cerca de 150 MW) e a substituição de 5 % a 10 % do consumo de carvão por biomassa nas centrais de Sines e do Pego.

Note-se que, em 2002, a utilização de carvão foi responsável por 39 % do total de electricidade produzida no mundo e que este combustível continuará a ter um papel de destaque - estima-se que este valor se mantenha relativamente inalterado no ano de 2031 (OCDE/IEA, 2004). Entre os factores que sustentam esta projecção, e que tornam expectável que o carvão continue a assumir-se como uma fonte energética preponderante (a produção de electricidade será responsável por 95 % do aumento da procura de carvão até essa data) destacam-se: a fiabilidade no fornecimento (estima-se que as reservas deste combustível sejam suficientes para satisfazer as necessidades nos próximos séculos); o baixo custo, comparativamente com outras opções energéticas mais dispendiosas; a existência de grandes reservas destes combustíveis em países com economias emergentes como a China ou a Índia; as políticas de diversificação das fontes energéticas, adoptadas por um grande número de países.

No contexto nacional, a energia eléctrica produzida com o recurso à combustão de carvão cifrou-se, no ano de 2003, em 14 527 GWh (DGGE, 2004), a que corresponde 33 % do total produzido. As quantidades deste combustível (*hulha*) utilizadas em centrais termoeléctricas (Sines e Pego) foram, no mesmo ano e

segundo a mesma fonte, de 5139 mil toneladas. O carvão utilizado em Portugal é originário, essencialmente, da África do Sul (38 %) e Colômbia (36 %). Note-se os recursos de Portugal em carvões são escassos e os existentes têm sido considerados com um combustível pobre – as *antracites* da bacia carbonífera do Douro, por exemplo, caracterizam-se por apresentar uma composição variável com elevadas percentagens de cinzas e enxofre (Guedes, 2001). Este facto, associado ao custo adicional do seu transporte a grandes distâncias e à ausência de meios tecnológicos que permitissem uma maior eficiência na sua conversão térmica, conduziu a que a sua utilização tivesse caído em desuso - a Central da Tapada do Outeiro cessou a utilização de carvão nacional a partir de 1997, ano em que tinha consumido cerca de 99 mil toneladas deste combustível (ERSE, 2000). A actual conjuntura energética, a descentralização das fontes de produção (da qual a criação da rede de centrais a biomassa constitui um exemplo relevante), o desenvolvimento de novas tecnologias e processos de queima (a título de exemplo, e respectivamente, os sistemas de leito fluidizado e a co-combustão com biomassa) poderão, no entanto, justificar um redimensionamento do papel do carvão nacional nas políticas energéticas do país.

Os pontos-chave da produção de energia a partir de biomassa podem, desta forma, integrar-se em duas áreas essenciais: a gestão dos recursos e a utilização das tecnologias de conversão disponíveis.

2.1. Tecnologias de Conversão de Biomassa

Actualmente existe um espectro alargado de processos destinados à preparação e à conversão de diferentes tipos de biomassa em energia, destinada à produção térmica, eléctrica ou mecânica. Os processos em uso integram, primordialmente, as rotas de conversão associadas aos fenómenos termoquímicos e bioquímicos, podendo ainda recorrer a processos físicos. A utilização da biomassa pode ser feita de forma directa ou através da sua conversão num produto intermediário, através de um vasto conjunto de tecnologias que incluem diferentes tipos de reactores, motores, caldeiras, refinarias, turbinas, células de combustível, entre outros. Demirbas (2004) destaca como tecnologias de maior relevo no panorama actual as seguintes:

1. Carbonização de biomassa lenhosa em carvão vegetal;
2. Gaseificação de biomassa para a obtenção de produtos gasosos;
3. Pirólise de biomassa e resíduos sólidos para a obtenção de produtos líquidos, sólidos e gasosos;

4. Extracção de fluidos / liquefacção da biomassa para a obtenção de produtos líquidos;
5. Hidrólise de biomassa para a obtenção de açúcares e etanol;
6. Utilização de biomassa para a geração de energia eléctrica através de combustão directa ou gaseificação e pirólise;
7. Co-combustão de biomassa com carvão;
8. Conversão biológica de biomassa e resíduos (produção de biogás, tratamento de águas residuais);
9. Densificação de biomassa (produção de briquetes e "pellets");
10. Aplicações domésticas de combustível lenhoso;
11. Conversão de biomassa em metanol e etanol destinados a motores de combustão interna.

Os produtos bioenergéticos são heterogéneos no que se refere às suas características físicas e químicas e diferem quanto à sua disponibilidade e ao tipo de pré-tratamento que exigem para cada utilização. Desta forma, a diferentes produtos bioenergéticos correspondem diferentes situações de utilização preferencial, à qual ainda devem estar associados estudos de condições como a disponibilidade do tipo biomassa a utilizar, os balanços energéticos e de carbono associados ao processo, o seu desempenho económico ou o seu impacto social. Na Tabela 2.1 apresenta-se, para diferentes tipos de biomassa, as principais rotas que possibilitam a sua conversão em produtos energéticos e serviços.

Tabela 2.1 - Processos de conversão de biomassa em produtos energéticos e serviços (IEA, 2005).

Biomassa (Recurso)	Processos	Produto Bioenergético	Aplicações Energéticas
Matéria residual agro-florestal	Densificação Esterificação	"Pellets" Briquetes Biodiesel	Calor Electricidade Transportes
Culturas Energéticas: biomassa, açúcares, óleos.	Combustão Gaseificação Pirólise Fermentação / Destilação	Carvão vegetal / Carvão activado Gás combustível Bio-óleo Bio-etanol	Calor Electricidade Transportes
Resíduos do processamento de biomassa	Digestão Hidrólise	Biogás Bio-etanol Solventes	Transportes
Resíduos Municipais	Digestão Combustão Gaseificação	CDR (Comb. Derivado de Resíduos) Biogás	Calor Electricidade

Dentro das tecnologias de conversão destinadas à produção térmica e eléctrica, a combustão é a actualmente mais utilizada, dada a sua fiabilidade e disponibilidade. A combustão é tida com processo estudado, directo, com viabilidade comercial e “provas dadas”. A co-combustão de biomassa com carvão representa actualmente a principal rota de conversão de biomassa em diversos países europeus (Andre, 2006). As vantagens associadas a este processo relacionam-se, essencialmente, a factores associados à economia de escala, à diminuição da dependência relativamente aos combustíveis fósseis e ao decréscimo da emissão de GEE, sendo, como tal, de particular pertinência a resolução das questões técnicas, económicas e ambientais de que ainda se encontra dependente a sua maior disseminação à escala industrial.

2.2. Combustão de Biomassa

A combustão representa a tecnologia mais utilizada na produção de calor, podendo ainda estar associada directamente à produção de energia eléctrica, através da utilização de caldeiras e turbinas a gás, em sistemas de ciclo combinado, a que estão associadas elevadas taxas de eficiência energética. A combustão de biomassa associada a combustíveis lenhosos, aos resíduos agro-florestais ou a resíduos processuais de tratamento de biomassa, constitui actualmente a tecnologia de conversão de biomassa dominante (Overend, 2003), sendo responsável por 97 % da produção bioenergética mundial (Demirbas, 2004). A biomassa é o quarto recurso energético mais utilizado, fornecendo através da sua combustão aproximadamente 14 % das necessidades energéticas mundiais, à escala doméstica e industrial. A biomassa chega mesmo a ser a mais importante fonte de energia em países em desenvolvimento, onde fornece cerca de 35 % do total de energia produzida (Demirbas, 2004).

2.2.1. A biomassa enquanto combustível

As propriedades físicas dos combustíveis derivados de biomassa apresentam um espectro de variação alargado, dependendo alguns parâmetros da qualidade da matéria-prima que lhes dá origem (densidade, porosidade, superfície interna) e outros dos métodos de preparação e pré-tratamento do combustível (granulometria e forma do material).

Relativamente aos parâmetros químicos com maior influência no comportamento de determinado material combustível (como o poder calorífico superior, análise elementar, produtos da pirólise, poder calorífico dos voláteis e do resíduo carbonoso, calor produzido durante a pirólise), a mesma tendência é observada,

encontrando-se, para biomassa de diferentes origem, valores consideravelmente distintos para estas variáveis.

Apesar da alta variabilidade associada às propriedades da biomassa, esta difere consideravelmente, em termos genéricos, de combustíveis como o carvão em parâmetros como a sua composição química orgânica e inorgânica, o seu conteúdo energético e as suas características físicas. De um modo geral, a biomassa caracteriza-se por apresentar maiores teores em humidade e cinzas, menor poder calorífico, menos carbono e mais oxigénio e azoto, maiores teores em sílica e potássio, menos alumínio e ferro, menor densidade e friabilidade, menores teores em enxofre. Em alguns combustíveis derivados de biomassa, verificam-se ainda teores em cloro superiores aos encontrados no carvão. Na Tabela 2.2 apresentam-se valores médios relativos a diversas propriedades físicas e químicas encontrados em combustíveis de biomassa e carvão.

Tabela 2.2 - Propriedades físicas e químicas típicas de biomassa e carvão (Demirbas, 2004)

Propriedade	Biomassa	Carvão
Densidade do combustível (kg/m ³)	~500	~1300
C (%(m/m) bs - combustível)	42-54	65-85
O (%(m/m) bs - combustível)	35-45	2-15
S (%(m/m) bs - combustível)	Max 0,5	0,5-7,5
SiO ₂ (%(m/m) bs cinzas)	23-49	40-60
K ₂ O (%(m/m) bs cinzas)	4-48	2-6
Al ₂ O ₃ (%(m/m) bs cinzas)	2,4-9,5	15-25
Fe ₂ O ₃ (%(m/m) bs cinzas)	1,5-8,5	8-18
Temperatura de Ignição (K)	418-426	490-595
Friabilidade	Baixa	Elevada
Poder calorífico (MJ/kg)	14-21	23-28

De um modo geral, a biomassa lenhosa e florestal tende a conter uma menor quantidade de azoto e um menor teor de cinzas, enquanto que a biomassa proveniente de culturas agrícolas ou de lamas residuais urbanas (LRU) tende a integrar um maior teor de azoto. Note-se que, perante uma razão carbono/azoto inferior a 30 % e um teor em humidade superior a 45 %, a utilização destes combustíveis em processos térmicos pode ser desvantajosa quando comparada com a sua utilização em processos biológicos (Aresta *et al.*, 1997). Por outro lado, a palha vulgar poderá ter um teor de cloro e potássio indesejável para a sua aplicação em processos de combustão, devido ao seu potencial corrosivo - os

elementos alcalinos, quando reagem com o cloro, podem danificar os sistemas de conversão termoquímicos, criando incrustações na superfície dos recuperadores de calor, turbinas e outros componentes da instalação.

Apesar da heterogeneidade associada aos diferentes tipos de biomassa, da sua composição típica infere-se, numa primeira análise, que: a utilização de biomassa com elevados teores em humidade (dependente dos respectivos processos de armazenamento e pré-tratamento) e/ou cinzas, num reactor de combustão, pode conduzir a problemas relacionados com a ignição do combustível e a eficiência da combustão; as características das cinzas de biomassa (ponto de fusão, percentagem de potássio) podem beneficiar a formação de depósitos e incrustações no interior da câmara de combustão; o menor poder calorífico da biomassa, resultante de maiores teores em humidade e oxigénio pode conduzir a problemas relacionados com a estabilização da chama; o cloro presente em alguns tipos de biomassa pode funcionar como precursor de problemas operacionais associados à corrosão.

2.2.2. Recursos de biomassa e sua disponibilidade

A segurança no abastecimento é um factor preponderante para que a biomassa possa ter sucesso enquanto combustível destinado a valorização energética. No entanto, a distribuição geográfica heterogénea dos materiais passíveis de utilização, aliada ao carácter sazonal associado à sua disponibilidade, dificultam a criação de um sistema que garanta um abastecimento contínuo e regular com custos razoáveis (Aresta *et al.*, 1997). Neste contexto, os principais factores que condicionam a disponibilidade de biomassa para valorização energética são (Hoogwijkad *et al.*, 2003):

1. Características dos sistemas produtivos de bens alimentares a serem utilizados nos próximos anos;
2. Produtividade dos recursos florestais e culturas energéticas;
3. Intensidade de uso de bio-materiais;
4. Área total de solos degradados;
5. Tipos de uso do solo.

Note-se que um dos factores mais importantes na avaliação da disponibilidade de biomassa para valorização energética respeita à escala da operação, uma vez que a logística necessária para a sua recolha e pré-tratamento é energética e economicamente dispendiosa, com consequentes reflexos nos respectivos

balanços operacionais e, por inerência, na viabilidade de todo o processo. O potencial de utilização dos recursos de biomassa depende, desta forma, das características e disponibilidade dos mesmos pelo que se torna relevante analisar separadamente formas de biomassa com origens distintas. A biomassa passível de utilização em sistemas de combustão pode ser enquadrada em dois grandes grupos: biomassa produzida especificamente para utilização energética (culturas energéticas) e biomassa residual resultante da actividade produtiva (indústria e floresta). Dentro do primeiro grupo torna-se ainda relevante, pela sua especificidade, distinguir a matéria residual em causa conforme a sua origem florestal, animal ou agrícola. Seguindo esta classificação caracterizam-se, nos pontos seguintes, os principais recursos de biomassa.

Biomassa residual de origem florestal (BFR)

No actual cenário de ocupação e uso do solo, em que se aguarda a efectiva disseminação das culturas energéticas, importa analisar a floresta e as matérias residuais resultantes da sua exploração (limpeza de matos, cortes e podas, raízes e resíduos da indústria da madeira), como principal recurso bioenergético (Reijnders *et al.*, 2003). Verifica-se, no entanto, que o volume de material disponível não é constante, apresentando flutuações com a intensidade das actividades de colheita. O total de biomassa florestal passível de recolha, a uma escala anual, depende de factores como (Van Belle *et al.*, 2003):

1. Recurso florestal;
2. Tipos de gestão florestal;
3. Aspectos climáticos;
4. Características da indústria associada à floresta;
5. Condições económicas.

O potencial disponível de resíduos, provenientes da floresta e da indústria transformadora da madeira, em Portugal, para a produção de energia, foi estimado pelo *Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas* em 2000 e 200 mil toneladas por ano (MADRP, 2005), respectivamente. Dias (2002) estimou a disponibilidade anual de BFR, excluindo a biomassa com valor comercial e a consumida pela Central Termoeléctrica de Mortágua, em 988 mil toneladas de matéria seca.

Pereira (2006), avaliando a disponibilidade de BFR num raio de 50 km em torno das centrais termoeléctricas do Pego e de Sines (o autor considera que a partir desta distância a viabilidade do processo de recolha fica técnica e economicamente comprometida), estimou como disponível para recolha,

respectivamente, 168 e 69 mil toneladas por ano (base seca) deste material. Note-se que estes valores permitem uma percentagem de substituição do carvão queimado nestas centrais de cerca de 6,5 % para a Central do Pego e de 1,2 % para a Central de Sines. Infere-se desta forma que, a menos que seja considerada a incorporação de outros tipos de biomassa ou que se executem medidas políticas que possibilitem uma maior abrangência no fornecimento à central, a meta de substituição traçada pelas políticas governamentais (5 a 10 % em ambas as centrais) poderá relevar-se inatingível.

Desta forma, exige-se que sejam criadas bases económicas que permitam a sua viabilidade e o ultrapassar de algumas das limitações existentes. Nesta perspectiva algumas medidas de índole político assumem particular relevância (Abelha, 2005):

- A necessidade de estabelecer um ponto de compromisso entre a quantidade de biomassa retirada (para minimização de riscos de incêndio e rentabilização da produção actual) e a quantidade que fica para equilíbrio e protecção dos solos;
- A definição e implementação de uma estratégia de gestão coordenada da floresta, com uma dimensão suficiente, que permita um desenvolvimento sustentável;
- A estabilização do circuito oferta/procura de modo a assegurar o fornecimento do recurso biomassa;
- A promoção de incentivos económicos à utilização do recurso biomassa, através da tarifa verde utilizada para as outras fontes renováveis;
- A implantação de uma logística dotada de recursos humanos e equipamentos, apropriados às características das áreas florestais.

Culturas Energéticas

No contexto das culturas energéticas enquadra-se um vasto conjunto de espécies distribuídas pelos seguintes grupos: culturas de rotação curta; culturas anuais (cereais, *Kenaf*, milho, etc.); culturas perenes (*Miscanthus*, etc.); árvores de crescimento rápido (choupo, etc.); árvores de ciclo longo. No essencial, pretende-se de uma cultura energética, para além de um comportamento "sustentável" a nível energético e ambiental, uma elevada eficiência de conversão da energia solar em biomassa utilizável para a produção de energia.

As características da cultura em causa determinam o seu tipo de utilização preferencial. Embora a produção de culturas energéticas no espaço da UE esteja

predominantemente orientada para a obtenção de matéria-prima para a produção de biocombustíveis como o bioetanol (espécies ricas em açúcar e amido) e o biodiesel (espécies ricas em óleo vegetal), as formas de biomassa ricas em material lenho celulósico (palha, *Miscanthus*, choupos, etc.), capazes de serem convertidas em combustíveis sólidos (fardos, briquetes, "pellets", lascas, pó, etc.), constituem uma fonte de energia particularmente válida para os processos de combustão e co-combustão.

A electricidade gerada a partir de culturas energéticas e resíduos agrícolas é, em geral, mais cara do que a obtida a partir de combustíveis fósseis. Factores como: as restrições à produção decorrentes da Política Agrícola Comum; o apoio adicional dos Estados-Membros, em consonância com a aplicação da Directiva 2001/77/CE, relativa à promoção da electricidade produzida a partir de fontes de energia renováveis no mercado; o aumento da procura deste tipo de combustíveis (associado à entrada em funcionamento da rede de centrais a biomassa); poderão, no entanto, no contexto nacional e num futuro próximo, levar a que a produção de culturas energéticas com esta finalidade possa constituir uma alternativa competitiva à simples recolha e utilização de BFR.

É de referir que a sustentabilidade deste tipo de utilização de biomassa na produção energética só poderá ser atingida se os níveis de matéria orgânica e nutrientes forem mantidos e se o uso de água e a erosão não excederem as reservas de água e de camada de solo disponível. Ao cumprimento desta premissa estará, no entanto, e para a generalidade das situações, associada a diminuição da produtividade primária a níveis que deverão ser convenientemente avaliados na determinação da disponibilidade dos respectivos recursos (Pimentel *et al.*, 2002).

Biomassa residual de origem animal

A utilização da fracção orgânica dos resíduos domésticos e industriais para fins de obtenção de energia, para além de responder às questões político-económicas e geo-estratégicas (necessidade de descentralizar e diversificar as fontes de energia), em que se baseia a opção de utilizar a biomassa como fonte de combustível, atende aos actuais requisitos legais nesta matéria, pelo que constitui uma medida de particular pertinência. A valorização destes materiais, por via da sua combustão, é especialmente válida em situações em que a perigosidade ambiental associada aos mesmos assim o exija ou em que os respectivos caudais de produção tornem ineficiente a adopção de processos de conversão química ou

biológica. Neste contexto destacam-se, com particular relevância, duas formas de biomassa: as farinhas de carne e osso (FCO) e as LRU.

A interdição da utilização de proteínas derivadas de tecidos de mamíferos, nas quais se incluem as FCO, na alimentação de ruminantes, levou à acumulação de grandes quantidades deste co-produto da indústria agro-pecuária. Em Outubro de 2002, segundo dados do Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas, encontravam-se armazenadas 115 mil toneladas de FCO e o caudal de produção situava-se em cerca de 50 mil toneladas por ano. Considerando que o elemento infectante é uma proteína, a sua destruição estará, à partida, garantida através de um processo térmico conduzido a uma temperatura mais elevada que a temperatura de desintegração proteica. Desta forma, os processos de combustão, dada a sua fiabilidade, disponibilidade e potencial de conversão, capaz de responder a elevados caudais de produção, assumem-se como uma tecnologia preferencial na valorização desta forma de biomassa. Os sistemas de incineração por leito fluidizado são mais adequados a este tipo de resíduos que os sistemas de grelhas, utilizados pelos incineradores nacionais. Perante este cenário, Portugal foi autorizado pela Comissão Europeia a exportar FCO para Alemanha, sob determinadas condições (Decisão n.º2000/345/CE). A valorização energética em processos de incineração e co-incineração representa, actualmente, a solução adoptada em diversos países europeus: a co-incineração em fornos de cimenteiras é o meio mais vulgarmente utilizado em França na eliminação de FCO; em Inglaterra encontra-se em fase de implementação uma central de incineração dedicada, situada em *Fawley*, baseada num sistema de leito fluidizado com uma capacidade de 60 mil toneladas por ano (Conesa *et al.*, 2003) sendo a incineração de FCO actualmente realizada nas centrais de *Glanford*, *Wyminton* e *Widnes* num sistema com uma capacidade conjunta de 205 mil toneladas por ano (Deydier *et al.*, 2005).

Por LRU entende-se a matéria orgânica residual originada pelo funcionamento de estações de tratamento de águas residuais urbanas (ETARs). O aumento da população servida por estes equipamentos e o acréscimo de exigência na qualidade do seu funcionamento tem conduzido a um forte incremento na produção desta forma de biomassa. Na Figura 2.3 são apresentadas as estimativas de produção de lamas de ETAR na UE, segundo dados e projecções da *Environmental European Agency* (EEA). Note-se que, segundo esta organização, a produção de LRU em Portugal, no ano de 2005, poderá ter atingido um valor próximo das 400 mil toneladas (matéria seca), ou seja, um valor *per capita* acima

dos 30 kg (à semelhança do observado na Dinamarca, Finlândia, Alemanha e Luxemburgo).

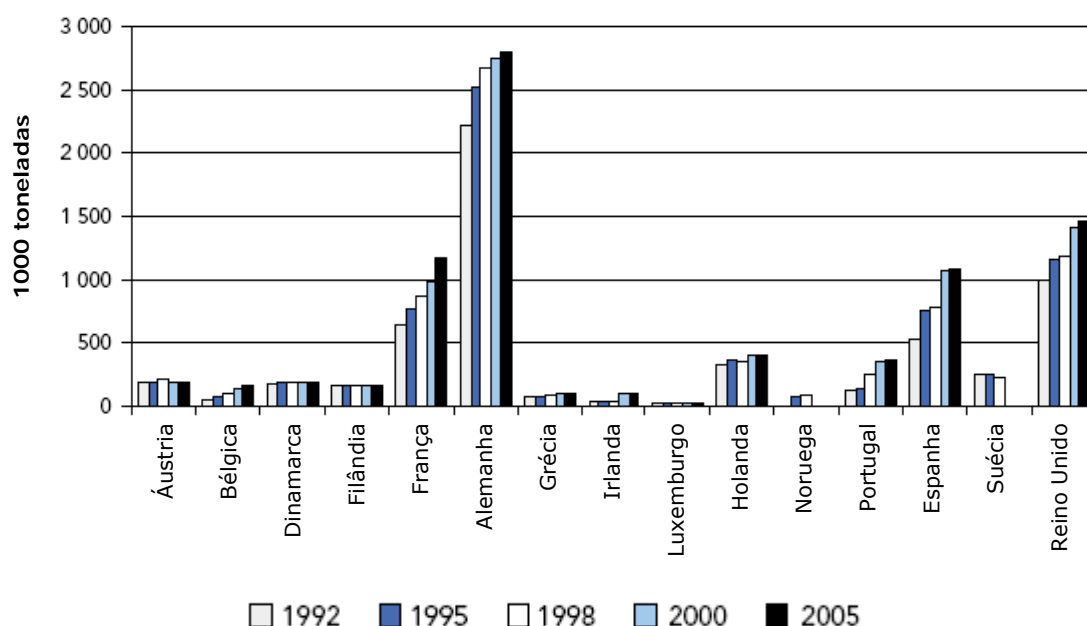


Figura 2.3– Produção de LRU (matéria seca) na UE (EEA, 2002)

As crescentes limitações à utilização deste material enquanto agente regularizador de solos (correção de pH, adição de matéria orgânica, azoto, fósforo, cálcio e outros elementos), decorrentes do facto de este poder encontrar-se contaminado com agentes biológicos, substâncias orgânicas tóxicas ou metais pesados, e as imposições comunitárias relativas à deposição de matéria orgânica em aterro, têm conduzido a um aumento da importância dada aos processos de valorização energética desta forma de biomassa, nomeadamente os referentes à sua combustão. A evolução da percentagem de LRU produzidas na EU-15 por destino final considerado, estimada com base nos dados e projecções da EEA (EEA, 1999), encontra-se representada na Figura 2.4., sendo de destacar o progressivo aumento da percentagem de LRU destinada a valorização térmica – de 8 % em 1984 para 38 % em 2005.

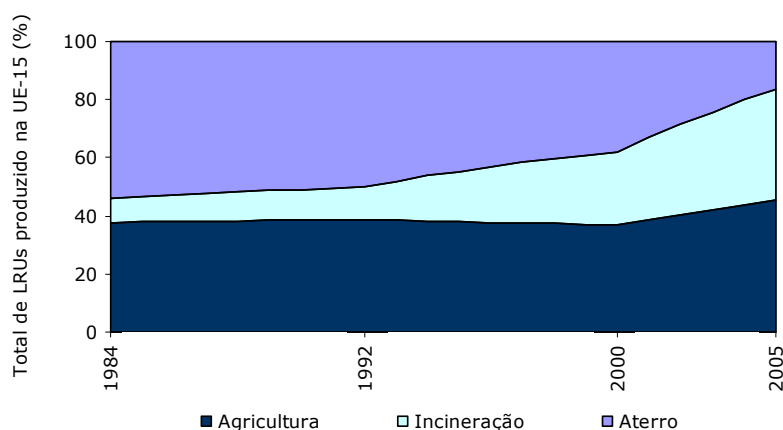


Figura 2.4 – Evolução da percentagem de LRU por destino final na UE-15 (adaptado de EEA, 1999)

Biomassa residual de origem vegetal

Os co-produtos resultantes da exploração agrícola e da respectiva indústria transformadora podem representar oportunidades de relevo, enquanto formas de biomassa destinadas a valorização energética. No primeiro grupo enquadram-se toda a biomassa aérea obtida através da produção de culturas temporárias (que exclua os produtos principais) e a matéria residual resultante das podas e de outros processos de manutenção de culturas perenes. No segundo grupo integra-se a matéria residual proveniente de unidades de processamento de cortiça ou arroz, de extracção de óleo de bagaço, de lagares de azeite, destilarias ou panificadoras, por exemplo. A área agrícola utilizada em Portugal representava, em 2006, 40,7 % do território nacional: 15,6 % de culturas temporárias; 16,4 % e 8,4 % de pastos e culturas permanentes (Eurostat, 2007). Dentro destas áreas ocupam lugar de destaque o cultivo de cereais, responsável, em 2001, por 43 % da área ocupada pelas culturas temporárias, e a exploração do olival e da vinha, responsável por 77 % da área destinada às culturas permanentes (INE, 2001). Desta forma, e embora parte significativa dos co-produtos gerados nestas explorações sejam valorizados de outras formas (a palha é utilizada na alimentação animal e na produção de camas para gado, etc.), o seu potencial de utilização em sistemas de valorização energética deverá ser considerado. Dias (2002) estimou as quantidades disponíveis de palha, bagaço de azeitona e podas de árvores de fruto, olival e vinha em, respectivamente, 455, 61 e 603 mil toneladas de matéria seca por ano. Seleccionando as formas de biomassa residual de origem vegetal com maior potencial de utilização em sistemas de combustão (menores teores em humidade, pouca relevância em mercados competidores), o mesmo autor estimou a quantidade disponível desta forma de biomassa em 1640 mil toneladas de matéria seca por ano.

2.2.3. Princípios elementares da combustão de biomassa

O processo de combustão da biomassa integra um complexo conjunto de reacções, habitualmente enquadradas em quatro fases distintas: *secagem*; *pirólise*; *gaseificação e combustão (resíduo carbonoso e produtos gasosos)*. Em linhas gerais, no decorrer do processo de combustão, a biomassa começa por perder o seu teor em humidade, utilizando a energia térmica libertada por outros dos seus componentes. Após a secagem dá-se a libertação de monóxido de carbono e de compostos voláteis (numa primeira fase metano e outros hidrocarbonetos leves e posteriormente, com o aumento da temperatura, espécies de maior massa, como os alcatrões). Num processo de combustão estes gases podem representar cerca de 70 % do poder calorífico associado à biomassa (IEA, 2004). O processo finaliza com a oxidação do resíduo carbonoso e a retenção das cinzas. A título de exemplo, é representada na Figura 2.5 a perda de massa em função do tempo durante a combustão de madeira. Na Tabela 2.3 apresentam-se os principais fenómenos associados às diferentes fases.

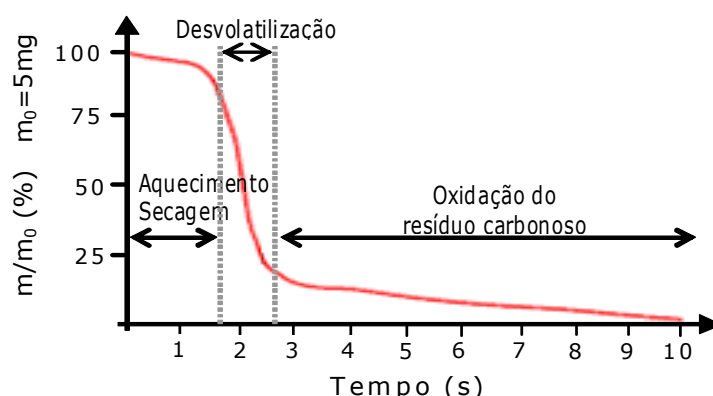


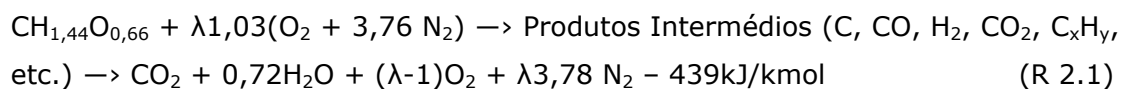
Figura 2.5 – Perda de massa em função do tempo durante a combustão de madeira – resultados de TGA (Nussbaumer, 2002)

Tabela 2.3 - Principais fenómenos associados às diferentes fases da combustão de biomassa

Secagem	Pirólise	Gaseificação	Combustão
- Evaporação da humidade presente no combustível por recurso à energia libertada no processo de combustão.	- Degradação térmica (desvolatilização) do combustível na ausência de um agente oxidante externo.	- Degradação térmica (desvolatilização) do combustível na presença de um agente oxidante externo em quantidade insuficiente para que se dê uma oxidação completa.	- Oxidação completa do combustível;
- Diminuição de temperatura na câmara de combustão*.	- Libertação de compostos voláteis	- Oxidação do resíduo carbonoso com CO ₂ ou H ₂ O.	- Oxidação dos produtos gasosos resultantes da pirólise e gaseificação;
	- Produção de alcatrão, resíduo carbonoso e gases de baixo peso molecular.	- A gaseificação pode ocorrer na presença de ar, oxigénio, vapor ou CO ₂ enquanto agentes oxidantes.	- Queima das partículas de resíduo carbonoso formadas durante a pirólise e gaseificação
	- Formação de CO e CO ₂ em combustíveis ricos em oxigénio.		

*Combustíveis com teores de humidade superiores a 60 % (m/m) em base húmida podem comprometer o processo de combustão.

Um dos principais parâmetros associado à combustão respeita ao *excesso de ar* (EA), definido como a razão entre a quantidade de ar de combustão disponível e quantidade estequiométrica de ar necessária à combustão completa. Negligenciando a eventual presença de elementos como o potássio ou cloro, a reacção de combustão de biomassa pode ser descrita da seguinte forma (Nussbaumer, 2002):



em que: λ = Excesso de ar

2.3. Co-combustão de biomassa – Questões técnicas e ambientais

A co-combustão de biomassa encontra-se habitualmente associada à combustão de biomassa e carvão para a produção de energia. Comparativamente à queima isolada de carvão ou biomassa, a co-combustão apresenta vantagens, entre as quais se destacam a redução do total de emissões por unidade de energia produzida (a co-combustão de biomassa com carvão pode permitir diminuir os níveis de emissão de poluentes associados à composição típica destes combustíveis como os óxidos de enxofre, os metais pesados ou as dioxinas e furanos), a minimização de desperdícios e, dependendo da composição química da biomassa utilizada, a redução dos níveis de poluição do solo e água.

A co-combustão de biomassa pode ser feita em instalações já existentes que operem com combustíveis sólidos, possibilitando desta forma a capitalização do investimento realizado na instalação de infra-estruturas energéticas dedicadas aos combustíveis fósseis tradicionais (Abelha, 2005; Pereira, 2006). Os custos associados a eventuais adaptações a realizar nestas unidades (sistemas de alimentação, tratamento de gases, etc.) representam apenas uma pequena percentagem daqueles que seriam necessários à implementação de uma instalação dedicada, com dimensão crítica que a torne economicamente viável - a centrais de combustão exclusiva de biomassa associam-se frequentemente custos específicos elevados e um menor rendimento, o que as pode tornar economicamente pouco viáveis (Knoef e Stassen, 1995).

Desta forma, a co-combustão pode constituir, a curto prazo, para a generalidade dos países que procuram activamente a diminuição das suas emissões de GEE e o cumprimento dos acordos internacionais estabelecidos neste âmbito, a melhor opção energética (Baxter L. e Koppejan J. 2004) (Jacobsen H., 2000). Existem, no entanto, ainda muitas dúvidas quanto à viabilidade da implementação deste tipo de opção que têm condicionado a sua efectiva disseminação à escala industrial – algumas estimativas apontam para que, no ano 2020, esta opção energética represente apenas 1,5 % da produção energética baseada na combustão de carvão (Sondreal *et al.*, 2001). As principais questões decorrem de incertezas técnicas, económicas e ambientais (Baxter e Koppejan, 2004), muitas delas derivadas da falta de experiência e de conhecimentos de toda a temática associada .

Salvaguardando o facto de a optimização de qualquer sistema de queima, no que se refere a pontos como o impacte ambiental e a eficiência da combustão ou dos processos de transferência de calor, encontrar-se fortemente dependente da especificidade dos combustíveis utilizados (a diferentes misturas de combustível estarão associados comportamentos diferentes que exigem particular entendimento) e das características operacionais do sistema (o ajuste adequado do EA, uma gestão adequada da distribuição de calor ou a implementação de processos adequados de manutenção do reactor poderão, neste domínio, constituir questões fulcrais), apresentam-se em seguida, e em termos genéricos, algumas das principais questões técnicas e ambientais associadas ao processo de co-combustão de biomassa.

2.3.1. Preparação do combustível, armazenamento e transporte

Os requisitos técnicos de preparação, armazenamento e transporte de biomassa são diferentes dos aplicados no caso do carvão. As propriedades típicas da biomassa como a sua baixa friabilidade, densidade e poder calorífico, a sua forma irregular e heterogénea e o facto de ser higroscópica, quando comparada com o carvão, levam a que os combustíveis derivados de biomassa sejam, de um modo geral, mais exigentes a este nível, requerendo, salvo algumas excepções, equipamentos projectados especificamente para o efeito (por exemplo, este tipo de combustível poderá ter de ser submetido a um processo de secagem natural, ou artificial, antes de ser triturado para obtenção de uma gama granulométrica apropriada ao sistema de combustão).

Note-se que a baixa densidade de alguns resíduos de biomassa, como é o caso do serrim, inviabiliza a sua utilização em equipamentos de alimentação originalmente dimensionados para o carvão, uma vez que conduzem a perdas significativas no valor do caudal de descarga do alimentador e a entupimentos, por compactação do material, em alguns pontos do sistema (Abbas *et al.*, 1996).

Este tipo de ocorrências, associado às exigências pré-operatórias da generalidade dos combustíveis derivados de biomassa (pré-secagem, densificação, etc.), tem conduzido a que a viabilidade económica de toda a cadeia de fornecimento ainda não tenha sido demonstrada à escala comercial e que os benefícios ambientais decorrentes da sua instalação ainda não se encontrem convenientemente avaliados. A falta de informação relativamente a este processo leva, consequentemente, à indefinição dos custos dos diferentes combustíveis o que retrai a sua utilização a nível industrial.

2.3.2. Formação de depósitos e incrustações

As composições química e mineralógica das cinzas de biomassa diferem consideravelmente das de carvão. Na Tabela 2.4 são apresentados exemplos de análises às cinzas de dois tipos de biomassa e um tipo de carvão.

Tabela 2.4 – Análise às cinzas (% m/m em base seca) (Werther *et al.*, 2000).

Combustível	Componentes inorgânicos									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
Palha (Trigo)	48,0	3,5	–	0,5	3,7	1,8	14,5	20,0	1,9	3,5
Bagaço de Azeitona	32,7	8,4	0,3	6,3	14,5	4,2	26,2	4,3	0,6	2,5
Carvão	42,0	20,0	1,2	17,0	5,5	2,1	1,4	5,8	5,0	–

Note-se que os valores apresentados devem ser considerados no contexto das amostras que foram analisadas e tidos como meramente indicativos de eventuais valores médios associados à espécie em questão, uma vez que a presença de elementos como o cloro ou o enxofre na biomassa encontra-se fortemente dependente de factores externos à cultura em causa, como o tipo de solo em que esta se encontra e a presença de fontes emissoras destes elementos nas suas proximidades.

Genericamente, as cinzas de biomassa apresentam temperaturas de fusão (750 a 1000 °C) inferiores às observadas no carvão. Este facto, mesmo em misturas com pouca percentagem de biomassa, tem como consequência o aumento da formação de depósitos e incrustações no interior do reactor.

Na Tabela 2.5 apresenta-se um índice simplificado, que relaciona a quantidade, em kg, de óxidos de metais alcalinos (K₂O + Na₂O) e poder calorífico, em GJ, introduzidos no sistema de queima, com probabilidade de se verificarem fenómenos de deposição de cinzas significativos no reactor. Note-se que, enquanto a generalidade dos carvões apresentam índices inferiores a 0,1 kg/GJ, as culturas de rápido crescimento apresentam, habitualmente, valores superiores a 1 kg/GJ (Baxter e Koppejan, 2004).

Tabela 2.5- Índice de formação de depósitos e incrustações (Baxter e Koppejan, 2004)

kg (K ₂ O + Na ₂ O) / GJ	Formação de depósitos e incrustações
<0,17	Pouco significativo
[0,17;0,34]	Significativo
> 0,34	Grave

Apesar das interpolações teóricas, passíveis de se realizar com base nas taxas típicas de deposição de cinzas de carvão e de biomassa, verifica-se experimentalmente que, da mistura dos dois combustíveis, resultam taxas inferiores às que seriam expectáveis (IEA, 2004). A este fenómeno estará associada a ocorrência de interacções entre os elementos alcalinos provenientes da biomassa e o enxofre do carvão.

Experimentalmente, a investigação desenvolvida na área tem conduzido a resultados contraditórios: alguns ensaios de co-combustão em grandes centrais mostram que a combinação de resíduos de madeira e carvão conduz a uma maior formação de escórias, depósitos e incrustações (Pronobis, 2005) (Sondreal *et al.*, 2001), enquanto outros apontam resultados não superiores aos obtidos na combustão de carvão (Pronobis, 2005).

A magnitude dos impactes e o grau de ocorrência dos fenómenos associados à deposição de cinzas encontram-se ainda fortemente dependentes das características do sistema de queima em causa. No caso da tecnologia de leito fluidizado, em que o processo de combustão se baseia na passagem ascendente de um fluido (gasoso) através de um leito de partículas sólidas inertes (normalmente areia de sílica), a interacção entre as cinzas do combustível e os componentes do sistema constitui um ponto fulcral para a sustentabilidade do processo. De facto, e na ausência de Fe₂O₃ no leito, que reage preferencialmente com os compostos alcalinos dando origem a compostos com pontos de fusão superiores, resultam, da interacção entre a sílica presente no material do leito e compostos alcalinos, como o potássio ou o sódio, provenientes do combustível, compostos com um ponto de fusão que se pode situar abaixo das temperaturas do leito (800 a 900°C) (Bapat *et al.*, 1997), segundo as seguintes reacções:



Este fenómeno, associado a fenómenos de agregação entre a areia do leito e as cinzas fundidas provenientes do combustível, pode conduzir, dependendo dos teores dos elementos citados e da temperatura de fusão das cinzas em causa, a fenómenos de aglomeração graves, conduzindo a intermitências na fluidização do leito, decorrentes da queda de pressão, e ao surgimento de gradientes térmicos ao longo do reactor. Para combustíveis derivados de biomassa com elevados teores em potássio, este fenómeno poderá ser impeditivo de um regime de utilização em grandes quantidades.

2.3.3. Questões operacionais

A utilização de determinadas formas de biomassa pode implicar a introdução, no sistema de combustão, de vários compostos que podem não estar presentes no carvão. Este facto levanta uma série de questões e possíveis problemas que devem ser estudados cuidadosamente, de modo a rentabilizar, energética e economicamente, a operação de co-combustão associada. Verifica-se, no entanto, que existe falta de informação relacionada com possíveis sinergias entre combustíveis, de forma a otimizar o seu rendimento energético e ambiental.

Características da biomassa, como a sua granulometria, densidade ou teores em humidade, podem dificultar a conversão total do combustível, conduzindo a acréscimos na taxa de carbono inqueimado. Problemas técnicos como a formação de fluxos diferenciados no interior das câmaras de combustão, decorrentes de misturas de gases deficientes, ou os impactes da co-combustão de biomassa com carvão observados em sistemas de redução catalítica instalados, destinados a diminuir os teores de NO_x, constituem outros exemplos de fenómenos que, indevidamente salvaguardados, poderão comprometer a viabilidade do processo.

Sustentada em factos similares, alguma investigação realizada na área refere que o aumento da percentagem de biomassa reduz a eficiência do sistema (Aresta *et al.*, 1997). Assume-se, no entanto, que, de uma forma geral, contabilizando unicamente as perdas de energia introduzida associada à substituição de determinada fracção de carvão por biomassa, as perdas na eficiência não serão superiores a 10 % (Baxter e Koppejan, 2004)(Sondreal *et al.*, 2001), pelo que o seu efeito negativo não deverá constituir um entrave significativo à aplicabilidade do processo (Gold e Tillman, 1996; Tillman, 2000).

2.3.4. Fenómenos de corrosão

As incertezas associadas aos possíveis problemas operacionais induzem um nível de risco não aceitável para o meio industrial. Os fenómenos de corrosão dos sobreaquecedores dos sistemas de combustão, devido à queima de combustíveis altamente alcalinos ou com elevados teores em cloro, têm constituído uma questão central neste âmbito (ex. a vaporização do potássio e a sua posterior combinação com o cloro aumenta significativamente o nível de corrosão do sistema de combustão). A formação de sulfatos alcalinos, decorrentes da interacção dos cloretos alcalinos, altamente corrosivos, provenientes primordialmente da biomassa, com o enxofre, originário do carvão, contribui para a mitigação deste fenómeno - quando a razão molar S/Cl é maior que 4,0 o combustível pode ser considerado não corrosivo, enquanto que para valores inferiores a 2,0 a corrosão de componentes do sistema de combustão ocorre quase inevitavelmente (Pronobis, 2005). Spielthoff e Hein (1998) observaram, num sistema de queima de combustível pulverizado, a inexistência de aumentos significativos na intensidade dos fenómenos de corrosão em misturas até 10 % (m/m) de biomassa, quando comparada com a combustão simples de carvão. A diminuição do potencial corrosivo do sistema está, assim, associado à conversão dos cloretos alcalinos presentes nas superfícies de transferência de calor em HCl e outros produtos menos corrosivos e de mais fácil exaustão. A redução da temperatura máxima do regime de combustão poderá constituir uma solução válida neste domínio (Pronobis, 2005).

2.3.5. Utilização de cinzas volantes

Grande parte da quantidade de cinzas volantes, resultantes da combustão de carvão a nível mundial, é utilizada actualmente como aditivo na indústria de produção de cimento. A normalização em vigor (ASTM Standard C618) inviabiliza a utilização, para este efeito, de outras cinzas que não as provenientes da queima exclusiva deste combustível. Esta proibição tem por base o facto de a qualidade das cinzas produzidas poder sofrer alterações em processos de co-combustão de carvão com um resíduo - a presença de alguns constituintes, tais como os sulfatos, cloretos, magnésio, potássio e o cálcio livre pode limitar as aplicações das cinzas. A eventual ocorrência de teores em carbono superiores aos que se verificam nas cinzas da combustão de carvão, pode constituir, de igual forma, um factor limitativo na sua aplicação (Ross *et al.*, 2002; Abelha, 2005).

Por outro lado, alguma investigação desenvolvida nesta área tem demonstrado que, perante um controlo adequado de alguns parâmetros aquando da produção

do cimento, a variação da qualidade do mesmo, produzido com a utilização de cinzas resultantes da co-combustão de carvão e biomassa, é pouco significativa. Ou seja, a ausência de diferenças significativas nas propriedades estruturais das cinzas da co-combustão, comparativamente às decorrentes da combustão do carvão, leva a que estas possam continuar a ser utilizadas para a produção de cimento e betão (Baxter e Koppejan, 2004; Petersen e Hansen, 1995). Note-se que a substituição de cerca de 45 mil toneladas de carvão por resíduos de madeira pode possibilitar uma redução da quantidade de cinzas produzidas em cerca de 4.000 toneladas anuais (Penninks e Zonneveld, 1997).

A revisão das normas em vigor, com base em estudos e metodologias, que permitam avaliar e gerir convenientemente as possíveis interferências que a integração de cinzas provenientes de biomassa possam provocar nas propriedades do cimento a produzir, poderá constituir a base da resolução da questão inerente ao destino a dar a esta matéria residual.

2.4. Combustão em Leito Fluidizado

Grande parte dos processos de combustão tradicionais caracterizam-se por apresentar fracos desempenhos ambientais e energéticos pelo que, a sua obsolescência, o desejo/necessidade de utilizar novos combustíveis, incrementar a eficiência associada, reduzir custos e diminuir os níveis de emissão de poluentes continuamente, tem conduzido ao desenvolvimento de novas tecnologias de combustão.

As tecnologias de combustão de combustíveis sólidos, utilizadas à escala industrial, encontram-se genericamente distribuídas em três grandes grupos: combustão em leito fixo, combustão de combustíveis pulverizados e combustão em leito fluidizado (CLF). Introduzida inicialmente na década de 1920 (em 1922 Winkler patenteou um sistema de leito fluidizado borbulhante (LFB) destinado à gaseificação de lenhite), com objectivos predominantemente associados à incineração de resíduos, a tecnologia de CLF ganhou especial ênfase, sob o ponto de vista de diversas aplicações industriais visando “uma energia limpa para o futuro” na década de 1970 (Koornneef *et al.*, 2007). De forma a ilustrar este facto, é apresentado na Figura 2.7 o número de publicações anuais respeitantes a esta tecnologia entre 1952 e 2004.

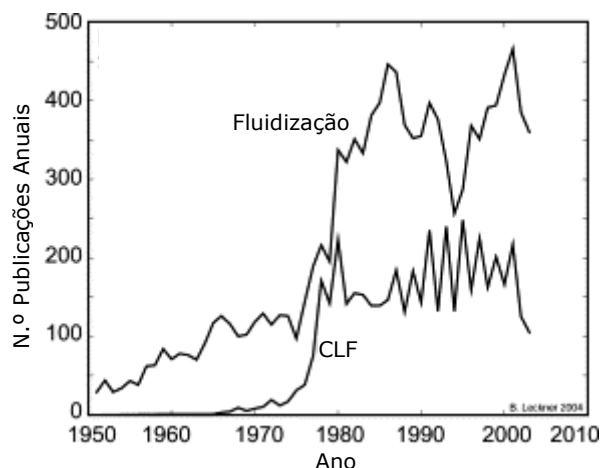


Figura 2.6 – Número de publicações anuais respeitanto directamente a fluidização ou CLF (Simeon e Marcel, 2004)

2.4.1 Princípios de funcionamento

Os sistemas de CLF baseiam-se na passagem ascendente de um fluido (gasoso) através de um leito de partículas sólidas inertes, a uma velocidade que promova a sua separação e sustentação. À velocidade mínima a que ocorre este fenómeno chama-se *velocidade mínima de fluidização*. O tipo de partículas, a formação de fases distintas e a ordem de grandeza da velocidade a que o gás é introduzido em diferentes sistemas, confere aos respectivos regimes de fluidização características próprias. De um modo geral, estes regimes em leitos de partículas inertes são enquadráveis em quatro grupos, caracterizados por diferentes relações entre a velocidade superficial do ar de fluidização (U_g) e a velocidade mínima de fluidização (U_{mf}): leito fixo; leito fluidizado de regime borbulhante (LFB) - $U_g/U_{mf} < 2$ segundo Saxena e Jotshi (1994); leito fluidizado de regime turbulento - $U_g/U_{mf} > 2$ segundo Saxena e Jotshi (1994); leito fluidizado circulante (LFC). Este último encontra-se associado ao transporte pneumático do material particulado (MP) devido à presença de velocidades de gás elevadas, exigindo-se, desta forma, a recirculação do mesmo, afim de garantir a sustentabilidade do sistema. Na Figura 2.8 são apresentados diferentes regimes de fluidização.

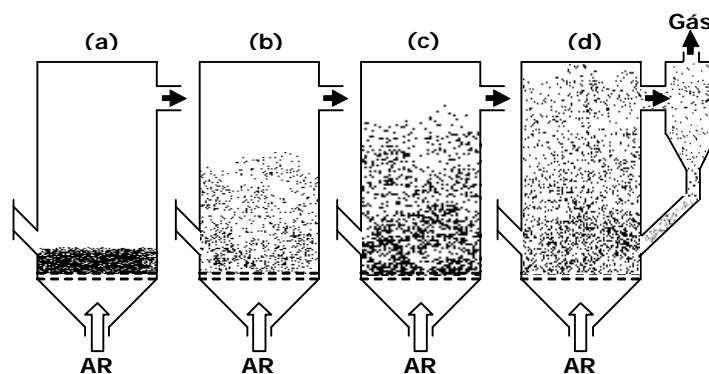


Figura 2.7 – Vários regimes de fluidização (Adaptado de Radovanovic, 1986): (a) leito fixo; (b) fluidização borbulhante; (c) fluidização turbulenta; (d) transporte pneumático – fluidização circulante

Note-se que a maior turbulência associada aos processos de LFC favorece a transferência de calor e a distribuição homogênea da temperatura ao longo do leito, facilitando a estabilização do processo de combustão e consequentemente a gestão dos parâmetros operacionais. As suas principais desvantagens relativamente aos sistemas borbulhantes encontram-se ao nível dos seus maiores custos de instalação e exploração.

Na CLF utilizam-se habitualmente reactores de secção cilíndrica ou quadrada. A injeção de ar primário é feita através de uma placa distribuidora, que integra um número variável de injectores uniformemente distribuídos, localizada na parte inferior do reactor. A introdução deste ar é feita com o intuito de se assegurarem as condições de fluidização adequadas e o fornecimento da maior parte do oxigénio necessário à combustão. O aumento do EA no reactor poderá, ainda, ser conseguido com a introdução de ar adicional (ar secundário), noutros pontos do reactor. Areia de sílica, dolomite ou mesmo as cinzas do próprio combustível (particularmente em sistemas LFC) constituem exemplos de materiais utilizados habitualmente como leito. Da fluidização da mistura entre este material e o combustível (alimentado continuamente) resulta a suspensão de bolhas de gás e MP onde se processa a queima do segundo.

Segundo a pressão a que operam, os sistemas de leito fluidizado inserem-se em dois grupos essenciais: os sistemas atmosféricos e os sistemas pressurizados. Ambos integram, geralmente, permutadores de calor imersos no leito e sistemas de recirculação dos gases de combustão, que possibilitam baixas temperaturas de operação (800-900°C). É ainda comum a estes sistemas a utilização de ciclones

para a remoção do MP presente no gás de exaustão. Genericamente, consideram-se para os sistemas de CLF as seguintes áreas (Lopes, 2002):

- Caixa-de-ar: parte inferior do reactor onde ocorre a sustentação inicial do leito e a introdução e distribuição do ar de fluidização ou ar primário;
- Leito: coluna intermédia entre a caixa-de-ar e a coluna livre. Integra a mistura de material inerte, combustível e ar de combustão.
- Coluna livre: parte intermédia da câmara de combustão. Zona de menor densidade de sólidos, onde ocorre a propagação da chama e onde, dependendo do sistema em causa, se pode dar adição de ar secundário (partição de ar);
- Topo: local por onde os gases são escoados. Dependendo do tipo de sistema, pode integrar 1) Ciclones para remoção de MP e eventual sistema de recondução do mesmo ao leito 2) Sistema recirculação dos gases para a caixa-de-ar 3) Sistemas de recuperação de energia 4) Câmaras secundárias.

2.4.2 Vantagens e limitações

Entre as características operatórias dos sistemas de leito fluidizado destacam-se as seguintes (Abelha, 2005; Radovanovic, 1986; Kuni e Levenspiel, 1990; Grace et al., 1997):

- O regime turbulento, e a consequente suspensão de bolhas de gás e MP, possibilita elevados coeficientes de transferência de calor e de massa. A existência destas condições permite que a combustão completa do combustível ocorra a níveis de EA menores do que aqueles que seriam necessários noutros sistemas de combustão;
- Os elevados tempos de residência do MP no leito diminuem a percentagem de inqueimados e asseguram o processamento de materiais de conversão térmica mais dificultada (menor reactividade, etc.);
- A baixa temperatura de operação (800-900 °C), que permite:
 - Operar a temperaturas abaixo das quais o azoto e o oxigénio do ar de combustão reagem para formar óxidos de azoto, diminuindo as suas emissões;

- Adicionar adsorventes de SO₂, como a dolomite ou o calcário, directamente no leito e otimizar a sua eficiência;
 - Operar a temperaturas inferiores ao ponto de fusão das cinzas, mitigando questões operacionais relacionadas com a sua deposição e incrustação;
 - Diminuir os requisitos técnicos associados ao material de construção do leito (redução de custos).
- A alta flexibilidade no que se refere ao combustível a utilizar, o que permite a queima de materiais com diferentes características, possibilitando, por exemplo, a utilização de combustível não pulverizado e com elevados teores de humidade, com consequente diminuição dos custos que estariam associados à sua preparação prévia. Entre as possibilidades de queima em leito fluidizado encontram-se materiais como os resíduos agro-florestais, os resíduos sólidos urbanos (RSU), as lamas provenientes de estações de tratamento, os plásticos, os pneus ou o carvão;
- A estabilidade das condições térmicas ao longo do tempo e do reactor, devido à presença de grandes quantidades de material inerte, o que facilita o controlo das condições operacionais da queima e das emissões associadas, sem o recurso à instalação de equipamentos adicionais;
- O elevado rendimento térmico (3 MW/m² de área do leito), possibilitando uma maior compactação da instalação e equipamentos associados (permutadores, etc.).
- Apesar de evitáveis ou minimizáveis, as principais limitações ou desvantagens associadas à utilização da tecnologia de leito fluidizado são:
- Erosão das superfícies de suporte e de transferência de calor por abrasão, decorrente da presença e movimentação de grandes quantidades de sólidos;
 - Exaustão de partículas sólidas provenientes do efeito do atrito sobre os combustíveis mais friáveis;
 - Maiores emissões de N₂O (destruidor da camada de ozono e precursor do efeito de estufa), devido às baixas temperaturas de operação;
 - Sensibilidade (eventual “desfluidização” do sistema) à formação de depósitos e incrustações no sistema de distribuição de ar primário e a fenómenos de

aglomeração do material do leito, decorrentes da utilização de combustíveis com cinzas de temperatura de fusão baixa;

- Necessidade de maior potência instalada, no que se refere aos ventiladores de ar, de modo a fazer face às quedas de pressão no leito e placa distribuidora de ar;
- Dificuldades na modelação matemática de fluxos e de comportamento do leito.

2.4.3 Aplicações em grandes centrais de combustão

Os reactores de LFC, de acordo com a definição e características operatórias apresentadas anteriormente, constituem a evolução do leito fluidizado actualmente mais utilizada a nível industrial, existindo reactores instalados na indústria química, na indústria metalúrgica e em outras indústrias por todo o mundo. Variam na dimensão, de unidades relativamente pequenas a instalações de produção eléctrica de centenas de MWe. Na Figura 2.9, é apresentada a evolução desta tecnologia e da tecnologia de LFB ao longo dos últimos 30 anos, no que se refere ao número de reactores instalados a nível mundial (Koornneef *et al.*, 2007). Na Tabela 2.6, apresentam-se os principais aspectos que distinguem os reactores de LFC dos reactores de LFB.

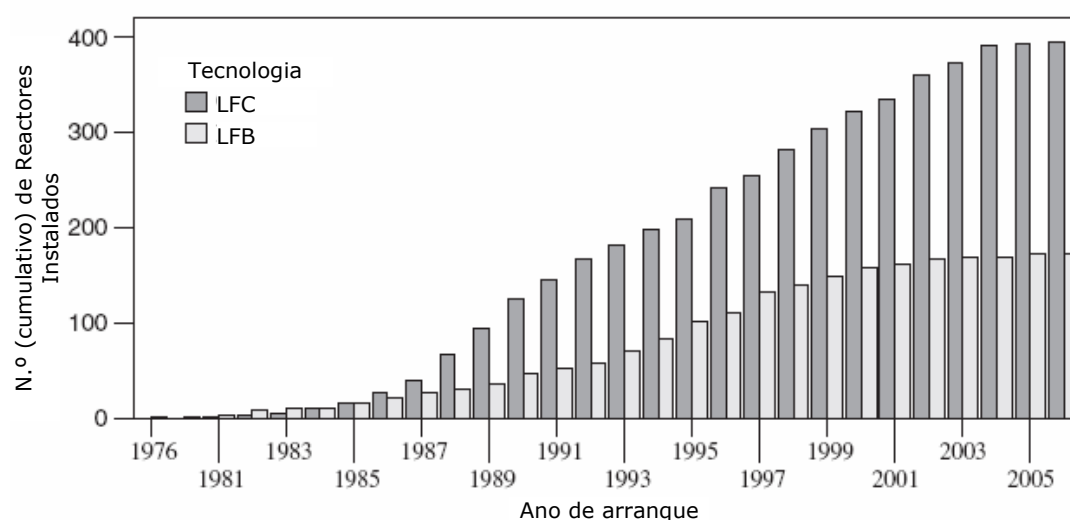
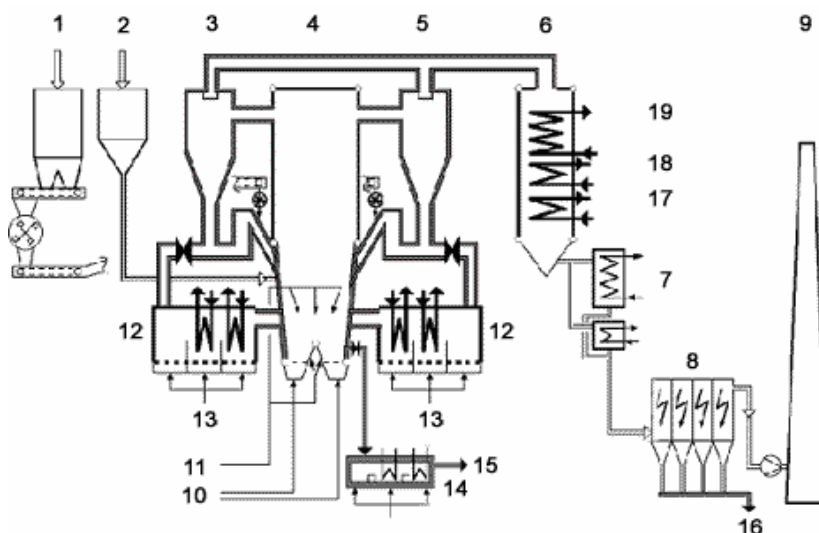


Figura 2.8 – Evolução do número de reactores instalados por tecnologia de CLF a nível mundial (Koornneef *et al.*, 2007)

Tabela 2.6 - Principais aspectos que distinguem os reactores de LFC de reactores de leito fluidizado de baixa velocidade (LFB) (adaptado de Grace et al., 1997).

Parâmetro	Reactores LFB	Reactores LFC
Movimentação do material particulado	As partículas passam bastante tempo (minutos ou horas) no corpo principal do reactor. Movimentam-se ocasionalmente para o ciclone ou tubo de saída de gases.	As partículas passam repetidamente pelo sistema de recirculação; o tempo de residência no corpo principal é de segundos para cada circuito.
Regime hidrodinâmico	Fluidização borbulhante ou turbulenta, com um interface superior distinto.	Fluidização rápida, apesar da parte inferior do reactor poder corresponder a condições de fluidização turbulenta ou mesmo borbulhante.
Velocidade superficial do gás	Habitualmente abaixo de 2 m/s	Habitualmente 3 a 16 m/s
Diâmetro médio das partículas	0,03 a 3 mm	Habitualmente 0,05 a 0,5 mm
Fluxo circulatório de sólidos	Baixo, habitualmente entre 0,1 e 5 kg/m ² s	Substancial, ex. 15 a 1000 kg/m ² s
Mistura do gás	Dispersão axial substancial. Comportamento bifásico complexo.	Algum fluxo descendente do gás perto das paredes resulta tipicamente numa mistura intermédia do gás.

A maior central do mundo utilizando a tecnologia de LFC situa-se em *Gardanne*, França, e encontra-se em funcionamento desde 1995. Tem uma potência instalada de 250 MWe e queima lenhite tipicamente rica em cinzas, extraída de uma mina próxima. Como exemplo ilustrativo das características operacionais das grandes centrais de combustão a funcionar segundo a tecnologia de LFC, é apresentado, na Figura 2.10, o diagrama de processo desta central.



- | | | |
|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| 1 – Silo de carvão | 8 – Precipitador electrostático | 14 – Arrefecimento de cinzas |
| 2 – Calcário | 9 – Chaminé | 15 – Cinzas de fundo |
| 3 – Ciclones (2) | 10 – Ar primário | 16 – Cinzas volantes |
| 4 – Reactor LFC | 11 – Ar secundário | 17 – Água de alimentação |
| 5 – Ciclones (2) | 12 – Permutador de calor | 18 – Vapor a média pressão |
| 6 – Área de transferência de calor | 13 – Ar | 19 – Vapor a alta pressão |
| 7 – Pré-aquecedor de ar | | |

Figura 2.9 – Diagrama de processo da central termoelétrica de Gardanne, França (250MWe)

Para a central termoelétrica de *Lagisza*, Polónia, existe um projecto, avaliado em €150 milhões, que tem por objectivo a construção de uma caldeira de LFC em regime supercrítico, com uma potência de 460 MWe, que será integrada na central, que tem actualmente uma potência instalada de 840 MWe. Esta é a maior unidade projectada de LFC do mundo, fazendo parte do programa polaco para a substituição de unidades de produção eléctrica desactualizadas por centrais modernas e de elevada eficiência.

No que se refere à utilização de biomassa enquanto combustível em sistemas de CLF, estima-se que a capacidade instalada e acumulada a nível mundial, em reactores LFC e LFB, se tenha cifrado, no ano de 2005, em cerca de 2100 MW_e e 1500 MW_e, respectivamente. Note-se que, enquanto a biomassa representa o combustível com maior representatividade nos sistemas de LFB, nos sistemas de LFC a biomassa respeita ao quinto combustível mais utilizado (atrás do carvão betuminoso, da lenhite, dos resíduos de carvão e do coque de petróleo (Koornneef *et al.*, 2007)).



Formação e emissão de poluentes atmosféricos durante a co-combustão

A formação de poluentes atmosféricos decorrente da queima de biomassa apresenta uma complexidade semelhante à resultante da queima de carvão. Do processo de co-combustão de biomassa com carvão decorre, no entanto, um conjunto de fenómenos, dependente das características do sistema de combustão e da especificidade dos combustíveis, que suscita particular entendimento, uma vez que, do mesmo, podem surgir sinergias relevantes, nomeadamente no quadro das emissões atmosféricas. Hupa (2005), revendo a investigação realizada no contexto da interacção entre combustíveis durante a co-combustão em sistemas de leito fluidizado, sustenta esta premissa, observando, para os resultados referentes às emissões atmosféricas, a inexistência de uma relação linear, em função das misturas de combustível utilizadas, para a generalidade dos poluentes em estudo.

A emissão de poluentes atmosféricos durante a combustão de carvão e biomassa respeita, essencialmente, a: poluentes resultantes de compostos inqueimados, cujos índices de emissão encontram-se fortemente dependentes do sistema de queima (equipamento e processo) e poluentes cuja formação e emissão depende, primordialmente, da quantidade dos respectivos elementos percursores presente no combustível utilizado. No presente capítulo abordam-se, de forma sucinta, alguns dos mecanismos de formação e redução de poluentes pertencentes ao primeiro grupo (MP, CO) e ao segundo grupo (SO₂, NO_x, PCDD/F). No contexto da observação de comportamentos sinérgicos entre biomassa e carvão (diminuição dos factores de emissão dos poluentes atmosféricos relativamente aos valores expectáveis), identifica-se ainda, no presente ponto, alguma da investigação realizada em diferentes sistemas de co-combustão.

3.1. Emissão de material particulado

Os efeitos da inalação de MP em suspensão dependem fundamentalmente das propriedades químicas e físicas das partículas. Enquanto a dimensão e a densidade influenciam determinantemente o grau de profundidade com que as mesmas penetram no sistema respiratório, nomeadamente a sua capacidade em alcançar os pulmões, a sua composição química determina a extensão dos impactes que estas terão nos tecidos destes órgãos. Actualmente, os maiores efeitos toxicológicos (asma, doenças cardiovasculares, etc.) encontram-se associados às fracções deste material com menores diâmetros, nomeadamente ao MP com um diâmetro inferior a $2,5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$). A nível técnico surgem, igualmente, questões relevantes, associadas à especificidade dos equipamentos necessários à remoção destas partículas e à eventual obtenção de perfis de temperaturas específicos, decorrentes da sua combustão ao longo do reactor, que influenciam os processos de transferência de calor e a eficiência da combustão.

A emissão de partículas durante um processo de combustão encontra-se, em parte, associada à emissão de compostos inqueimados. Como tal, pode ser resultado de uma temperatura de combustão insuficiente, de uma mistura ar / combustível deficiente ou de um tempo de residência do combustível, na zona de queima, demasiadamente curto. Para além da emissão destes compostos, a emissão da matéria mineral introduzida no sistema, por via do combustível, representa um contributo importante no total de MP emitido. A quantidade de cinzas, transportada por um efluente atmosférico, depende essencialmente do caudal de alimentação do combustível, do EA e da distribuição do ar de combustão.

Apesar dos menores teores em cinzas de grande parte dos combustíveis derivados de biomassa, relativamente ao carvão, à co-combustão tem-se associado o aumento das emissões de MP, embora para o facto ainda não se tenha encontrado uma explicação definitiva (Davidson, 1999). A produção de cinzas com menores diâmetros e com uma composição química inadequada à obtenção dos melhores índices de retenção em sistemas de tratamento, como os precipitadores electrostáticos, tem sido apontada por alguns autores como justificação para a tendência observada (Petersen e Hansen, 1995; Boylan, 1996).

O menor poder calorífico da biomassa exige, durante a sua mono-combustão, um caudal de combustível consideravelmente superior àquele que seria necessário

durante a co-combustão para manter um nível similar de libertação de energia. Este facto sustenta, segundo Chao *et al.* (2007), os maiores valores de PM_{10} e $PM_{2,1}$ observados em ensaios a 100 % biomassa (cerca de 500 $mgPM_{2,1}/kWh$), quando comparados aos verificados em ensaios a 30% biomassa (cerca de 400 $mgPM_{2,1}/kWh$), realizados num reator de combustível pulverizado à escala piloto.

Durante a co-combustão de FCO (20 %) e turfa (80 %) num sistema de LFB e na ausência de qualquer mecanismo de remoção de MP, Cummins *et al.* (2006) registaram valores de PM_{10} de 790 $mg/m^3(n)$. Com base na ordem de grandeza observada e na utilização de modelos de dispersão, os autores concluíram da obrigatoriedade da utilização de sistemas de ciclones ou de filtros de mangas neste sistema, de modo a fazer face aos limites legais.

Por outro lado, os menores teores em carbono, característicos da biomassa, pressupõem que o teor deste elemento na mistura combustível diminua à medida que se aumenta a respectiva percentagem de biomassa. A previsível diminuição dos teores em carbono inqueimado no efluente pode, desta forma, contribuir para a diminuição das respectivas emissões de MP. A utilização de uma quantidade de biomassa otimizada na mistura combustível, com o consequente reforço do papel da matéria volátil (MV), enquanto fonte de energia, em detrimento da combustão do resíduo carbonoso, pode desta forma conduzir a menores emissões de MP.

A relação entre o EA, a temperatura, o teor em inqueimados e as emissões de MP, durante a co-combustão de biomassa (casca de arroz e bambu) num reator de combustível pulverizado, foi estudada por Chao *et al.* (2007). Fazendo variar o EA de 10 a 30 % os autores observaram decréscimos nas emissões de PM_{10} e $PM_{2,1}$ entre 5 e 15 % para os dois tipos de biomassa em misturas com carvão em diferentes percentagens. A diminuição da fracção de carbono inqueimado, por via da alteração deste parâmetro operacional, foi apontada pelos autores como fundamento para a tendência observada.

A partição de ar, enquanto mecanismo capaz de promover uma melhor eficiência do processo de combustão e a diminuição do teor de inqueimados, poderá ainda contribuir para menores emissões de MP. A redução do volume de ar de combustão introduzido numa primeira fase conduz a que o gás efluente seja escoado a uma menor velocidade superficial, transportando desta forma menores quantidades de MP ao longo do leito (Werther *et al.*, 2000).

Yoshihiko *et al.* (2004) estudaram a transformação da matéria mineral e a emissão de MP durante a co-combustão de carvão com LRU numa fornalha “*drop-tube*”, à escala laboratorial. Os ensaios realizados respeitaram a misturas carvão/lamas na proporção 1:1, a uma temperatura de 1200 °C e numa atmosfera de 10 % O₂. Através dos resultados obtidos, os autores observaram a influência da distribuição das matérias minerais, ao longo da matriz de carbono dos combustíveis em causa, nas emissões de MP:

- Em ensaios com carvão e biomassa ricos em matéria mineral intimamente inserida na matriz de carbono, os autores observaram baixos índices de interacção entre os combustíveis, o que estará associado ao facto de a sua combustão na fornalha ocorrer de forma separada.
- Em ensaios com combustíveis ricos em matéria mineral não associada à matriz de carbono, os autores observaram, para esta fracção, reacções que conduziram à formação de aglomerados. Este facto terá estado na origem do aumento da granulometria das cinzas volantes e da diminuição da quantidade total de MP emitido observados.
- Em ensaios com carvão rico em minerais não associados à matriz de carbono e biomassa rica em minerais embebidos nesta estrutura, os autores observaram maiores índices de formação de finos e o consequente aumento das emissões de MP.

Às partículas provenientes de biomassa encontram-se, habitualmente, associadas propriedades que geram dificuldades no processo de fluidização (Cui e Grace, 2007). Genericamente, associam-se a partículas com maiores densidades de “núcleo” melhores índices de fluidização. A relevância deste facto e das características das partículas resultantes do combustível utilizado nas respectivas emissões de MP num sistema CLF encontra-se, no entanto, pouco documentada.

Do comportamento de diversos tipos de combustível, no que se refere aos processos de fragmentação primária e secundária e aos efeitos do atrito, avaliado à escala laboratorial, conclui-se que, ao processamento, em sistemas de queima, de combustíveis com elevados conteúdos em MV, correspondem fenómenos de fragmentação de maior intensidade, decorrentes da maior fragilidade do resíduo carbonoso observada após o período de desvolatilização (Scala e Chirone, 2004). Neste tipo de combustíveis, nos quais se integram a generalidade dos combustíveis sólidos derivados de biomassa, grande parte da conversão do

carbono fixo resulta da queima dos materiais finos resultantes, na região do reactor localizada a jusante da zona de chama, observando-se, ainda, a exaustão de uma fracção não negligenciável deste material. Este fenómeno tem como consequência a diminuição da granulometria do MP à saída do sistema de exaustão.

A relação entre o teor de humidade dos combustíveis e a emissão de MP foi ainda estudada por Chao *et al.* (2007). Com a diminuição da temperatura no reactor, associada à introdução de misturas combustível com maiores teores de água e o consequente aumento da fracção de material inqueimado, os autores observaram acréscimos nas emissões de PM_{10} e $PM_{2,1}$, que variaram entre 5 e 15 %.

No que se refere à distribuição granulométrica do MP, os mesmos autores observaram uma deslocação do pico de distribuição para maiores diâmetros, à medida que aumentavam a quantidade de biomassa adicionada ao processo de co-combustão. Contrariando esta tendência e traduzindo um relevante efeito sinérgico entre o carvão e a biomassa, nos ensaios de mono-combustão de biomassa, conduzidos por Chao *et al.* (2007), observam-se menores diâmetros que nos restantes ensaios realizados. Os resultados obtidos pelos autores em ensaios com casca de arroz, a 30 % de EA, são apresentados na Figura 3.1.

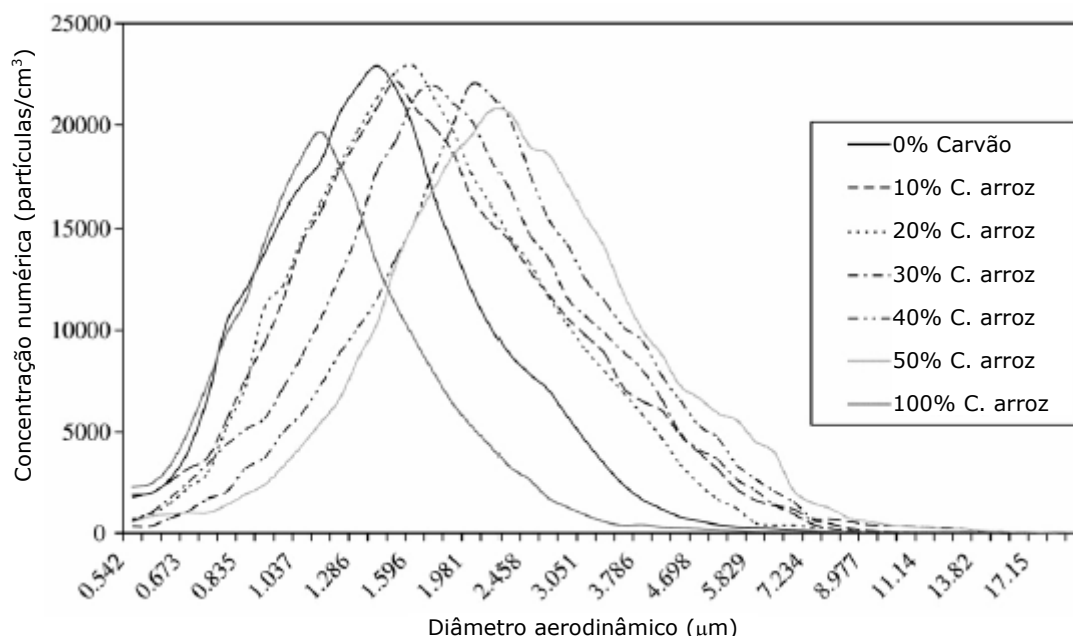


Figura 3.1 – Concentração numérica de MP durante a combustão e co-combustão de casca de arroz a 30 % EA (Chao *et al.*, 2007).

Chao *et al.* (2007) investigaram, ainda, a emissão de partículas ultra-finas (0,02-1 μm) em diferentes condições de mistura combustível, tendo concluído que a combustão de biomassa conduz a maiores produções deste material,

comparativamente à combustão de carvão. A este facto os autores associaram a presença de maiores quantidades de Cl, Na, K, Mg e Ca no sistema e a maior concentração de aerossóis condensados, resultantes dos produtos da combustão da biomassa. A presença de elevadas percentagens de partículas com um diâmetro inferior a 1 μm , no total de MP emitido, é apontado por Nussbaumer (2002) como um fenómeno característico da combustão de biomassa. Para sistemas de CLF o autor associa a estas partículas uma composição típica, dominada pela presença de elementos como K, Cl, S, Na e Ca. Para partículas de maiores diâmetros Nussbaumer (2002) aponta Ca, Si, K, S, Na, Al, P e Fe como elementos dominantes. Note-se que, em condições de queima que conduzam a baixos teores de inqueimados, a emissão de MP encontra-se quase exclusivamente dependente dos componentes das cinzas do combustível e que, genericamente, formação de aerossóis encontra-se associada à presença de elementos como K, Cl, S, Ca, Na, Si, P, Fe e Al no combustível.

3.2. Emissão de SO_2

O SO_2 emitido durante um processo de combustão tem como origem o enxofre presente nas estruturas orgânicas e inorgânicas dos combustíveis utilizados. Durante a fase de desvolatilização o enxofre é predominantemente libertado sob a forma de H_2S , embora possa ocorrer sob a forma de COS e CS_2 , sendo posteriormente oxidado em SO_2 e SO_3 na presença do ar de combustão (Tarelho *et al.*, 2005a).

As emissões de óxidos de enxofre tendem a diminuir na co-combustão de biomassa com carvão, devido aos menores teores de enxofre encontrados na generalidade dos combustíveis derivados de biomassa (Baxter e Koppejan, 2004; Tillman, 2000; Spielthoff e Hein, 1998; Knoef e Stassen, 1995; Armesto *et al.*, 2003). Uma excepção a este princípio refere-se ao caso particular das LRU, uma vez que nesta forma de biomassa observam-se teores em S comparáveis aos do carvão, e se assume que a generalidade deste elemento é libertado sob forma de SO_2 durante sua combustão. (Werther e Ogada, 1999; Spielthoff e Hein, 1998).

A retenção de enxofre na fase sólida durante a co-combustão de biomassa, devido à interacção com compostos alcalinos provenientes deste tipo de combustível, é outro factor, frequentemente referido na bibliografia, com influência na diminuição das taxas de emissão de SO_2 . Armesto *et al.* (2003), durante a co-combustão de carvão e resíduos da produção de azeite em leito fluidizado, observaram uma diminuição das taxas de conversão de S em SO_2 com

o aumento da percentagem de bagaço de azeitona nas misturas combustível, tendo atribuído este facto aos elevados teores de potássio, cálcio e fósforo presentes neste material. Já Hupa (2005), sumariando os resultados obtidos por Leckner e Karlsson (1993) durante a co-combustão de carvão e madeira num sistema LFC, observa, para as emissões desta espécie, um comportamento linearmente dependente da relação de mistura entre os combustíveis, assumindo desta forma como negligenciável a captura de SO₂ pelos compostos alcalinos provenientes da biomassa.

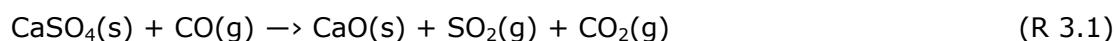
A emissão de SO₂ durante a co-combustão está directamente ligada ao teor de Ca das cinzas, uma vez que este elemento funciona como adsorvente de SO₂ através de reacções envolvendo a calcinação do CaCO₃ a CaO e a sua posterior sulfatação a CaSO₄ (Fryda *et al.*, 2007; Gulyurtlu *et al.*, 2005), e à temperatura de operação (a temperatura óptima de retenção do enxofre pelo cálcio é de, aproximadamente, 830 °C). Os resíduos de biomassa, nomeadamente os de origem animal, possuem teores em cálcio significativos pelo que serão expectáveis menores emissões de SO₂ quando se utilizam maiores teores destes materiais no combustível, durante a co-combustão (Abelha, 2005). Gulyurtlu *et al.* (2005) observaram, em ensaios de co-combustão de FCO com carvão num sistema LFB, os resultados apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Emissões de enxofre em ensaios de co-combustão de FCO e carvão (Gulyurtlu et al., 2005)

Parâmetro	Composição do Combustível			
	100% FCO	50% FCO	20% FCO	100% Carvão
SO ₂ (mg/m ³ (n), 11% O ₂)	14	321	502	713
%S convertido em SO ₂	2	28	39	50

Embora considerando expectável o decréscimo das emissões de SO₂, à medida que se caminha da mono-combustão de carvão para a mono-combustão de biomassa, uma vez que o teores de enxofre no carvão são superiores aos presentes na farinha de carne, os autores consideraram que as percentagens de enxofre convertido em SO₂ durante os processos de combustão indiciavam a influência de outro fenómeno, tendo concluído que o Ca presente na farinha de carne em grandes quantidades, proveniente da estrutura óssea das carcaças processadas, funcionou como retentor do SO₂ através das reacções supracitadas. No mesmo contexto, os autores assumiram que os baixos teores de retenção de enxofre, na mono-combustão de carvão, deveram-se ao facto de o carvão ter uma baixa percentagem de Ca (0,16 % (m/m), base seca) e não ter sido adicionado qualquer outro adsorvente ao sistema.

A ocorrência observada por Gulyurtlu *et al.* (2005) é, no entanto, contrariada pelos resultados obtidos por Fryda *et al.* (2007). Durante a co-combustão de FCO num sistema de CLF, os autores não observaram qualquer efeito de dessulfurização digno de registo, embora a biomassa em causa apresentasse cinzas com elevados teores de Ca – a percentagem de conversão de S em SO₂ foi de 70-80 % nos ensaios de mono-combustão de carvão enquanto para misturas de 20 % FCO atingiram-se valores de 90 % para o mesmo parâmetro. Segundo os autores, esta situação é justificável pelo facto do Ca encontrar-se nos fragmentos de osso sob a forma de hidroxiapatite ((Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), considerado pelos mesmos um composto estável que, sob as condições dos sistemas de CLF, não produz CaO. A este pressuposto acresce ainda a acumulação destes fragmentos na parte inferior do leito, devido às suas dimensões (~1mm), onde prevalecem condições redutoras. É ainda relevante o facto de, sob estas condições, o CO (presente segundo os mesmos autores em quantidades crescentes com a adição de FCO ao sistema) poder dissociar o CaSO₄ formado, segundo a seguinte reacção:



A disponibilidade dos compostos de Ca para actuarem em reacções com influência na emissão de poluentes atmosféricos poderá encontrar-se ainda dependente das interacções deste elemento com o material do leito. A influência que a quantidade de sílica presente no material do leito pode ter na distribuição de elementos inorgânicos, num LFB à escala piloto, foi estudada por Fernandez e Escalada (2007) através de ensaios de combustão de biomassa proveniente de árvores do género *Populus*. Como conclusões mais significativas, os autores apontaram o facto de alterações na quantidade de sílica introduzida no sistema como material do leito (de 150 kg para 200 kg), induzirem acréscimos significativos (duas ou mais vezes o valor inicial) nos índices de retenção de elementos inorgânicos no leito. Para o caso do Ca Fernandez e Escalada (2007) apontam valores superiores a 40 % da quantidade presente nas cinzas da biomassa em estudo, identificando, ainda, para o Cl, S e elementos vestigiais como o zinco e o cobre, baixos índices de retenção, a que associam a elevada volatilidade destes elementos.

A influência da temperatura do leito de um sistema de CLF nos mecanismos de retenção de enxofre é referida por Xie *et al.* (1999a), observando com o aumento de temperatura, durante ensaios de combustão de carvão, menores índices de retenção de SO₂ nas cinzas do leito, em contraponto com os maiores valores encontrados nas cinzas volantes. Tarelho *et al.* (2005a), estudando a influência

dos parâmetros operacionais na remoção de SO₂ pelo carbonato de cálcio, durante a combustão de carvão num sistema LFB atmosférico, observaram um valor máximo de eficiência deste processo a uma temperatura do leito de 825 °C. Laursen e Grace (2002) referem a mesma temperatura como condição óptima e verificam, paralelamente, a ocorrência de melhores índices de retenção de enxofre com a diminuição da granulometria dos materiais contendo carbonato de cálcio, adicionados ao sistema de queima (90–150 µm, 212–300 µm, 425–595 µm, 850 µm–1.0 mm). Tarelho *et al.* (2005a) constataram, ainda, decréscimos significativos neste parâmetro em condições de temperatura elevada e de introdução de ar secundário a maiores alturas do reactor, tendo associado esta tendência à ocorrência de condições redutoras que promovem a ocorrência da reacção “R 3.1” na primeira etapa de fornecimento de ar (genericamente, a aumentos de EA encontram-se associados maiores índices de remoção de SO₂).

Note-se que a retenção do enxofre, na fase sólida, traz benefícios ao nível das emissões mas acarreta consequências ao nível das cinzas produzidas, uma vez que a presença de sulfatos solúveis nestes resíduos torna-os menos inertes.

A introdução de cloro no processo de queima, em quantidades significativas, poderá ainda ter efeitos repercutivos nas emissões de SO₂. Os efeitos da interacção entre as emissões de SO₂ e HCl em sistemas de CLF foram estudados por Xie *et al.* (1999a). Adicionando PVC a três carvões em diferentes percentagens de mistura (0,5 %, 1,0 % e 3,3 %) e mantendo a razão Ca/S constante (3:1), os autores observaram, durante os respectivos ensaios de co-combustão num sistema de LFB, que a presença de maiores teores de cloro no sistema conduzia a significativos decréscimos da concentração de SO₂ nos gases de exaustão e, paralelamente, a aumentos da concentração de cloro e enxofre nas cinzas do leito e cinzas volantes. O mecanismo de interacção entre o SO₂ e o HCL, em condições oxidantes é baseado, segundo Xie *et al.* (1999b), nas seguintes reacções:



É ainda relevante o facto de o SO₃ produzido ser mais facilmente absorvido pelos compostos adsorventes de enxofre (como o carbonato de cálcio), eventualmente presentes no sistema (CaO + SO₃ → CaSO₄).

3.3. Emissão de óxidos de azoto

Como óxidos de azoto (NO_x), considera-se a soma do NO e do NO_2 formados durante a combustão. Note-se que, enquanto na câmara de combustão o NO respeita à espécie dominante, a jusante, no sistema de exaustão de gases e a temperaturas inferiores, a oxidação do mesmo em NO_2 altera consideravelmente as proporções das duas espécies em causa. As rotas de formação de NO_x resumem-se a três vias essenciais (Werther e Ogada, 1999):

- Formação de NO_x - térmico, através da oxidação do azoto molecular com oxigénio do ar de combustão, a temperaturas elevadas (1300°C).
- Formação de NO_x - combustível, a partir do azoto presente nos combustíveis utilizados.
- Formação de NO_x - imediato, através da reacção do azoto atmosférico com radicais de hidrocarbonetos e da consequente formação de compostos azotados intermediários (tipo HCN), posteriormente oxidados em NO.

As emissões de óxidos de azoto encontram-se, assim, dependentes do combustível utilizado, das condições de queima e de questões operacionais, podendo aumentar, diminuir ou manter-se em níveis estáveis à medida que se aumenta a percentagem ou se altera o tipo de biomassa utilizado no sistema de co-combustão.

Note-se que o mecanismo de formação de NO térmico em sistemas de combustão, resultante da combinação de N_2 e O_2 presentes no ar (mecanismo de Zeldovich), ocorre na zona de oxidação da chama, a temperaturas acima dos 1300°C (Gomes, 2001), pelo que, neste contexto, sistemas que operem a temperaturas abaixo das quais o azoto e o oxigénio do ar de combustão reajam (ex., sistemas de leito fluidizado) poderão constituir uma mais valia (Abelha, 2005). Este facto é suportado por vários autores, que assumem a conversão de N-combustível como a principal fonte de NO_x , ou única significativa, em processos de CLF (Armesto *et al.*, 2003; Koornneef *et al.*, 2007; Werther e Ogada, 1999; Olofsson *et al.*, 2002).

A baixa temperatura de combustão, característica dos sistemas de CLF, promove, por outro lado, e comparativamente a outros sistemas, maiores taxas de formação de N_2O (Olofsson *et al.*, 2002). Note-se que, embora as seguintes reacções possam ocorrer a temperaturas superiores às utilizadas em sistemas de

CLF (acima dos 980 °C), o N₂O formado nestas condições será rapidamente decomposto (Hulgaard *et al.*, 1991).



Durante as fases de desvolatilização e pirólise, o N-combustível, ligado aos compostos orgânicos, é fraccionado em azoto associado ao resíduo carbonoso e azoto volátil, libertado sob a forma de HCN (assumido como principal fonte de azoto no contexto dos produtos resultantes da fase de pirólise por Armesto *et al.*, 2003) ou NH₃, os quais, a altas temperaturas, reagem originando NO_x ou N₂O. A distribuição do azoto combustível nestas fracções é proporcional aos teores de MV do combustível considerado (Abelha, 2005; Fryda *et al.*, 2007).

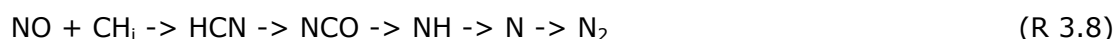
Em diversos estudos experimentais, foram verificadas maiores razões NH₃/HCN, na combustão de biomassa, comparativamente com a combustão de carvão (Baxter e Koppejan, 2004). Spielthoff e Hein (1998) observaram que, na fase gasosa, o N-combustível volátil proveniente da biomassa (*Miscanthus*, palha e madeira) respeita predominantemente a NH₃, em contraste com o observado no caso do carvão betuminoso, em que o N-combustível desvolatilizado assume, preferencialmente, a forma de HCN.

Note-se que, dependendo das condições prevalecentes, o NH₃ poderá constituir uma fonte ou um agente de redução do NO, na medida em que poderá ser decomposto em radicais NH₂ e NH, que posteriormente poderão ser oxidados pelo O₂ para formar NO ou, alternativamente, reagir com o NO e radicais OH disponíveis para formar N₂ (Johnson, 1994). O mecanismo de redução de NO através de NH₃, na fase gasosa, para produzir N₂ e água, ocorre segundo as seguintes reacções (Olofsson *et al.*, 2002):



Fryda *et al.* (2007), utilizando FCO como combustível secundário num sistema de CLF, observaram que o aumento dos teores em N-combustível, associado à adição de maiores quantidades de FCO ao sistema de co-combustão, repercutia-se de forma pouca significativa nas respectivas emissões de óxidos de azoto, tendo associado este fenómeno à sua redução pelos compostos libertados na fase de desvolatilização deste combustível. Armesto *et al.* (2003), durante a co-

combustão, em leito fluidizado, de carvão e resíduos da produção de azeite, explicaram com a mesma argumentação a diminuição das emissões de NO_x com a adição de maiores quantidades de biomassa ao sistema, nomeadamente no facto de a rápida libertação de maiores teores de MV originar a presença de níveis elevados de hidrocarbonetos radicais, capazes de promover uma redução das concentrações de NO_x . A redução destes compostos por reacção com hidrocarbonetos (CH , CH_2) ocorre genericamente da seguinte forma (Harding e Adams, 2000):



Por outro lado, as elevadas percentagens de MV, características da biomassa, poderão levar a que uma parte significativa do N-combustível presente na biomassa seja libertado sob a forma de NH_3 , na coluna livre, durante a fase de desvolatilização (Abelha, 2005), devido à decomposição térmica do material orgânico. Nesta zona do reactor, o NH_3 poderá reagir com o NO produzido, reduzindo-o a N_2 segundo o mecanismo referido anteriormente (reacções "R 3.6" e "R 3.7") e, conseqüentemente, diminuindo as suas taxas de emissão. Infere-se, no entanto, que a ocorrência deste fenómeno seja fortemente dependente das condições operatórias, uma vez que vários autores apontam no sentido de não se verificarem decréscimos significativos de emissões de NO_x durante a co-combustão de carvão e de biomassa (Boylan, 1996).

Note-se que, embora a rápida libertação de voláteis, típica do processo de combustão de biomassa, e o conseqüente aumento de temperatura acima do leito, possa favorecer a formação de NO_x (Sami *et al.*, 2001), o maior teor de humidade característico da biomassa, comparativamente ao carvão, provoca, por outro lado, uma redução do pico de temperatura da co-combustão, reduzindo assim a emissão destes compostos (Baxter e Koppejan, 2004). Armesto *et al.* (2003), durante a co-combustão de carvão e resíduos da produção de azeite em leito fluidizado, apontaram este facto como hipótese secundária para fundamentar a diminuição das emissões de NO_x com a adição de maiores quantidades de bagaço de azeitona ao sistema de queima.

A partição de ar e a injeção de NH_3 são ainda consideradas, por vários autores, como técnicas válidas e com um potencial efectivo na redução da formação de NO_x . Abelha *et al.* (2003), durante a queima de resíduos de aviário e turfa (isoladamente ou numa mistura de 50 %, em peso), num sistema de LFB atmosférico, observaram, com a introdução de partição de ar na coluna livre,

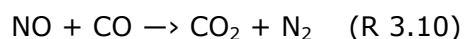
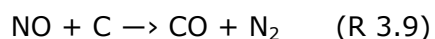
para além de uma maior eficiência da combustão, uma efectiva diminuição dos níveis de emissão de NO_x (a conversão de N-combustível decresceu em 7-10 %). Tarelho *et al.* (2006b) verificaram a mesma tendência durante a combustão de carvão num sistema semelhante, observando decréscimos das emissões de NO com a diminuição do EA e a utilização de partição de ar. Varol e Atimtay (2006), com base em resultados obtidos durante a co-combustão de bagaço de azeitona e carvão num reactor LFB, concluem que o fornecimento de parte do ar de combustão a determinada altura do reactor, em detrimento do seu fornecimento ser feito unicamente através da área inferior do mesmo, tem um efeito de redução das emissões de NO_x , especialmente em combustíveis com maiores teores de MV. A alteração dos perfis de temperatura e de distribuição das concentrações de CO ao longo do reactor poderão estar na base da tendência observada.

A utilização de aditivos químicos, com características específicas e que reajam com NO_x para produzir N_2 e água, poderá ser outra via para a redução de NO_x e N_2O . A inviabilidade de se proceder à minimização das emissões de NO_x e N_2O simultaneamente, por recurso à alteração de parâmetros operacionais (pressão e temperatura) ou à utilização de aditivos, foi, no entanto, observada por Olofsson *et al.* (2002). Estudando o comportamento destes poluentes durante a combustão, num sistema de CLF, de 4 tipos de biomassa, numa gama de temperaturas entre 670 °C e 900 °C, a dois níveis de pressão, utilizando 3 aditivos distintos destinados a reduzir a formação de NO_x , e diferentes materiais de leito, os autores identificaram ainda, como factor de primeira importância para as emissões, tanto de NO como de N_2O , o tipo de combustível, seguido da composição do leito e do aditivo redutor de NO_x .

No contexto das emissões de NO_x importa ainda considerar a influência da presença de resíduo carbonoso, na medida em que a superfície catalítica providenciada por este agente desempenha um papel de relevo na redução do NO. De facto, estima-se que cerca de 50 % do NO formado durante a fase inicial da combustão de carvão betuminoso seja reduzido através da reacção do NO com CO catalisado pelas partículas do resíduo carbono (Johnson, 1994). No caso particular de biomassa com baixos teores em carbono fixo (menores teores de C no leito) é, no entanto e quando comparável ao caso do carvão, expectável uma diminuição da influência do resíduo carbonoso nos mecanismos de formação e redução de NO.

Em sistemas de CLF, verifica-se que a composição das cinzas e a concentração de cinzas volantes na coluna livre desempenham um papel de relevo na química de

formação / destruição de NO e N₂O, na medida em que se assume que compostos como CaO, MgO e, especialmente, Fe₂O₃, presentes no resíduo carbonoso e cinzas associadas, formam um leito “activo” que pode favorecer a catalisação de NO_x e N₂O em N₂ (Fryda *et al.*, 2007; Johnson, 1994; Svoboda e Pohorely, 2004). Fryda *et al.* (2007) constataram este fenómeno ao observarem uma diminuição da taxa de conversão de azoto em NO_x com o aumento da quantidade de resíduo carbonoso, por via da diminuição de valores de EA, em ensaios de co-combustão de carvão e FCO num sistema de CLF. Os maiores teores em resíduo carbonoso produzidos durante a combustão de carvão, comparativamente aos resultantes da queima de madeira, são, de igual forma, utilizados por Hupa (2005) para sustentar a redução do teor de NO_x ao longo do reactor (LFC), utilizado em ensaios de co-combustão e mono-combustão destes combustíveis (não observável para a biomassa em causa). Note-se, no entanto, que a maiores temperaturas no leito corresponderá uma maior redução das concentrações de resíduo carbonoso e de CO na câmara de combustão e, conseqüentemente, um decréscimo da redução heterogénea de NO na superfície do resíduo carbonoso (Armesto *et al.*, 2003), segundo as seguintes reacções:



A maiores temperaturas estarão, por outro lado, associadas menores taxas de conversão de N-combustível em N₂O e a destruição térmica deste composto.

Werther e Ogada (1999), compilando os resultados obtidos por diversos autores, observaram menores taxas de conversão de N-combustível, em NO_x e N₂O, durante a combustão de LRU que a as verificadas para a generalidade dos carvões. Esta ocorrência, representada graficamente na Figura 3.2, ilustra, segundo os autores, a influência dos teores em MV, CaO e Fe₂O₃ na formação e redução destes compostos.

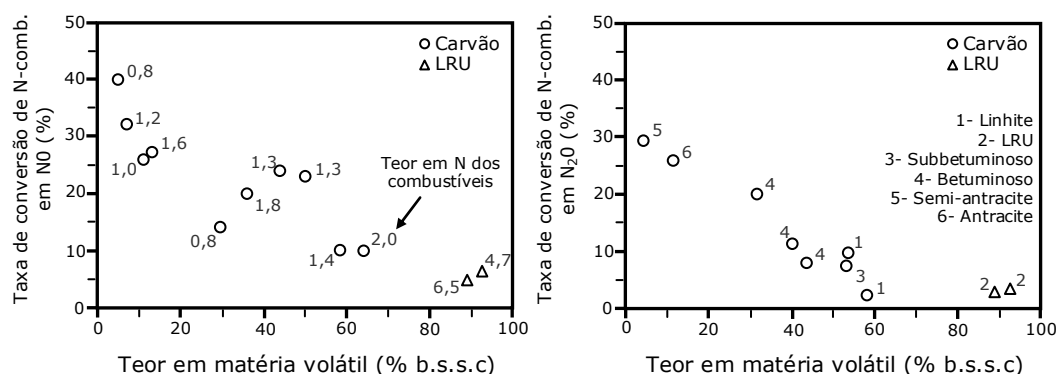


Figura 3.2 – Taxas de conversão de N combustível em NO e NO₂ (Werther e Ogada, 1999)

Shimizu *et al.* (2006) estudaram as emissões de NO_x e N_2O durante a co-combustão de LRU secas e carvão num sistema LFB. Os autores observaram que, após a queima de uma quantidade inicial de LRU, a combustão de carvão conduzia a maiores emissões de NO_x . Tomando como referência os resultados obtidos por Shimizu *et al.* (1994) e Hiram *et al.* (1993), que apontam no sentido de as emissões de NO_x durante a combustão de carvão em sistemas de CLF, aumentarem com a introdução de sólidos contendo óxidos de ferro (promovem a conversão de HCN e NH_3 em NO_x), os autores indicam a acumulação das cinzas das LRU (ricas em Fe_2O_3) como factor responsável pelos acréscimos observados.

Em ensaios de co-combustão (carvão com casca de arroz e carvão com estilha de madeira) Shen *et al.* (2003) observaram, com o aumento da fracção de biomassa na mistura combustível, reduções na emissão N_2O e NO_x , comparativamente à mono-combustão de carvão. Os maiores índices de libertação de voláteis, associados aos combustíveis derivados de biomassa, e o facto de estes consumirem grande parte do oxigénio da zona inferior do leito, restringindo desta forma a formação de N_2O e NO_x nesta área, foram apontados como possível explicação para a tendência observada. A redução do N_2O e NO_x pelos radicais, resultantes da decomposição dos gases da pirólise da biomassa, ocorre segundo as seguintes reacções:



Os autores atribuíram ainda à rápida desvolatilização característica da biomassa e consequente formação de um resíduo carbonoso com maior porosidade e reactividade mais elevada, quando comparado com o resultante da queima do carvão, um contributo válido para os maiores índices de decomposição de N_2O e NO_x observados nos ensaios de co-combustão.

O grau de influência da morfologia do resíduo carbonoso na redução das emissões de NO e N_2O foi observado por Valentim *et al.* (2006). Estudando a combustão de carvões betuminosos num sistema de CLF, os autores associaram os menores índices de emissão de NO e N_2O à presença de resíduo carbonoso com maior porosidade e, consequentemente, maior área superficial disponível para admitir a ocorrência das reacções supracitadas.

Na análise às emissões de NO_x em sistemas de CLF importa ainda considerar os efeitos associados à adição de carbonato de cálcio. Shen *et al.* (2003), em ensaios de combustão de carvão numa gama de temperaturas entre 850 e 940°C, obtendo resultados similares aos de outros autores, observaram que a adição deste composto repercutia-se numa redução das emissões de N_2O e, paralelamente, num aumento das emissões de NO (o carbonato de cálcio pode reagir com HCN e NH_3 para formar NO). Note-se, no entanto, que a generalidade dos mecanismos através dos quais se formam e reduzem os óxidos de azotos incluem reacções catalíticas (Olofsson *et al.*, 2002). Enquanto a formação de NO_x devido à oxidação de compostos azotados possa ser favorecida pela presença de CaO, que funciona como catalisador sob condições oxidantes, a redução de NO por via da sua reacção com CO é acelerada de forma catalítica pelo mesmo composto, na presença de resíduo carbonoso e cinzas. A decomposição do N_2O é, por outro lado, favorecida pela presença de CaO. A adição de carbonato de cálcio num sistema de CLF – assumindo a sua calcinação em CaO – poderá, desta forma, e dependendo das características do processo de queima, influenciar os níveis de emissão de NO_x e N_2O de modos distintos. Tarelho L. *et al.* (2006b), durante a combustão de carvão num sistema LFB atmosférico, confirmam este pressuposto observando que o efeito da adição de carbonato de cálcio nas emissões de NO e N_2O depende essencialmente da estequiometria da primeira zona de fornecimento de ar.

A importância relativa das várias reacções de redução e formação é assim determinante para o saldo final das emissões de NO_x . Abelha (2005) resume estes mecanismos através de um esquema simplificado, apresentado na Figura 3.3.

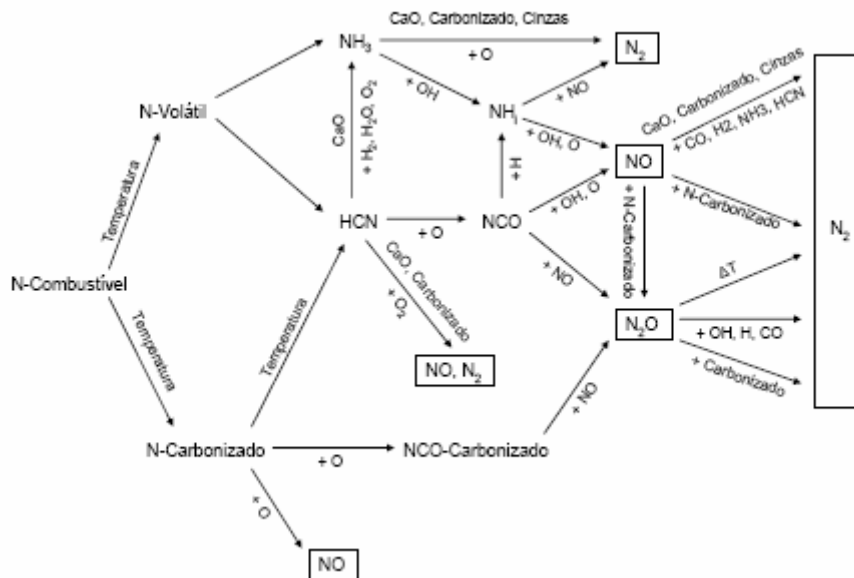


Figura 3.3 – Mecanismo simplificado de formação/destruição de óxidos de azoto a partir de N-combustível (Abelha, 2005)

3.4. Emissão de CO e COV

À semelhança da emissão de MP e da emissão de outros poluentes, a variação dos níveis de carbono inqueimado num processo de combustão, traduzível nas respectivas emissões de CO e compostos orgânicos voláteis (COV), encontra-se fortemente dependente dos parâmetros operacionais (tempo de residência do combustível a temperaturas elevadas, granulometria dos combustíveis utilizados, distribuição de ar no reator, etc.). A velocidade de fluidização em sistemas de CLF constitui um parâmetro ilustrativo da particular relevância destas variáveis nas respectivas emissões de CO e COV (a maiores velocidades de fluidização estão associados menores tempos de residência do combustível na câmara de combustão).

Gulyurtlu *et al.* (2004) demonstraram, durante a queima de misturas de dois tipos de carvão e vários resíduos numa instalação de LFB à escala piloto, que os parâmetros com maior relevância na formação de COV respeitam à temperatura, aos níveis de EA e às condições de mistura ar / combustível. Os mesmos autores referem, ainda, a importância da combustão de voláteis na coluna livre, favorecida pela introdução de ar secundário nesta área e pela utilização de combustíveis com maiores teores de MV (biomassa), enquanto mecanismo válido para a redução dos COV, primordialmente originários do carvão.

No que se refere à relação entre os teores em inqueimados e a granulometria dos combustíveis utilizados, Spielthoff e Hein (1998) identificaram, durante a co-combustão de biomassa com carvão, a ocorrência de efeitos sinérgicos, uma vez que a mesma exigia, para a manutenção dos mesmos níveis de emissão de CO, um processo de moagem da biomassa menos intensivo que o exigido em processos de co-combustão de biomassa com gás natural e/ou à mono-combustão de biomassa. Chao *et al.* (2007), durante a co-combustão de biomassa e carvão numa fornalha de combustível pulverizado observaram, de igual forma, que a utilização de biomassa em maiores diâmetros não influenciava, de forma significativa, o rendimento do processo de combustão.

Por outro lado, a utilização de ar secundário é apontada por vários autores como factor preponderante para o controlo das emissões deste poluente. Abelha *et al.* (2003), registando os resultados apresentados na Tabela 3.2, durante a queima de resíduos de aviário e turfa, num sistema de LFB atmosférico, observaram decréscimos significativos nas emissões de CO e COV aquando da introdução faseada de ar na coluna livre. Os mesmos autores, observando que os efeitos deste parâmetro deixam de ser significativos acima de um nível de EA de 25 %, referem, ainda, a importância dos índices de mistura enquanto factor preponderante nas emissões de CO.

Tabela 3.2 - Variação dos níveis de emissão de CO e COV em função dos parâmetros operacionais, durante a combustão de "camas de galinha" num sistema de LFB (adaptado de Abelha et al. 2003).

Condições Operacionais	Concentração de CO (ppm, 11%O ₂)	Concentração de COV (ppm, 11%O ₂)
Sem ar secundário	1500 – 6000	40 – 65
Ar secundário / ar de fluidização = 0,4 Um nível de partição ar secundário Fracas condições de mistura	360 – 540	20 – 35
Ar secundário / ar de fluidização = 0,4 Dois níveis de partição de ar secundário Boas condições de mistura	50 – 120	5 – 12

Durante a co-combustão de bagaço de azeitona e carvão num reactor LFB, Varol e Atimtay (2006) observaram um decréscimo significativo nas emissões de CO com a introdução de ar secundário no sistema. De igual forma, Kaynak *et al.* (2005), comparando as emissões de CO durante a combustão de biomassa (caroço de pêssago) e carvão num sistema de LFB, identificaram, para o primeiro combustível a necessidade de se proceder à adição de ar secundário, de modo a

favorecer o processo de combustão da MV na coluna livre e reduzir os níveis de emissão de CO aos observados durante a queima de carvão.

Kuprianov *et al.* (2005), em ensaios de combustão de bagaço de cana de açúcar num sistema de CLF com leito cónico, observaram, determinando os perfis axiais da concentração de NO_x e CO ao longo do leito, a ocorrência de valores máximos destes poluentes em determinadas alturas do reactor, que separavam regiões predominantemente formadoras e redutoras destes poluentes. Os autores observaram que, embora a altura de reactor a que se verificavam os maiores teores de NO_x fosse independente do EA utilizado e da altura do leito, a concentração máxima dependia fortemente das variáveis operacionais. Para o caso do CO, os autores observaram que o valor máximo de concentração deste poluente era fortemente influenciado pela carga de combustível utilizada e pelos índices de EA, diminuindo significativamente entre os 17 % e os 50 % de EA. De igual forma, os autores verificaram que a altura do reactor a que ocorrem as maiores concentrações de CO encontra-se correlacionada com os níveis de EA (este ponto variou dos 0,95 m para os 1,3 m quando se alterou o EA de 17,5 % para 118,8 %).

Durante a realização de ensaios de co-combustão de bagaço de azeitona e lenhite num sistema LFC, Atimtay e Topal (2004) observaram, para níveis de EA abaixo de 40-50 %, um acréscimo significativo da formação de CO e da presença de hidrocarbonetos inqueimados, com consequente diminuição da eficiência da combustão. Para os mesmos níveis de EA e temperatura, os mesmos autores constataram que a mono-combustão de carvão conduziu a menores emissões destes poluentes, quando comparada à queima de misturas dos dois combustíveis, identificando, para este último caso, a necessidade de se proceder à adição de ar secundário na coluna livre.

Devido a condições de mistura ineficiente, combustíveis com elevados teores de MV originam, frequentemente, elevadas concentrações de inqueimados na coluna livre (Leckner *et al.*, 2004). Fryda *et al.* (2007) verificaram que a utilização de FCO como combustível secundário, num sistema de CLF à escala laboratorial, conduzia a um aumento considerável das emissões de CO na totalidade das misturas FCO/carvão testadas. Os autores associaram esta evidência à elevada volatilidade deste combustível e ao correspondente incremento da concentração de hidrocarbonetos no meio, uma vez que este facto conduz à diminuição da taxa de oxidação do CO pelos radicais livres HO e HO₂ (estes reagem preferencialmente com os hidrocarbonetos). Qualquer mecanismo que promova,

directa ou indirectamente, a recombinação destes radicais inibe a oxidação do CO, aumentando a concentração deste gás no reactor (Tarelho *et al.* 2005c).

As reacções envolvidas no processo de oxidação do CO são as seguintes:



Neste contexto, Tarelho *et al.* (2005c) identificam, como pertinentes para os sistemas de LFB atmosféricos, as seguintes ocorrências:

1. A presença de superfícies sólidas (material do leito) e de compostos halogenados pode contribuir para a recombinação dos radicais livres, inibindo a oxidação do CO na fase de emulsão.
2. A adição de carbonato de cálcio pode fazer diminuir a concentração de CO, na medida em que a remoção de um maior número de moléculas de SO₂ disponibiliza uma maior quantidade de radicais livres para participar nos mecanismos de oxidação do CO.

A variação da percentagem de biomassa na mistura combustível, com a consequente alteração das características físicas e químicas da mesma, poderá, ainda, constituir um facto de relevo no quadro das emissões de CO. Cliffe e Patumsawad (2001), em testes de co-combustão de bagaço de azeitona e carvão num sistema CLF observaram, comparativamente à queima isolada de carvão, uma diminuição das emissões de CO em ensaios com 10 % biomassa (m/m), tendo associado este facto ao favorecimento das condições de queima na região a jusante do leito (coluna livre) e um aumento nas mesmas concentrações quando a percentagem de biomassa na mistura combustível aumentou para 20 % (m/m), devido à diminuição da temperatura nesta área, associada ao aumento da humidade na mistura combustível.

A combustão do resíduo carbonoso a jusante da câmara de combustão, nomeadamente em sistemas de retenção de MP como os ciclones, vulgarmente utilizados em sistemas de CLF, pode, ainda, contribuir para o aumento das concentrações de CO no efluente final. Leckner *et al.* (2004) referem ter observado, durante a co-combustão de LRU e carvão/madeira num sistema de LFC, aumentos nas concentrações de CO à medida que se verificavam maiores teores de resíduo carbonoso nas cinzas.

3.5. Emissão de Dioxinas e Furanos

Os termos dioxinas e furanos referem-se a uma família de compostos que inclui 75 policlorodibenzeno-p-dioxinas (PCDD) e 135 policlorodibenzofuranos (PCDF) (Werther e Ogada, 1999). São compostos aromáticos, clorados tricíclicos, constituídos por carbono, hidrogénio, oxigénio (um átomo no caso dos furanos, dois átomos nas dioxinas) e cloro. Na Figura 3.4 são apresentadas, esquematicamente, as estruturas destas moléculas.

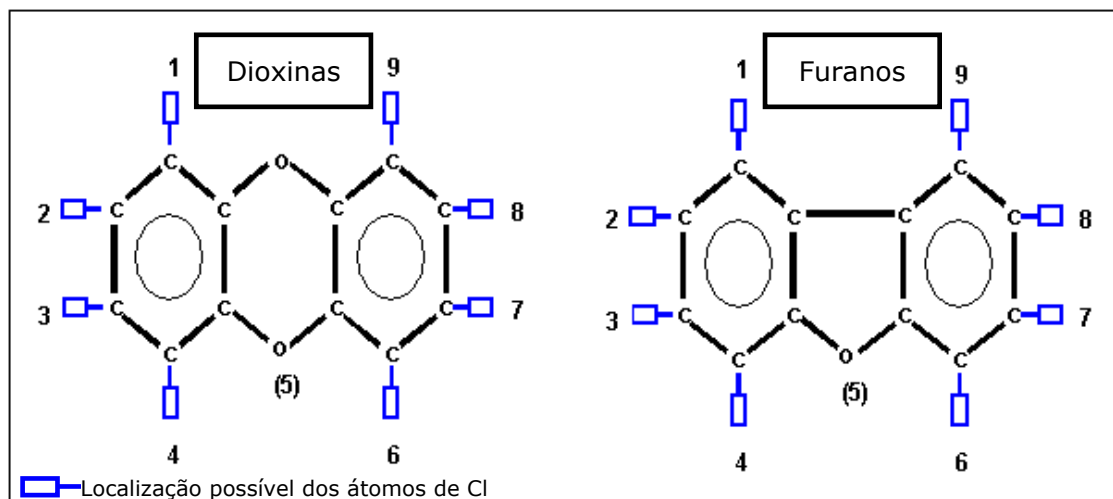


Figura 3.4 – Estruturas das moléculas da família das dioxinas e dos furanos (adaptado de Düwel, 2003).

Os átomos de hidrogénio das posições 1 a 4 e 6 a 9 podem ser substituídos por átomos de cloro, originando diferentes derivados clorados (congêneres), com diferentes graus de toxicidade. Este parâmetro depende do número dos átomos de cloro que substituem o hidrogénio e da posição dos átomos do cloro na molécula (posições 1 a 4 e 6 a 9). A dioxina mais tóxica e perigosa é a 2,3,7,8, - tetraclorodibenzo - p - dioxina (2,3,7,8 - TCDD).

As dioxinas e os furanos são compostos organoclorados muito estáveis, extraordinariamente difíceis de degradar (são estáveis a temperaturas superiores a 600°C), produzidos em condições de combustão incompleta (deficiente mistura ar / combustível, tempo de residência diminuto, ar de combustão insuficiente, etc.), na presença de: cinzas volantes, compostos clorinados, catalizadores (cobre, etc.), uma fonte de carbono volátil e condições de temperatura variáveis (200-600°C no processo de combustão / 200-400°C em equipamentos de controlo de poluentes) (Cabrita *et al.*, 2003; Gomes, 2001).

Consideram-se três vias para a formação de dioxinas e furanos em processo de combustão (Werther e Ogada, 1999):

- Destruição incompleta, na câmara de combustão, de compostos contendo PCDD e PCDF, adicionados ao sistema de queima por via da utilização de determinados combustíveis (material combustível contaminado).
- Formação (termólise e re-arranjo de compostos precursores) de dioxinas e furanos a partir de compostos clorados (por exemplo PCB's, fenóis clorados e benzeno clorado) a jusante da câmara de combustão, através da condensação e adsorção do precursor a pontos de ligação situados na superfície de cinzas volantes.
- Reformação (síntese *de novo*) das PCDD e dos PCDF por via de compostos orgânicos e inorgânicos clorados e da presença de um catalizador (compostos metálicos presentes nas cinzas volantes, por exemplo), na gama de temperaturas de 200 a 400°C.

Cabrita *et al.* (2003) ilustram os mecanismos de formação/destruição de PCDD/PCDF em sistemas de combustão da seguinte forma:

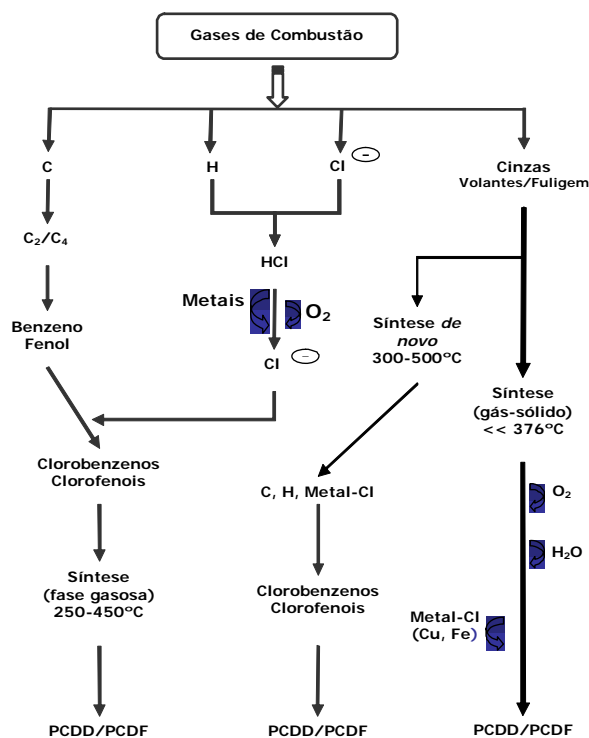


Figura 3.5 – Mecanismos de formação/destruição de PCDD/PCDF em sistemas de combustão (Cabrita *et al.*, 2003)

Considerando as premissas anteriores e o facto de os processos de combustão ocorrerem a temperaturas superiores a 600°C, assume-se que o principal factor de controlo das emissões de PCDD e PCDF estará associado aos respectivos efluentes gasosos e à capacidade de evitar, durante o escoamento dos mesmos, a reformação destes compostos. A manutenção de baixos teores em carbono nas cinzas volantes (<0,5 %) e a remoção das mesmas imediatamente a jusante da câmara de combustão poderão constituir medidas relevantes neste domínio (Werther e Ogada, 1999).

Actualmente, considera-se possível reduzir as emissões de dioxinas e furanos em fontes fixas ao valor limite de 0,1 ng I-TEQ/m³ a 10 % de O₂, constante da Directiva 2000/76/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 4 de Dezembro de 2000, relativa à incineração de resíduos, com a optimização dos processos de incineração implícitos (tempo de permanência de 2 segundos e uma temperatura mínima de 850 °C para resíduos não perigosos e 1100 °C para resíduos perigosos) e a adopção de sistemas de tratamento de gases (Düwel, 2003). O princípio da prevenção remete, no entanto, para a utilização de combustíveis isentos de cloro – um grande número de estudos experimentais tem demonstrado a existência de uma relação directa entre a presença de PCDD e PCDF nas emissões e os teores em Cl dos combustíveis (Werther e Ogada, 1999). A presença de Cl nos combustíveis derivados de biomassa é variável, dependendo da origem dos mesmos, sendo comum observarem-se teores significativamente superiores aos encontrados na generalidade dos carvões (0,07 % m/m em base seca (Werther *et al.*, 2000)) em materiais como a palha, o bagaço de azeitona (0,20 % m/m em base seca (Werther *et al.*, 2000)) ou as FCO.

A mono-combustão deste tipo de materiais implica, desta forma, a introdução de quantidades de cloro no sistema que podem induzir a formação de PCDD/F a um nível que impossibilite o cumprimento dos valores legislados sem o recurso à instalação e utilização de sistemas tratamento de eficiência adequada, o que, a nível económico, pode representar um entrave pertinente.

A forma sob a qual o cloro se encontra presente nos combustíveis poderá, ainda, determinar a sua disponibilidade para participar em reacções de formação de PCDD/F. Addink *et al.* (1998) referem que o aumento da quantidade de cloro introduzida no sistema de queima sob a forma de NaCl (a maior parte do cloro presente nas FCO encontra-se sob a forma de NaCl) não conduz a alterações significativas nos níveis de emissão de PCDD/F.

O gás cloro é considerado o intermediário chave na formação dos compostos organoclorados. Genericamente, assume-se que é o cloro molecular, e não o HCl, que reage com os compostos aromáticos, como os fenóis, originando compostos aromáticos clorados, nos quais se incluem os clorofenóis e os poli-clorofenóis, que constituem os precursores das PCDD e dos PCDF (Xie *et al.*, 1999b). Rigo e Chandler (1998), sintetizando dados recolhidos em perto de 2000 centrais de incineração, apontam no sentido de não se verificar qualquer relação entre as respectivas emissões de PCDD/F e de HCl.

Vários estudos realizados no âmbito da co-combustão de biomassa e outros materiais (RSU, resíduos da produção de papel reciclado, "pellets" de CDR) apontam para uma redução da taxa de formação de dioxinas por quantidade de Cl introduzida no sistema, originada pela presença de SO₂ proveniente da combustão do carvão. A este facto estará associada a remoção do Cl₂ presente no efluente gasoso, por via da sua reacção com o SO₂, e a consequente diminuição da disponibilidade do mesmo para reagir com compostos orgânicos e originar PCDD e PCDF (Werther e Ogada, 1999).

Avaliando a emissão de PCDD/F em três centrais de incineração, que integram sistemas de CLF destinados à co-combustão de carvão e RSU, Yan *et al.* (2006) identificaram, como principal mecanismo de inibição da emissão destes compostos, a presença de enxofre, introduzido no processo por via da queima do carvão. Os autores observaram, ainda, a inexistência de qualquer relação directa entre os níveis de emissão de PCDD/F e as concentrações de CO, O₂ e HCl no efluente atmosférico, contrariando resultados experimentais obtidos por diversos autores. Oh *et al.* (1999) relacionaram maiores emissões de PCDD/F com o aumento da concentração de CO e Addink e Olie (1995) demonstraram que a formação de PCDD/F depende da concentração de O₂, tendo observado valores máximos de formação a uma percentagem de O₂ acima de 5 %.)

Kicherer *et al.* (1995), durante a co-combustão de palha e carvão numa fornalha de combustível pulverizado, observaram um aumento das emissões de HCl e de PCDD/F com a introdução de maiores quantidades de palha no sistema. Os autores atribuíram esta ocorrência a três factores: aos maiores teores de Cl da palha, comparativamente ao carvão; aos maiores teores em MV da palha, que conduziram a maiores emissões de CO; à presença de quantidades significativas de Cu nas cinzas do carvão utilizado que, em conjunto com as elevadas concentrações de CO nos gases de exaustão e a presença de uma razão S/Cl baixa, desempenha um papel de relevo na síntese *de novo* de PCDD/F.

Armesto *et al.* (2003) confirmaram a importância da interacção entre SO₂ e HCl e o facto de o maior conteúdo em enxofre do carvão (em misturas com biomassa) promover maiores índices de retenção de HCl pelos compostos de cálcio, durante a co-combustão em leito fluidizado, observando maiores teores em Cl nas cinzas obtidas em misturas com maior percentagem de enxofre.

Abelha *et al.* (2003), durante a queima de biomassa num sistema de LFB, registaram, nas respectivas cinzas volantes, um índice de retenção de cloro de 70 %, relativamente ao total de cloro introduzido no sistema. Por outro lado, existem resultados experimentais que indicam a ocorrência de uma relação directa entre a formação de dioxinas e o teor em carbono das cinzas volantes (Ryu e Mulholland, 2002). Desta forma, é expectável que a fase sólida do efluente atmosférico possa actuar no processo de formação PCDD/PCDF, fornecendo uma superfície (cinzas volantes) cataliticamente activa, onde podem estar presentes componentes metálicos catalisadores (Buekens e Huang, 1998). A associação das PCDD e dos PCDF às partículas de menores dimensões - segundo Muller (2001) a generalidade dos compostos orgânicos do MP encontra-se associado à gama de partículas de diâmetro inferior a 1µm - e a predominância da sua ocorrência na fase sólida dos efluentes atmosféricos, a temperaturas de 150-200 °C, foi observada por Zhong *et al.* (2006).

No que se refere à influência dos parâmetros operacionais e ao caso particular dos sistemas de CLF, destaca-se o facto destes operarem no limiar de temperatura a partir do qual se observa a destruição dos PCDD/PCDF (850 °C segundo Cabrita *et al.*, 2003). A manutenção de um tempo de residência adequado (superior a 3 segundos) poderá, desta forma, constituir um factor importante na garantia de uma destruição completa e efectiva destes compostos, eventualmente adicionados ao sistema.



Desenvolvimento experimental

4.1. Programa de ensaios e nomenclatura associada

No presente estudo foram utilizados diferentes lotes de dois carvões com procedências distintas: três lotes de carvão de origem colombiana denominado “*El Cerejon*”, identificados como CeI, CeII e CeIII e dois lotes de carvão polaco denominado “*Polish*”, identificados como CpI e CpII. Embora ambos sejam utilizados nas centrais portuguesas, apenas o lote CpII foi fornecido pela central de termoeléctrica de Sines. Os lotes de “*El Cerejon*” e o lote CpI foram fornecidos, no âmbito do projecto COPOWER, respectivamente, pela Universidade de Chalmers e pela central termoeléctrica de Duisburg.

Os combustíveis derivados de biomassa utilizados foram seleccionados de forma a abranger grupos de biomassa residual resultante da actividade produtiva (de origem animal e vegetal) de diferentes características e com um potencial de utilização efectivo em sistemas de co-combustão.

Biogran[®] (BG) – Lamas residuais urbanas de origem britânica, secas e granuladas (dimensões compreendidas entre 0,5 e 5 mm), pré-tratadas segundo o processo “*Swiss Combi*”.

“*Pellets*” de palha (PP) – Palha de trigo densificada de origem dinamarquesa.

Bagaço de Azeitona (BA) – Proveniente da unidade de extracção de óleos de bagaço de azeitona da UCASUL – União de Cooperativas Agrícolas do Sul. Matéria residual resultante da secagem e transformação (extracção de óleo) do bagaço húmido de azeitona, resultante da extracção de azeite em lagares de duas fases na região sul (Alentejo e Algarve).

Farinhas de Carne e Osso (FCO) – Co-produto obtido após a extracção da gordura de partes de animais aquecidas, secas e trituradas, fornecido pela empresa Rogério Leal & Filhos, S.A., localizada em Santa Maria da Feira.

“Pellets” de Madeira (WP) – Co-produtos da indústria florestal escandinava, provenientes essencialmente do processamento de pinho nórdico e de abetos (serradura, lascas, etc.) densificados, provenientes da Suécia.

Para cada tipo de biomassa, foi realizada uma campanha de ensaios que contemplou, para além da combustão isolada de carvão e biomassa, a co-combustão de misturas destes combustíveis (com 5, 15 e 25 % de biomassa, numa base mássica).

De forma a facilitar a identificação dos ensaios realizados, adoptou-se, para os mesmos, uma nomenclatura simplificada, na qual se integram as referências aos combustíveis utilizados e respectivas percentagens na mistura utilizada.

Na Tabela 4.1, apresentam-se os ensaios realizados e as respectivas referências, utilizadas para efeitos do presente estudo.

Tabela 4.1 – Ensaios realizados e nomenclatura associada.

Combustíveis		% Biomassa na Mistura				
Biomassa	Carvão	0%	5%	15%	25%	100%
PP	CpI	100%CpI	5%PP(CpI)	15%PP(CpI)	25%PP(CpI)	100%PP
FCO	CeI	100%CeI	5%FCO(CeI)	15%FCO(CeI)	25%FCO(CeI)	100%FCO
Bg	CpII	n.r.	5%Bg(CpII)	15%Bg(CpII)	25%Bg(CpII)	100%Bg
BA	CeII	n.r.	5%BA(CeII)	15%BA(CeII)	25%BA(CeII)	100%BA
WP	CeIII	100%CeIII	5%WP(CeIII)	15%WP(CeIII)	25%WP(CeIII)	100%WP

n.r. – Não realizado.

4.2. Caracterização das instalações experimentais

Os ensaios de combustão e co-combustão, descritos no ponto anterior, foram realizados em sistemas LFB, à escala piloto, instalados no Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental do INETI (DEECA/INETI). Foram utilizadas duas instalações experimentais similares, o sistema adiante identificado como IE₁, utilizado nos ensaios realizados antes de 2007 (campanhas de ensaios relativas aos combustíveis FCO e PP) e uma instalação recente, resultado da substituição/remodelação da anterior, identificada como IE₂, em funcionamento desde o início do referido ano.

A descrição da IE₁ é feita, de forma pormenorizada, por Abelha (2005) e Lopes (2002). Com base nestas descrições e na memória descritiva da IE₂, apresentam-se, na Tabela 4.2, as principais características nos sistemas de queima utilizados.

Tabela 4.2 – Principais características das instalações experimentais.

Parâmetro	IE ₁	IE ₂
Reactor	Secção quadrada com 0,3 m de lado (interior) e 5 m de altura (5 corpos de 1m de altura). Paredes em aço refractário.	Secção quadrada com 0,35 m de lado (interior) e 6,0 m de altura (4 corpos de 1,5 m de altura). Paredes em aço refractário.
Caixa de ar	Câmara de secção quadrada com 0,3m de lado e 0,2m de altura.	Dois colectores de secção circular
Ar primário	Entrada na <i>caixa de ar</i> , proveniente de um ventilador. Introduzido através da placa de distribuição de ar, funcionando como ar de fluidização.	Divisão do ar proveniente do ventilador e entrada separada através dos dois colectores.
Capacidade nominal	70 kW _t	100 kW _t
Distribuidor de ar	Placa situada entre a <i>caixa de ar</i> e o primeiro corpo. Configuração de pirâmide invertida com uma inclinação de 80° relativamente ao eixo do reactor.	Tubos perfurados, com injectores de ar que atravessam a secção transversal inferior do leito ligando os dois colectores.
Alimentação de combustível	Dispositivo tipo parafuso “sem-fim” de velocidade variável. 0,5 m acima da placa de distribuição (1ºcorpo).	Dispositivo tipo parafuso “sem-fim” de velocidade variável. 0,6 m acima do distribuidor de ar (1ºcorpo).
Caudal de combustível	Determinado através de pesagem em contínuo do silo de alimentação	
Medição da pressão	Medição em vários pontos através de manómetros de coluna de água	
Controlo de temperatura no leito	Permutador de calor (zona do leito) de área variável,	
Medição temperaturas	Utilização de vários pontos distribuídos ao longo do reactor (utilização de termopares tipo K)	
Alimentação de Ar secundário	Introduzido 1,1m acima da placa de distribuição. Proveniente da rede de ar comprimido.	Proveniente da rede de ar comprimido, com dois níveis de entrada disponíveis (1.1 m e 1.6 m acima do leito).
Sistema de despoeiramento	Dois ciclones de alta eficiência ligados em série e com silos individuais, destinados à colheita de cinzas. Retenção de cinzas volantes até um diâmetro de 5-6µm.	
Escoamento dos gases de exaustão	Conduto de exaustão vertical situada no exterior do edifício	
Pré-aquecimento do sistema	Através de dispositivo de ignição da mistura ar/propano, localizado no primeiro corpo.	Queimador de gás propano localizado a 0,6 m acima do distribuidor de ar (1ºcorpo).

Na Figura 4.1 apresenta-se um esquema simplificado do reactor de LFB à escala piloto, parte integrante da IE₁.

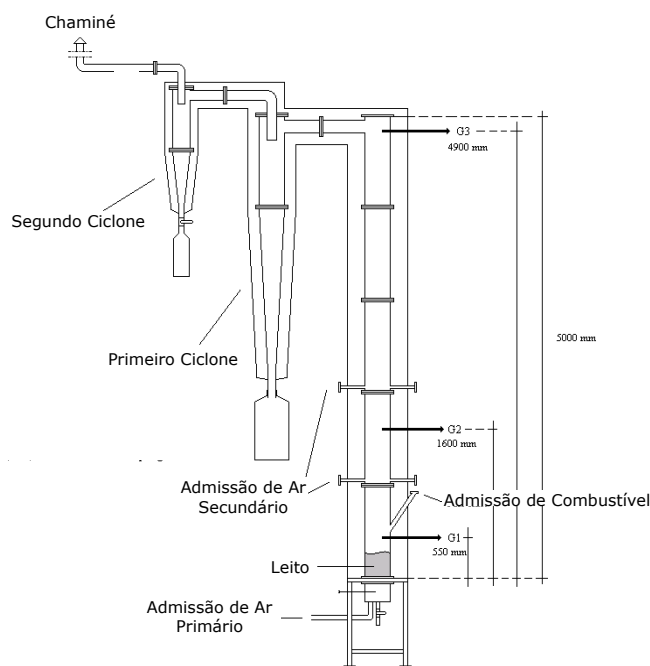


Figura 4.1 – Esquema do reactor de leito Fluidizado à escala piloto (IE₁) (INETI-DEECA) (Adaptado de Abelha, P., 2005)

A localização dos termopares ao longo do reactor, para as duas instalações experimentais em causa, é indicada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Pontos de medição de temperatura ao longo dos reactores

Reactor	Distância relativamente à placa distribuidora (mm)									
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈	T ₉	T ₁₀
IE ₁	50	300	650	1400	2050	3050	4950	-	-	-
IE ₂	60	260	410	610	1210	1710	2310	2910	3910	4910

O método de funcionamento das instalações experimentais utilizadas é similar, pelo que a seguinte descrição é válida para ambas:

- A alimentação gradual de combustível ocorre após um período de pré-aquecimento da câmara de combustão (até aos 700-800°C de temperatura no leito, dependendo do combustível), com o recurso a um combustível gasoso. Este período dura cerca de 45 minutos, seguindo-se uma fase de transição (10 minutos) em que a alimentação de gás vai sendo progressivamente substituída pela alimentação dos combustíveis em estudo.

- Após o corte total de gás, o caudal de combustível e a divisão do ar de combustão são ajustados às condições pretendidas.
- Nestas condições, segue-se um período de estabilização do reactor, que pode chegar a 2 horas.
- Após a estabilização das temperaturas ao longo do reactor e das emissões gasosas medidas na conduta de exaustão, inicia-se a recolha dos dados necessários à realização dos ensaios em causa e à caracterização do respectivo processo de combustão.

4.3. Caracterização dos materiais utilizados

As emissões de poluentes atmosféricos encontram-se fortemente associadas às características e composição dos combustíveis e outros materiais utilizados no respectivo processo de queima. A sua caracterização torna-se, desta forma, fundamental enquanto ponto de partida para uma efectiva análise ao quadro de fenómenos implícito. A caracterização dos materiais utilizados, segundo a metodologia constante na Tabela 4.4, foi realizada por uma equipa do Laboratório de Caracterização de Combustíveis do INETI-DEECA.

Tabela 4.4 - Métodos de análise de sólidos

Parâmetro	Síntese	Método
Cinzas (% massa)	Gravimetria após ignição a 750°C ou a 600°C	ASTM D 3174-97
Matéria Volátil (% massa)	Gravimetria após pirólise a 900°C	NP 3423-97
Humidade (% massa)	Gravimetria após secagem a 105°C	ASTM 3173-00
Carbono Fixo (% massa)	Calculado por diferença	ASTM 3172-89
Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)	Combustão em bomba calorimétrica	ASTM D 5865-00
C H N (% massa)	Determinação directa em equipamento calibrado LECO CHN 2000	ASTM D 5373-93
S (% massa)	Determinação directa em equipamento calibrado LECO SC 144DR	ASTM D 4239-00 /ASTM D 5016-98
Cl (% massa)	Combustão em bomba de oxigénio. Medição das soluções por electroforese capilar	ASTM D 2361-95 /EPA 6500

4.3.1. Combustíveis

Na Tabela 4.5 é apresentada a caracterização dos combustíveis utilizados.

Tabela 4.5 – Caracterização dos combustíveis utilizados

Combustível	<i>Cpl</i>	<i>CplI</i>	<i>Cel</i>	<i>CelI</i>	<i>CelII</i>	<i>Bg</i>	<i>FCO</i>	<i>PP</i>	<i>WP</i>	<i>BA</i>
Análise Imediata										
Humidade (% m/m, b.h.)	4,7	1,9	9,3	2,5	13,5	18	3,2	9,1	5,8	7,9
Cinzas (% m/m, b.s.)	11	12,4	12,6	12,3	9,2	39,1	38,5	6,9	0,4	5,3
Voláteis (% m/m, b.s.s.c.)	37,2	34,7	42,3	40,6	43,3	88,3	90,9	80,9	86,7	81
C Fixo (% m/m, b.s.s.c.)	62,8	65,3	57,7	59,4	56,7	11,7	9,1	19,1	13,2	19
Análise Elementar (% m/m, b.s.s.c.)										
C	81,9	86,8	76	78,5	76,5	53,6	54,1	49,3	49,9	53,4
H	5,0	5,2	5,4	5,3	5,0	7,2	7,8	6,2	6,9	6,3
O	10,8	5,5	15,9	13,4	16,1	29,4	23,1	43,4	40,2	38,6
S	0,58	0,66	1,09	1,05	0,75	2,2	0,71	0,15	<0,03	0,11
N	1,4	1,6	1,5	1,8	1,6	7,6	13,8	0,8	<0,2	1,1
Cl	0,29	0,11	0,08	0,03	0,04	0,08	0,47	0,28	<0,03	0,36
Análise às cinzas (g/kg cinzas, b.s.)										
K	11	33	20	17	69	9,4	6,7	158	182	305
Na	7,4	3,6	6,2	5,1	9,8	4,1	16	4,0	7,8	6,1
Al	69	164	102	82	200	60	2,1	1,5	52	4,3
Si	294	226	130	152	264	78	3,1	194	81	11
Fe	65	39	51	53	54	179	0,6	2,0	10	4,3
Ca	41	21	18	13	18	82	347	44	138	54
Mg	26	15	15	20	15	8,7	6,2	10	44	41
P	2,0	3,2	0,3	0,5	0,9	83	130	13	13	26
Elementos Vestigiais (mg/kg combustível, b.s.)										
Hg	0,11	0,099	0,048	0,039	0,039	1,142	0,025	0,018	0,004	0,004
Cd	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<5	<5	<0,5	0,1	<5
Pb	12	11	<1,0	2	2	21	<10	<1,0	0,4	<5
Cr	30	19	14	11	17	86	<10	5,2	2,3	<5
Cu	11	20	8	8	9	298	4,1	2,9	3,3	1,1
Mn	108	84	47	64	56	213	<10	19	147	0,8
Ni	31	18	8	9	10	22	<10	4,5	0,3	<5
As	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Zn	26	20	23	25	23	718	94	5,9	11	0,8
Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)										
PCI, b.s.s.c.	33,0	33,1	32,1	30,6	31,7	20,8	23,6	17,8	19,8	20,0
PCI	27,8	28,5	25,2	26,1	24,5	10,0	13,9	14,8	17,2	17,4

4.3.2. Material do leito

Como material inerte (leito), utilizou-se areia de sílica com os seguintes diâmetros: $d_{50}=330\mu\text{m}$; $d_{90}=480\mu\text{m}$; $d_{10}=220\mu\text{m}$. A composição química da areia, segundo dados disponibilizados pelo fornecedor, é apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Composição química da areia utilizada no leito

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
% (m/m)	99,40	0,34	0,05	0,05	0,03	0,02	0,01	0,01

4.4. Metodologias de ensaio

4.4.1. Amostragem e análise de O₂, CO, NO_x e SO₂

Nos processos de amostragem e determinação da concentração de gases emitidos, foram seguidos os procedimentos da norma NP ISO 10396:1998, versão portuguesa da Norma Internacional ISO 10396:1993 "*Stationary Source Emissions – Sampling for the automated determination of gas concentrations*". Neste documento, aplicável à determinação dos teores em oxigénio (O₂), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de azoto (NO) e dióxido de azoto (NO₂), são especificados os procedimentos e equipamentos que permitem uma amostragem representativa, que possibilite a determinação automática da concentração destes gases em efluentes gasosos. Desta forma, e para os devidos efeitos, foram considerados parâmetros como a natureza da fonte, a localização dos pontos de amostragem, a evolução da concentração de gases ao longo do ensaio e os perfis de velocidade e de temperatura do efluente, de forma a obter-se, para cada ensaio, o grau de representatividade exigido.

As amostragens de gases foram realizadas por métodos não-extractivo (a amostragem é confinada à corrente gasosa na conduta, não envolvendo a recolha de amostra), tendo as medições sido feitas nos locais, sem qualquer acondicionamento para além da filtração.

As concentrações determinadas foram corrigidas e reportadas a percentagens de oxigénio de referência, de forma a possibilitar a comparação dos teores determinados nos vários ensaios.

A conversão ou ajustamento dos valores das concentrações, medidas a um teor de oxigénio de referência, é efectuada através da seguinte fórmula:

$$C_{ref} = C_{med} \times \frac{21 - O_{2ref}}{21 - O_{2med}} \quad (\text{Eq 4.1})$$

em que:

C_{ref} – concentração para um teor de oxigénio de referência (mg/m³(n))

C_{med} – concentração média durante o ensaio (mg/ m³(n))

O_{2ref} – teor de oxigénio de referência (%)

O_{2med} – teor de oxigénio (médio) para o qual foi determinada a concentração (%)

Na conversão de ppm (medidos directamente pelo aparelho) para mg/m³(n), foram assumidos os seguintes factores de conversão:

1 ppm NO_x = 2,07 mg (NO_x referido como NO₂) / m³(n)

1 ppm CO = 1,25 mg (CO) / m³(n)

1 ppm SO₂ = 2,93 mg (SO₂) / m³(n)

A monitorização da concentração de gases nos efluentes dos ensaios experimentais foi realizada em dois pontos: na chaminé (toma de amostragem dos ensaios de determinação de PTS, classificação granulométrica e PCDD/F) e na saída do segundo ciclone, com o recurso, respectivamente, aos analisadores de gases *TESTO 350* e *HORIBA CMA-680*. As calibrações dos aparelhos foram verificadas periodicamente, antes e após a realização dos ensaios, com misturas de gás padrão de concentrações conhecidas. Os analisadores fornecem resultados em unidades de concentração, ppm ou % (O₂ e CO₂), estimadas através de sensores electroquímicos (*TESTO 350*), do método de infravermelho não dispersivo (determinação de CO₂, CO, SO₂, NO e NO₂ no equipamento *HORIBA CMA-680*) e do método de pressão paramagnética (determinação da concentração de O₂ através do aparelho *HORIBA CMA-680*).

O procedimento de medição do equipamento *TESTO 350* baseia-se, desta forma, nos princípios da potenciometria de eléctrodo indicador selectivo para um determinado ião - cada célula de medição contém uma matriz electrolítica desenhada especificamente para a detecção do gás em causa. Dois ou três eléctrodos são colocados nesta matriz, sendo aplicado na mesma um campo eléctrico. O gás amostrado, ao afluir no sensor, reage quimicamente (oxidação ou redução) num eléctrodo, libertando partículas carregadas electricamente (iões). Esta reacção leva a que o potencial deste eléctrodo aumente ou diminua,

relativamente ao eléctrodo contrário. Gera-se, desta forma, uma corrente, na resistência que liga os eléctrodos, de intensidade proporcional à concentração de gás presente, reportada pelo equipamento.

Na Tabela 4.7 estão apresentadas os intervalos de detecção e respectiva precisão de análise para cada parâmetro.

Tabela 4.7 - Gamas de análise do aparelho TESTO 350.

Parâmetro	Limites	Precisão
O ₂	0 a 21%	±0,2%
CO	0 a 10000 ppm	±20 ppm (até 400 ppm) ±5% vm (400-2000 ppm) ±10% vm (2000-10000 ppm)
NO	0 a 3000 ppm	±5 ppm (até 100 ppm) ±5% vm (100-2000 ppm) ±10% vm (2000-3000 ppm)
NO ₂	0 a 500 ppm	±10 ppm (até 200 ppm) ±5% vm (>200 ppm)
SO ₂	0 a 5000 ppm	±20 ppm (até 400 ppm) ±5% vm (400-3000 ppm) ±10% vm (3000-5000 ppm)

* vm - valor medido

No que se refere ao equipamento HORIBA CMA-680, o princípio de funcionamento da análise pelo método de infravermelho não dispersivo (MIND) baseia-se na introdução faseada de gás de amostragem e de gás de referência na célula de medição. Uma vez que a radiação infravermelha introduzida na célula é absorvida unicamente pelo gás amostrado, a variação da intensidade de radiação que atinge o detector traduz a concentração do gás de amostragem presente. A discrepância entre a energia absorvida pelos dois gases provoca alterações de pressão numa célula óptica, as quais são detectadas pela membrana vibratória do detector, amplificadas e transformadas em sinais eléctricos (ao gás de referência encontra-se associado um sinal eléctrico nulo).

O detector é composto por dois grupos ópticos em série, o que possibilita a correcção de interposições provocadas pela presença de componentes interferentes. Uma vez que o CO₂ é um dos principais interferentes na determinação de NO_x através desta técnica, a medição de CO₂ é realizada de forma independente, utilizando-se o sinal obtido para corrigir o sinal de NO_x.

A utilização do método de pressão paramagnética para a determinação da concentração de O₂ baseia-se no facto de este gás, se sujeito á aplicação de um campo magnético não uniforme, ser atraído para a sua área de maior

intensidade, criando na mesma uma variação de pressão. O aumento desta variável, revelado por um microfone de alta precisão e convertido num sinal eléctrico, é, desta forma, proporcional à concentração de O₂.

Na Tabela 4.8 são apresentadas as características operatórias do analisador.

Tabela 4.8 – Especificações técnicas do analisador de gases HORIBA CMA-680.

Parâmetro	Gama de concentrações	Princípio de medição
O ₂	0-25 %	Para magnético
CO ₂	0-50 %	MIND
CO	0 a 5000 ppm	MIND
NO _x	0 a 5000 ppm	MIND
SO ₂	0 a 5000 ppm	MIND
Reprodutibilidade	± 0,5 % da escala	
Variação do Valor do Zero (por semana)	± 1,0 % da escala	
Variação do Valor de Calibração (por semana)	± 2,0 % da escala	

4.4.2. Localização e concepção da toma de amostragem

Na localização e montagem do orifício de amostragem necessário à realização dos ensaios isocinéticos (determinação de PTS e PCDD/F e classificação granulométrica do MP), foram seguidos os pressupostos constantes da norma portuguesa NP 2167:1992 “Qualidade do ar – Secção de amostragem e plataforma para chaminés ou condutas circulares de eixo vertical”.

Desta forma, e de modo a garantir um perfil de velocidades sensivelmente uniforme, onde a repartição de partículas não apresentasse localmente heterogeneidades relevantes, seccionou-se a amostragem ao trecho final da conduta de exaustão. A instalação da toma de amostragem (orifício flangeado de 102 mm de diâmetro), neste espaço, permitiu cumprir com o estabelecido na norma supracitada, nomeadamente no que se refere à distância mínima relativamente a qualquer fonte de perturbação do fluxo gasoso, ou seja, uma distância a montante d_1 , igual ou superior a oito vezes o diâmetro interno da conduta de exaustão (\emptyset) e uma distância a jusante, d_2 , igual ou superior a duas vezes o diâmetro interno dessa secção. Nas Figuras 4.2 e 4.3 é ilustrada, esquematicamente, a localização da toma de amostragem e as suas dimensões.

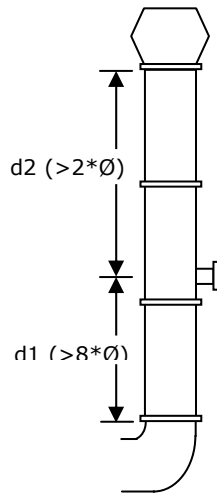


Figura 4.2 – Localização da toma de amostragem.

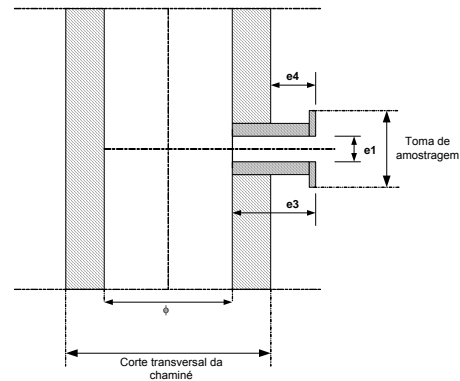
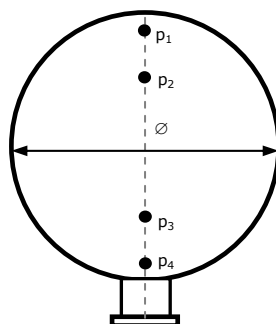


Figura 4.3 – Pormenor da toma de amostragem.

4.4.3. Determinação do número e localização dos pontos de amostragem

Parâmetros como a velocidade do gás e o fluxo de partículas não podem ser captados senão em pontos individualizados, pelo que se torna necessário efectuar uma escolha representativa dos pontos de captação na secção de amostragem. Neste contexto, para a definição do número e localização dos pontos de amostragem, seguiu-se a metodologia constante nos Métodos 1 (*"Sample and velocity traverses for stationary sources"*) e 1A (*"Sample and velocity traverses for stationary sources with small stacks or ducts"*) da US EPA.

Na Figura 4.4, é representada a localização e número dos pontos de amostragem considerados, tendo por base o diâmetro das condutas e a localização da secção de amostragem.



Ponto	IE ₁ (Ø=17cm)	IE ₂ (Ø=16cm)
p ₁ (Ø*6,7%)	1,3cm*	1,3cm*
p ₂ (Ø*25,0%)	4,3cm	4,0cm
p ₃ (Ø*75,0%)	12,8cm	12,0cm
p ₄ (Ø*93,3%)	15,7cm*	14,7cm*

* assume-se 1,3 cm como distância mínima relativamente às paredes da chaminé.

Figura 4.4 – Localização dos pontos de amostragem considerados por instalação experimental.

4.4.4. Determinação da velocidade e caudal volumétrico do efluente

A determinação da velocidade média do efluente na conduta de exaustão e a quantificação do respectivo caudal volumétrico foram realizadas segundo a metodologia constante no Método 2 da US EPA - "*Determination of stack gas velocity and volumetric flow rate (type S pitot tube)*", através de medições de pressão estática e dinâmica com tubo de pitot tipo S e coluna manométrica nos pontos de amostragem considerados. Na Figura 4.5. são representados o dispositivo associado ao tubo de pitot e a sua localização preferencial relativamente ao bocal de amostragem (recolocação de MP) e sonda de temperatura.

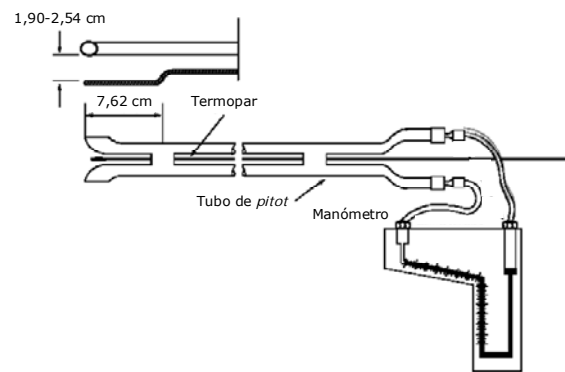


Figura 4.5 – Dispositivo associado ao tubo de pitot (adaptado de EPA 2)

A partir destes valores, da temperatura média do efluente (determinada nos pontos de amostragem com o recurso a termopares do tipo K) e do cálculo do peso molecular e humidade do gás, calculam-se a velocidade e caudal médio de gás seco, através das seguintes equações:

$$v_s = K_s C_p (\sqrt{\Delta p})_{avg} \sqrt{\frac{T_{s(avg)}}{P_s M_s}} \quad (\text{Eq 4.2})$$

$$Q_{sd} = 3600(1 - B_{ws}) v_s A_n \left[\frac{T_{std} \times P_s}{T_{s(avg)} \times P_{std}} \right] \quad (\text{Eq 4.3})$$

em que:

- B_{ws} Vapor de água no efluente gasoso (percentagem volumétrica);
- C_p Coeficiente do *pitot* (adimensional);
- K_p Constante do *pitot* $(34,97 \text{ m/s}[(\text{g/mole})(\text{mmHg})]/[(\text{K})(\text{mm H}_2\text{O})]^{1/2})$;

M_d	Peso molecular dos gases, base seca (g/mole);
M_s	Peso molecular dos gases, base húmida (g/mole) = $M_d(1-B_{ws})+18,0B_{ws}$;
A	Área da secção da conduta (m^2);
P_{bar}	Pressão barométrica no local (mmHg);
P_g	Pressão estática na conduta (mmHg);
P_s	Pressão absoluta na conduta (mmHg) = $P_{bar} + P_g$;
P_{std}	Pressão absoluta de referência (760mmHg);
Q_{sd}	Caudal de gás seco corrigido para condições de referência ($m^3(n)/h$);
T_s	Temperatura dos gases (K);
T_{std}	Temperatura de referência (273,15K);
V_s	Velocidade média dos gases (m/s);
Δp	Diferencial de pressão na conduta (mmH ₂ O);

4.4.5. Determinação do peso molecular dos gases

A determinação da concentração de N_2 e do peso molecular dos gases, em base seca, foram calculados segundo a metodologia descrita no Método 3 da US EPA – “*Gas analysis for the determination of dry molecular weight*”. Com base nas concentrações de O_2 , CO_2 e CO , obtidas segundo a metodologia descrita anteriormente, calcularam-se os referidos parâmetros através das seguintes equações (percentagens volumétricas, base seca):

$$\%N_2 = 100 - (\%O_2 + \%CO_2 + \%CO) \quad (\text{Eq 4.4})$$

$$M_d = 0,440(\%CO_2) + 0,320(\%O_2) + 0,280(\%N_2 + \%CO) \quad (\text{Eq 4.5})$$

Note-se que o facto da equação anterior não considerar a presença de argon (39,9 g/mole) no efluente conduz à introdução de uma margem de erro negativa de 0,4 % (EPA 3).

4.4.6. Determinação do teor de humidade no efluente

A determinação do teor de humidade nos efluentes em análise foi realizada de acordo com a metodologia constante no Método 4 US EPA- “*Determination of moisture content in stack gases*”. A extracção, a um caudal constante, de uma amostra de gás e a sua passagem por um conjunto de 4 borbulhadores arrefecidos (2 contendo água destilada, 1 vazio e 1 contendo sílica gel) permite a retenção do vapor de água contido nos gases e a sua quantificação por volumetria ou gravimetria. A percentagem volumétrica de vapor de água, contido

no efluente amostrado durante o processo de combustão, é determinada através da seguinte equação:

$$B_{ws} = \frac{V_{w(std)}}{V_{m(std)} + V_{w(std)}} \quad (\text{Eq 4.6})$$

O volume de vapor de água condensada/adsorvida, nas condições padrão, é obtido a partir da expressão:

$$V_{w(std)} = \frac{V_{lc} \times \rho_w \times R \times T_{std}}{M_w \times P_{std}} \quad (\text{Eq 4.7})$$

A seguinte equação foi utilizada no cálculo do volume de amostra de gás seco:

$$V_{m(std)} = V_m \times Y \times \left[\frac{T_{std}}{T_m} \right] \times \left[\frac{P_{bar} + \Delta H / 13,6}{P_{std}} \right] \quad (\text{Eq 4.8})$$

em que:

B_{ws}	Vapor de água no efluente gasoso (percentagem volumétrica);
$V_{w(std)}$	Volume de vapor de água condensado nas condições padrão (m^3);
V_{lc}	Volume de vapor de água condensado (ml);
ρ_w	Densidade da água (0,9982 mg/ml);
R	Constante ideal dos gases (0,06236 mmHg m^3 /gmoleK);
T_{std}	Temperatura padrão (273,15 K);
M_w	Peso molecular da água (18,0 g/mol);
P_{std}	Pressão standard (760 mmHg);
$V_{m(std)}$	Volume de gás seco corrigido para as condições standard (m^3);
V_m	Volume de gás medido no caudalímetro (m^3);
Y	Factor de calibração do caudalímetro;
T_m	Temperatura média do caudalímetro (K);
P_{bar}	Pressão barométrica (760 mmHg);
ΔH	Diferencial de pressão no bocal de amostragem (mmH ₂ O);
13,6	Densidade do mercúrio.

4.4.7. Amostragem e análise de partículas totais em suspensão

A determinação das emissões de partículas totais em suspensão (PTS), nos efluentes em análise, foi realizada segundo o Método 5 da US EPA - "Determination of particulate matter emissions from stationary sources". A

aplicação deste método pressupõe a determinação prévia dos parâmetros característicos do gás efluente como a velocidade, temperatura, pressão, humidade, e massa molecular média, entre outros, através dos métodos descritos anteriormente. As partículas são retiradas isocineticamente da fonte emissora e colhidas num filtro de fibra de vidro (não higroscópico, com uma eficiência de recolha de pelo menos 99,95 % para partículas de diâmetro $\geq 0,3\mu\text{m}$) mantido a uma temperatura de $120 \pm 14^\circ\text{C}$. A massa de partículas, que inclui qualquer substância que condense a uma temperatura maior ou igual à da filtração, é determinada gravimetricamente, após ter sido removida a humidade.

Por amostragem isocinética entende-se a colheita de um volume determinado do fluido, efectuada com um dispositivo de intensidade de sucção regulável, por forma a que a velocidade no orifício de amostragem seja idêntica à velocidade de escoamento na conduta. Esta relação pode exprimir-se pelo índice de isocinetismo (I), calculado através da seguinte expressão:

$$I = \frac{100 \times T_s \times [K_4 \times V_{lc} + (V_m \times Y / T_m) \times (P_{bar} + \Delta H / 13,6)]}{60 \times \theta \times v_s \times P_s \times A_n} \quad (\text{Eq 4.9})$$

em que:

I	Índice de isocinetismo (%);
T_s	Temperatura na conduta (K);
K_4	$0,003454 [(\text{mmHg})(\text{m}^3)]/[(\text{ml})(\text{K})]$;
V_{lc}	Volume de vapor de água condensado (ml);
V_m	Volume de gás medido no caudalímetro (m^3);
Y	Factor de calibração do caudalímetro;
T_m	Temperatura média do caudalímetro (K);
P_{bar}	Pressão barométrica (mmHg);
ΔH	Diferencial de pressão no orifício (mmH_2O);
13,6	Densidade do mercúrio;
θ	Tempo de amostragem (minutos);
V_s	Velocidade média do efluente gasoso na chaminé (m/s);
P_s	Pressão absoluta do efluente (mmHg);
A_n	Área da secção do bocal (m^2).

Garante-se a representatividade da amostra, isto é, que a concentração de poluentes na amostra seja igual à concentração de poluente no escoamento, quando $I = 100 \pm 10\%$. Quando o mesmo valor se situa abaixo ou acima do referido intervalo, a amostragem é sobre-isocinética ou sub-isocinética e o ensaio deve ser eliminado.

A determinação da concentração de partículas é efectuada por doseamento gravimétrico da massa recolhida (ao longo da sonda e no filtro) e reportada ao volume de gás amostrado, seco e corrigido para condições normalizadas de pressão e temperatura. Para a determinação da concentração e caudal mássico de PTS, utilizam-se as seguintes fórmulas:

$$C_s = \frac{m_p}{V_{m(std)}} \quad (\text{Eq 4.10})$$

$$Q_s = \frac{C_s}{Q_{sd}} \quad (\text{Eq 4.11})$$

em que:

C_s	Concentração de PTS (mg/ m ³ (n));
m_p	Massa de partículas (mg);
$V_{m(std)}$	Volume de gás seco (m ³ (n));
Q_s	Caudal mássico de emissão de PTS (mg/ m ³ (n));
Q_{sd}	Caudal de gás seco (m ³ /h).

Nas Figuras 4.6 e 4.7 apresentam-se, respectivamente, um diagrama representativo do procedimento adoptado para a amostragem de PTS e uma figura esquemática do trem de amostragem utilizado.

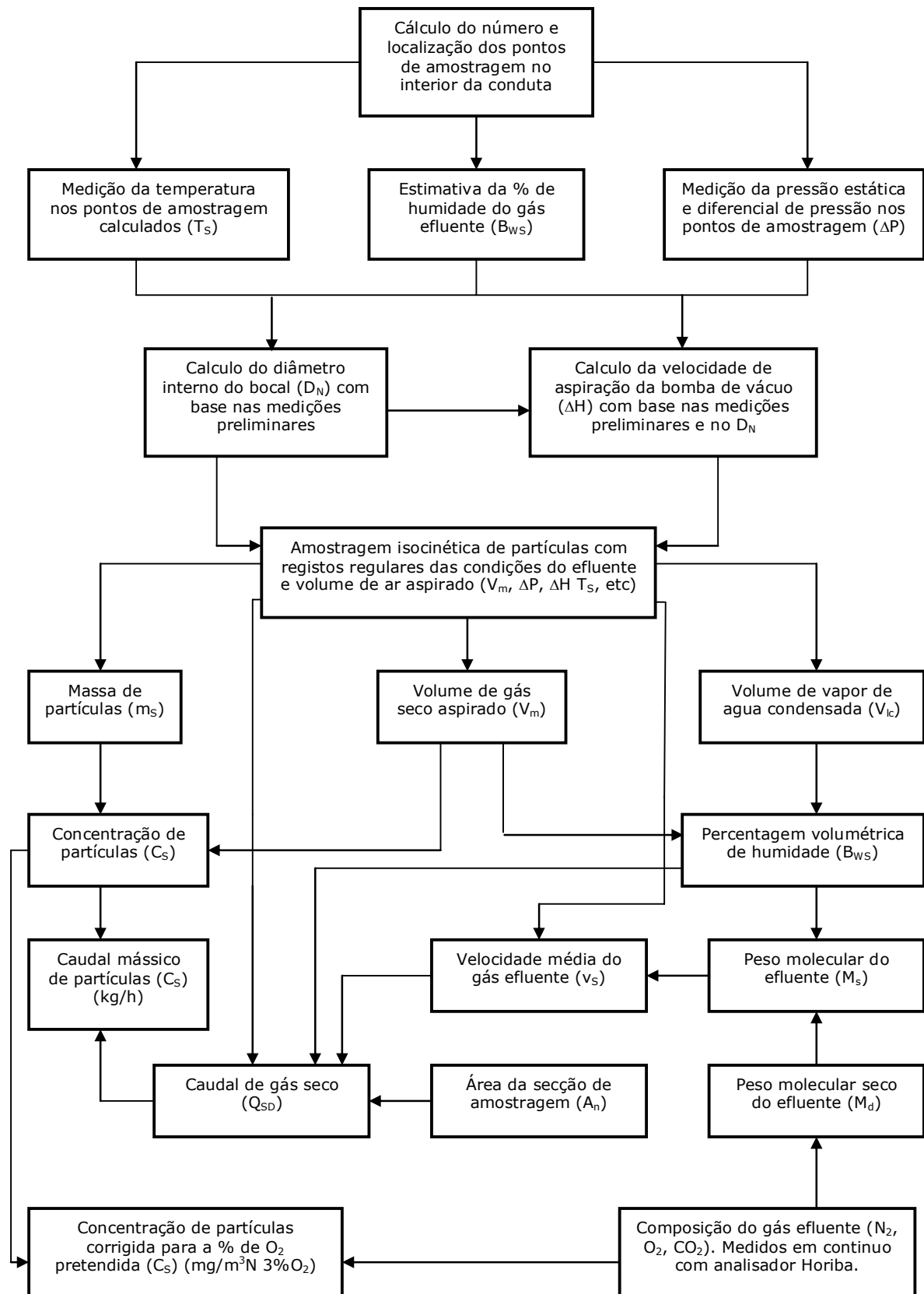


Figura 4.6 – Amostragem isocinética de material particulado

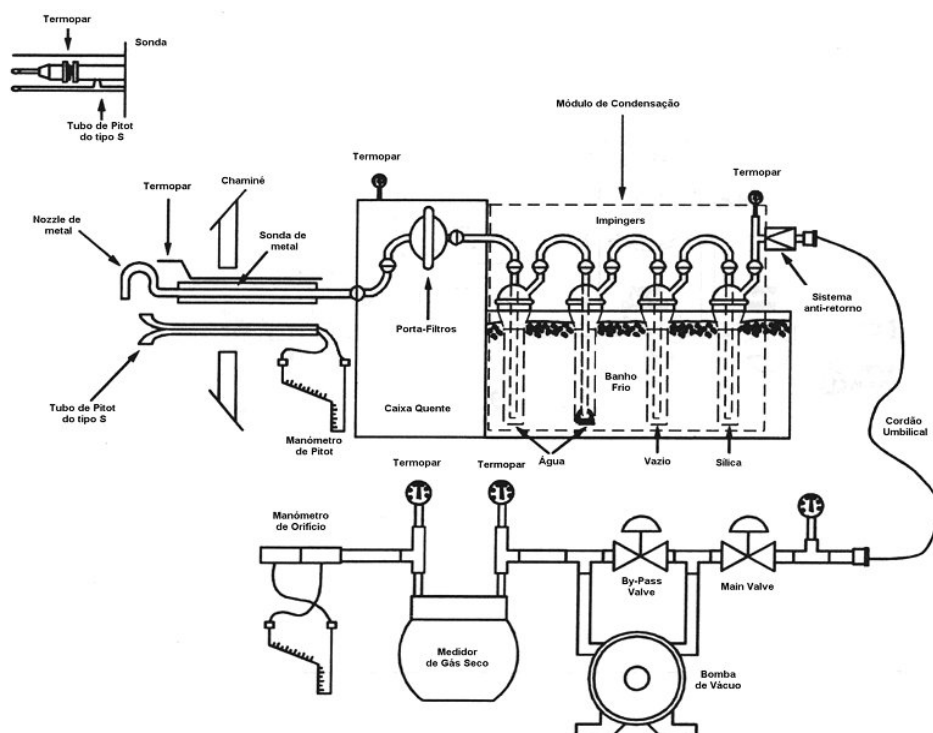


Figura 4.7 – Trem de amostragem isocinética de material particulado (adaptado de EPA 5)

4.4.8. Amostragem e análise de Dioxinas e Furanos

Os procedimentos de amostragem, extração e purificação e identificação e quantificação de dioxinas e furanos, adoptados no presente estudo, respeitaram os constantes na Norma de Referência EN 1948.

Sistema de Amostragem

A amostragem de dioxinas e furanos em efluentes gasosos baseia-se nos pressupostos da amostragem isocinética, definidos nos pontos anteriores. Procede-se à recolha de duas fracções, uma fase particulada, retida num filtro e uma fase gasosa, retida numa resina do tipo XAD. No presente estudo utilizou-se, como procedimento de amostragem de dioxinas e furanos, o constante na Norma de referência EN 1948, parte 1 – “Método do filtro condensador com variante de adsorvente sólido a montante do frasco de condensados”. Na Figura 4.8, é apresentada, esquematicamente, a configuração do trem de amostragem utilizado.

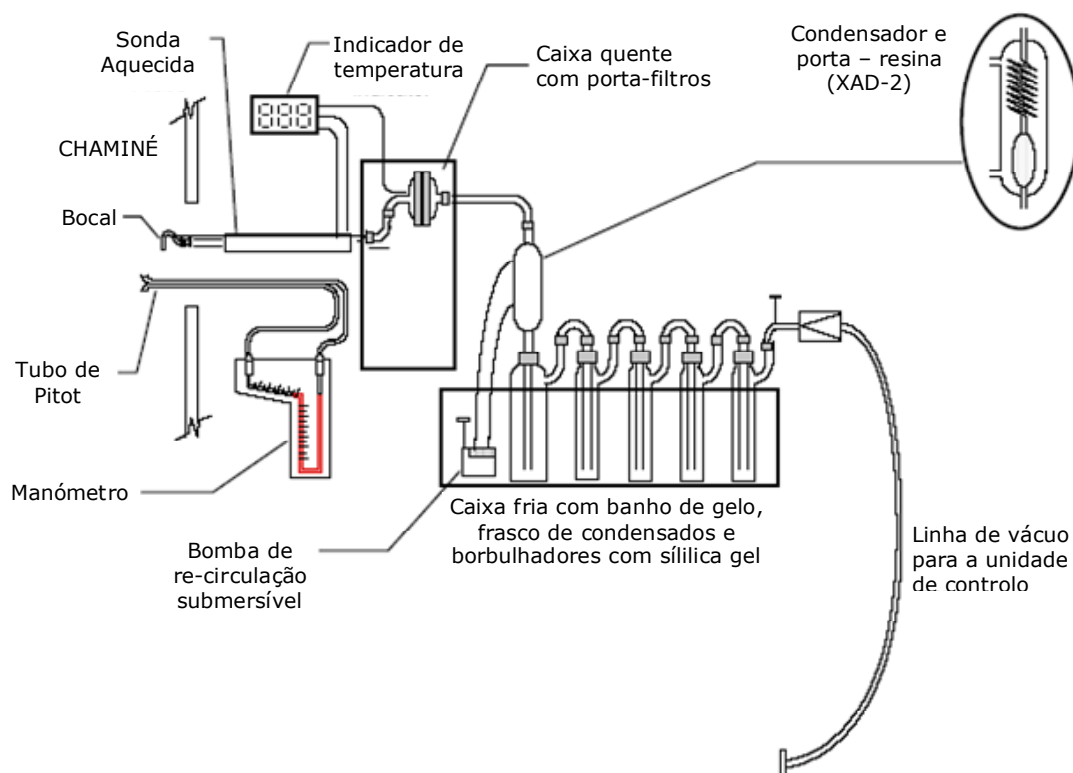


Figura 4.8 – Trem de amostragem de dioxinas e furanos: método do filtro condensador com variante de adsorvente sólido a montante do frasco de condensados (adaptado de Environment Agency, 2006).

Durante a aplicação do método, é extraída uma amostra do efluente directamente da conduta de exaustão (durante um período de 6 a 8 horas), com o recurso a uma sonda de vidro aquecida ($>125^{\circ}\text{C}$). A fracção amostrada é encaminhada, cronologicamente, para: um filtro de retenção do MP (dopado), aquecido a uma temperatura superior a 125°C ; um condensador e um porta-resinas XAD arrefecido a água ($<20^{\circ}\text{C}$); um frasco de recolha de condensados; um sistema de secagem do gás (borbulhadores contendo sílica gel). O trem de amostragem encontra-se, através de uma linha de vácuo, ligado a uma unidade de controlo, a partir da qual se estabelece o caudal de amostragem necessário à obtenção de condições isocinéticas.

Procedimento analítico laboratorial

As amostras resultantes da aplicação do procedimento de amostragem supracitado foram tratadas, segundo o constante das normas (NP) EN 1948 – partes 2 e 3, por uma equipa do Instituto do Ambiente, com o recurso a metodologias extractivas de alto rigor. Os métodos analítico utilizados incluem a extracção por “soxhlet” e a utilização de técnicas cromatográficas de repartição líquido-líquido, adsorção ou permeação em gel, sendo ainda possível o recurso a

soluções ácidas, básicas ou a agentes oxidantes para a destruição química de alguns interferentes. O procedimento final, respeitante à identificação e quantificação de PCDD/PCDF, é realizado através da injeção das amostras num cromatógrafo gasoso de alta resolução, acoplado a um detector de espectrometria de massa de alta resolução (HRGC/HRMS).

Factores de toxicidade equivalente

A toxicidade dos congéneres PCDD e PCDF conhecidos é variável, dependendo essencialmente do número e posicionamento dos átomos de cloro na estrutura molecular. Este pressuposto exige, de forma a quantificar a toxicidade de misturas de congéneres amostradas, a adopção de factores de toxicidade equivalente (TEF). Este factor possibilita a avaliação da toxicidade de cada elemento da família das dioxinas e dos furanos, comparativamente ao congénere a que corresponde o maior nível de toxicidade (1 TEF), a Tetraclorodibenzeno-p-dioxina (2,3,7,8 – TCDD). Na Tabela 4.9 apresentam-se os valores dos TEF para diversas dioxinas e furanos.

Tabela 4.9 – Factores de toxicidade equivalente (TEF)

Composto	I-TEF
Dibenzo-p-dioxinas	
2,3,7,8 – TCDD	1
1,2,3,7,8 – PnCDD	0,5
1,2,3,4,7,8 – HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8 – HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9 – HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8 – HpCDD	0,01
OCDD	0,001
Dibenzenofuranos	
2,3,7,8 – TCDF	0,1
1,2,3,7,8 – PnCDF	0,05
2,3,4,7,8 – PnCDF	0,5
1,2,3,4,7,8 – HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8 – HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9 – HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8 – HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8 – HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9 – HpCDF	0,01
OCDF	0,001

Desta forma, da multiplicação da concentração de cada congénere pelo respectivo TEF resulta a respectiva concentração equivalente de 2,3,7,8 – TCDD (TEQ). Do somatório destes valores, obtém-se o TEQ total da amostra em causa. A apresentação dos resultados analíticos poderá, assim, ser realizada em concentração mássica real (ng/m³(n)) ou, alternativamente, em TEQ (ng I-TEQ/

$m^3(n)$). Note-se que amostras com a mesma concentração mássica real podem apresentar níveis de toxicidade completamente distintos, resultantes de espectros de distribuição de congêneres diferentes.

4.4.9. Análise granulométrica ao material particulado

A análise granulométrica do MP exaustado pela chaminé do sistema de queima foi realizada com o recurso a um equipamento de classificação por impacto em cascata (*Mark III Particle Sizing Stack Sampler - Andersen*), acoplado à sonda do sistema de amostragem isocinética descrito para determinação de PTS. De forma abreviada, o método utilizado baseia-se nos procedimentos associados à amostragem isocinética, sendo o classificador inserido na corrente gasosa e efectuada a classificação de partículas, de acordo com o seu diâmetro aerodinâmico, durante o processo de amostragem.

A separação de partículas no classificador é feita segundo as linhas de fluxo e trajectórias de impacto, assumidas por cada classe granulométrica ao longo dos níveis de classificação. O classificador contém uma sequência de 8 níveis, contendo discos de impacto perfurados em diâmetros sucessivamente menores. A disposição dos níveis de classificação no aparelho utilizado é ilustrada na Figura 4.9. Sempre que a velocidade imposta a uma partícula, que atravessasse estes orifícios, seja suficientemente elevada para que a sua inércia se sobreponha ao “arrastamento” aerodinâmico, associado à alteração do sentido do fluxo, a partícula sofrerá impacto e será recolhida na superfície do disco seguinte.

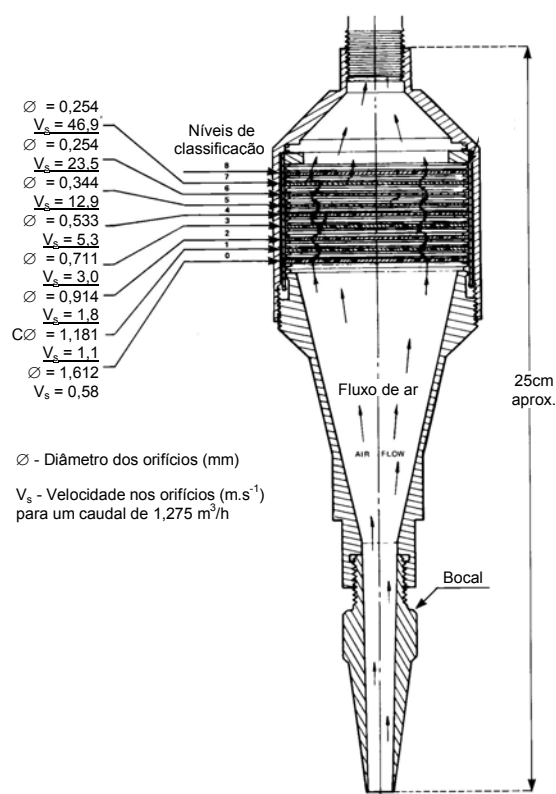


Figura 4.9 – Andersen Mark III stack sampler (adaptado de Allen, 1981)

Na Figura 4.10, é representado esquematicamente um nível do classificador. A distribuição mássica do MP recolhido é efectuada por gravimetria das porções

separadas e depositadas em filtros perfurados de fibra de vidro, colocados sobre os discos de impacto.

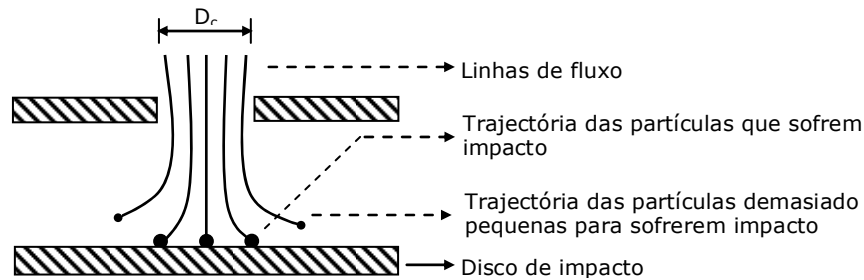


Figura 4.10 – Representação esquemática de um nível do classificador granulométrico (adaptado de Andersen Samplers, Inc. 1984).

O classificador encontra-se calibrado para partículas esféricas com uma densidade de 1 g/cm^3 . O diâmetro das partículas recolhidas em cada nível de classificação é dado pela seguinte equação:

$$D_p = \sqrt{\frac{18\mu * D_c * \Psi}{C_o * \rho_p * V_o}} \quad (\text{Eq 4.12})$$

em que:

- D_p Diâmetro de partícula recolhido com uma eficiência de 50 % (cm);
- μ Viscosidade do ar (Pa.s);
- D_c Diâmetro do orifício do disco de impacto (cm);
- Ψ Parâmetro de impacto inercial (adimensional);
- C_o Factor de correcção de *Cunningham*;
- ρ_p Densidade da partícula (g/cm^3);
- V_o Velocidade do jacto de aerosol (cm/s);

Temperaturas elevadas afectam a viscosidade do gás e o factor de correcção de *Cunningham* pelo que, para a obtenção da dimensão característica de cada classe, são consideradas as cartas de calibração originais do equipamento, que relacionam os diâmetros aerodinâmicos equivalentes de cada nível com as condições de temperatura, pressão e velocidade do efluente, assumidas durante o período de amostragem.

A técnica associada ao processo de amostragem em causa encontra-se sujeita a parâmetros de grande sensibilidade, que influenciam, de forma determinante, os seus resultados finais e que conferem ao método em causa alguma susceptibilidade para produzir situações erróneas. Os limites de peso por filtro (10

mg), a estratificação da velocidade do efluente na chaminé, a manutenção de condições isocinéticas e de um caudal de amostra constante no classificador, a localização dos pontos de amostragem ou o processo de secagem/pesagem dos filtros, antes e após o processo de amostragem, constituem exemplos destes factores.

Neste contexto foi dado ênfase às seguintes variáveis:

Percentagem de Isocinetismo – A ocorrência de sub-isocinetismo ou sobre-isocinetismo, durante o processo de amostragem, influencia, de forma determinante, a distribuição do MP recolhido ao longo das fracções consideradas. Este pressuposto baseia-se no facto de estas condições alterarem as linhas de corrente do efluente e das partículas que ele transporta. A perturbação, devida à introdução de um dispositivo de amostragem com efeito de sucção inadequado, pode conduzir a uma discrepância da concentração das partículas na amostra relativamente ao fluído na conduta, em menor ou maior extensão, em função da granulometria destas, sendo especialmente relevante para partículas de dimensões iguais ou superiores a 3 μm (Allen, 1981), devido a maiores efeitos de inércia. Uma velocidade de amostragem no orifício, inferior à velocidade na conduta, ou seja em condições de sub-isocinetismo, provoca a deflexão do gás que se aproxima a velocidades superiores, levando a que parte das partículas mais leves o acompanhem, não entrando no bocal de amostragem, enquanto que as partículas maiores, devido à sua inércia, continuam a sua trajectória, penetrando no orifício. Assim resulta uma amostragem errónea, excessiva, na porção de partículas maiores. Por outro lado, se a velocidade de amostragem for superior à velocidade do escoamento, ou seja em condições de sobre-isocinetismo, dá-se o aparecimento de um fluxo de gás convergente para o orifício, arrastando as partículas mais leves, enquanto que as maiores seguem a sua trajectória inicial, não entrando no bocal de amostragem, resultando assim uma amostragem não representativa por excesso de partículas de pequenas dimensões.

Na Figura 4.11, é representada a trajectória das linhas de corrente, à entrada de uma sonda de captação, para situações de isocinetismo, sub-isocinetismo e sobre-isocinetismo.

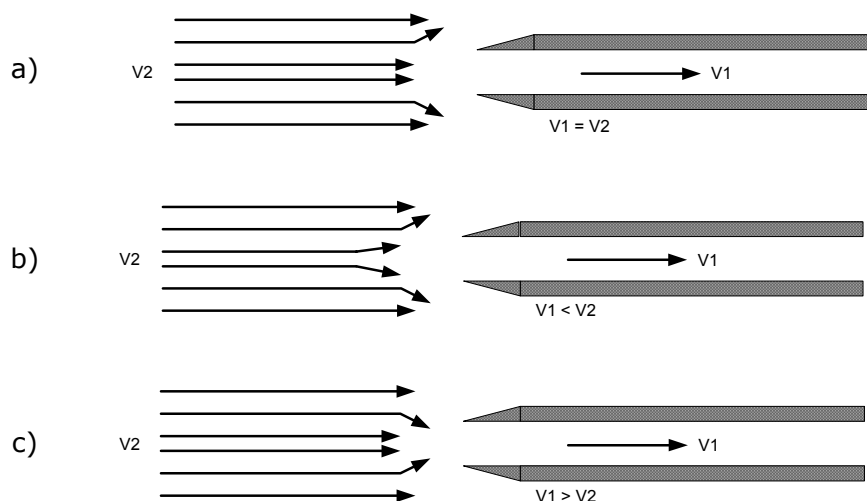


Figura 4.11 – Representação esquemática de situações de isocinetismo (a), sub-isocinetismo (b) e sobre-isocinetismo (c).

Velocidade do efluente / caudal de amostragem - A velocidade do efluente, enquanto factor que conduz à estratificação das partículas ao longo da conduta, de acordo com a sua dimensão e peso, influencia de forma determinante, a classificação granulométrica do MP exaustado. Aerodinamicamente, é expectável a ocorrência de maiores concentrações de partículas de maiores dimensões em zonas de menores velocidades de escoamento. Da mesma forma, a um aumento da velocidade de escoamento num determinado ponto de amostragem estará associado um aumento das dimensões do material exaustado.

“Sobre-amostragem” nos discos de impacto - Um dos parâmetros mais difíceis de controlar no processo de classificação granulométrica utilizado, uma vez que uma observação visual directa não é possível, respeita ao doseamento adequado das partículas depositadas nos filtros e nos discos de impacto que os suportam. É determinado pelo fabricante do equipamento um limite de 10 mg de MP por disco. Para lá deste valor, assume-se que a reentrada de MP conduz a uma deslocação na distribuição granulométrica no sentido das fracções mais finas. É, igualmente, referido que, perante MP que exiba algum grau de adesividade (o que acontece na generalidade dos casos), este limite pode ser excedido num factor de 2 ou 3, sem que tal interfira nos resultados finais. Desta forma, e de modo a evitar a sobrecarga de partículas nos níveis de maior acumulação, utilizaram-se períodos de amostragem de 30 minutos.

Os resultados da classificação foram analisados sob a forma de histogramas e curvas de distribuição granulométrica, correspondentes à gravimetria das fracções acumuladas em cada nível de classificação. A distribuição cumulativa das

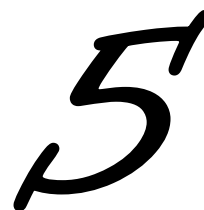
fracções mássicas, obtidas em função dos diâmetros considerados, possibilitou ainda, por interpolação linear, o cálculo dos seguintes parâmetros:

d_{50} – No contexto de todo o processo associado à classificação granulométrica de MP, o diâmetro médio equivalente (d_{50}) corresponde ao parâmetro de maior representatividade. O valor estimado corresponde à dimensão abaixo da qual se situa 50 % do total mássico de MP recolhido.

d_{10} e d_{90} – Os parâmetros d_{10} e d_{90} representam o tamanho de partícula abaixo do qual se situa, respectivamente, 10 e 90 % do total mássico de MP amostrado. Estes valores são representativos da amplitude da distribuição granulométrica obtida.

4.4.10. Caracterização de cinzas

Resultam do processo de combustão em estudo 4 fluxos de cinzas, que incluem, para além da fracção mineral associada aos combustíveis utilizados, material do leito (areia) e matéria inqueimada: cinzas do leito (C_L); cinzas recolhidas no primeiro ciclone (C_1); cinzas recolhidas no segundo ciclone (C_2); cinzas volantes (C_V). A ponderação da distribuição dos elementos C e S nestes fluxos assume particular relevância, no contexto da avaliação dos mecanismos associados à formação/redução de alguns dos poluentes atmosféricos em estudo, pelo que, sempre que disponíveis, considerar-se-ão os resultados relativos à caracterização elementar das cinzas, obtidos segundo a metodologia indicada na Tabela 4.4.



Apresentação e análise de resultados

5.1. Caracterização dos ensaios

5.1.1 Características dos combustíveis

O regime operativo do sistema de queima e a composição dos combustíveis influenciam de forma determinante o processo de combustão e, consequentemente, as características do efluente atmosférico originado. Os resultados relativos à caracterização dos combustíveis derivados de biomassa (CDB) e lotes de carvão em estudo, apresentados na Tabela 4.5, traduzem diferenças significativas entre os combustíveis utilizados. Na Figura 5.1 são apresentados, graficamente, os resultados relativos à respectiva análise imediata.

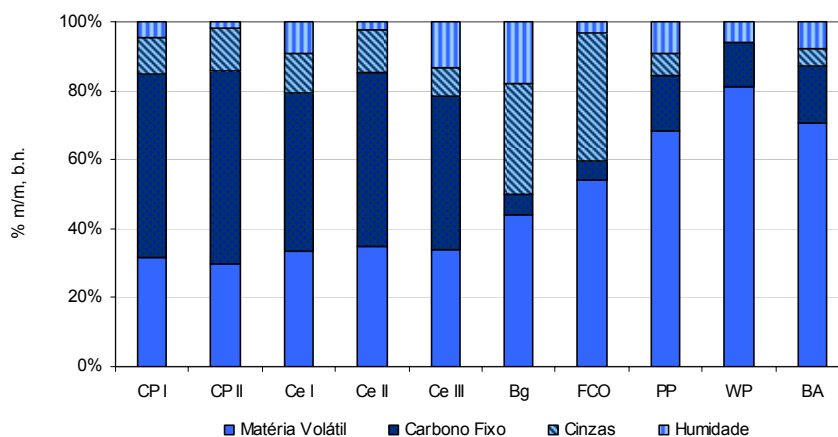


Figura 5.1 – Caracterização dos combustíveis utilizados – análise imediata.

Da análise aos resultados apresentados na Figura 5.1 destacam-se os seguintes pontos:

- Os teores mais elevados em MV, presentes em todos os CDB, quando comparados aos encontrados nos carvões (em base seca e sem cinzas, a MV presente nos CDB em estudo encontra-se sempre acima dos 80%, enquanto nos carvões o mesmo parâmetro não ultrapassa os 44%).
- Os elevados teores em resíduo mineral observados nos CDB de origem animal, superiores a 32% m/m (em base húmida), quando comparados aos observados nos restantes combustíveis - os carvões utilizados apresentam um valor médio de 10,8% m/m b.h., e os restantes CDB valores inferiores. Destaca-se ainda o baixo valor obtido para esta variável no combustível WP (apenas 0,4% m/m b.h.).
- Os maiores teores em carbono fixo (CF) observados nos carvões utilizados, quando comparados com os valores relativos aos CDB (valores médios cerca de cinco vezes superiores).

A quantidade e composição da matéria mineral, introduzida no sistema de queima com a alimentação dos combustíveis, pode interferir de forma determinante nos processos de formação e redução dos poluentes atmosféricos em estudo. A concentração dos principais elementos que constituem a matéria mineral nos combustíveis utilizados (em g/kg de combustível, b.h.) é apresentada na Figura 5.2. A análise aos resultados apresentados será feita, sempre que julgada pertinente para a avaliação dos níveis de emissão dos poluentes em estudo, nos pontos subsequentes.

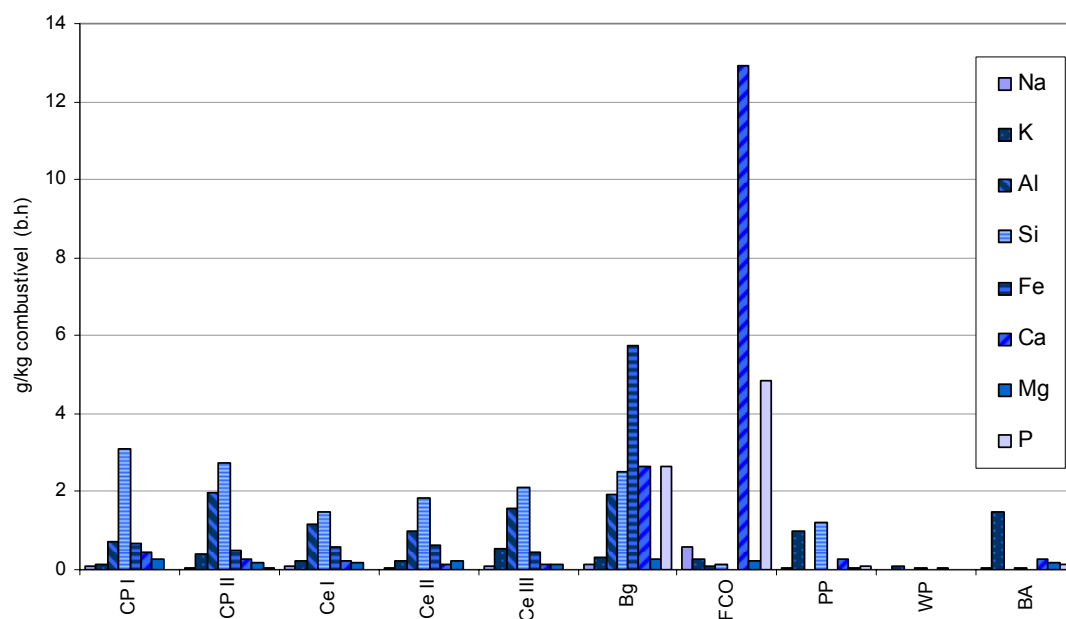


Figura 5.2 – Presença de Na, K, Al, Si, Fe, Ca, Mg e P (g/kg de combustível, b.h) nos combustíveis.

Os parâmetros carbono fixo e matéria volátil traduzem a importância relativa que as fases sólida e gasosa terão no processo de combustão em causa. A razão MV/CF, calculada para os diferentes combustíveis utilizados, é apresentada na Tabela 5.1. Destaca-se o facto deste parâmetro, nos CDB, apresentar uma ordem de grandeza consideravelmente maior que a observada nos carvões (entre 5 e 20 vezes superior).

Tabela 5.1 – Caracterização dos combustíveis – razão MV/CF.

Combustível	<i>Cpl</i>	<i>CplI</i>	<i>Cel</i>	<i>Cell</i>	<i>CellI</i>	<i>Bg</i>	<i>FCO</i>	<i>PP</i>	<i>WP</i>	<i>BA</i>
Razão MV/CF	0,6	0,5	0,7	0,7	0,8	7,5	10,0	4,2	6,6	4,3

5.1.2 Parâmetros de operação

A quantidade de biomassa adicionada à mistura combustível é estabelecida numa base mássica e não energética e o poder calorífico dos combustíveis utilizados varia com a mistura em causa. Estes factos levaram a que se tenham alterado os caudais de alimentação de combustível, com o intuito de manter a energia de entrada em valores próximos da potência nominal das instalações: ordens de grandeza de 270 MJ/h e 360MJ/h, nas campanhas de ensaios realizadas na IE₁ e na IE₂, respectivamente.

Algumas exigências e limitações operacionais condicionaram, no entanto, a definição de alguns valores relativos a este parâmetro. Por exemplo, nas campanhas FCO e BA, procurou-se diminuir a temperatura do leito, em função da quantidade de biomassa presente no combustível utilizado, de forma a prevenir eventuais fenómenos de aglomeração no leito devido à presença de maiores quantidades de metais alcalinos (resultados obtidos em ensaios anteriores sugeriram que este parâmetro deva ser mantido abaixo dos 800°C, na mono-combustão de FCO). Na campanha WP, a quantidade de carvão disponível para a realização dos ensaios era limitada, pelo que o valor de referência adoptado para a energia de entrada foi de 300MJ/kg.

Por outro lado, o sistema de alimentação utilizado apresenta limitações no que se refere ao caudal máximo de alimentação que suporta por combustível em causa. Esta ocorrência sustenta o facto de, em alguns ensaios de mono-combustão de biomassa (100%Bg, por exemplo, devido ao respectivo teor em cinzas), não ter sido possível aproximar os valores de energia de entrada dos definidos para os restantes ensaios.

Os valores relativos aos parâmetros operacionais, inerentes ao funcionamento do reactor, são apresentados, por ensaio realizado, na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Parâmetros operacionais (reactor)

Ensaio	Alimentação de combustível (kg/h)	Energia de entrada (MJ/h)	Temperatura do leito (°C)	Velocidade do gás no leito (m/s)	Velocidade do gás na coluna livre (m/s)	Excesso de ar (%)	Ar secundário (%)	Altura do leito estático (m)
100%Cpl	9,6	266	818	1,1	1,3	35	18	0,17
5%PP(Cpl)	9,8	265	813	1,0	1,2	31	20	0,17
15%PP(Cpl)	10,4	269	813	1,0	1,3	36	21	0,18
25%PP(Cpl)	10,6	260	769	0,9	1,2	31	23	0,17
100%PP	15,7	233	701	0,7	1,1	52	35	0,16
100%Cel	9,8	246	830	1,0	1,3	40	20	0,16
5%FCO(Cel)	10,0	245	785	1,0	1,2	40	20	0,17
15%FCO(Cel)	10,4	244	763	1,0	1,2	40	21	0,18
25%FCO(Cel)	10,8	242	752	1,0	1,3	39	26	0,18
100%FCO	15,4	215	739	1,0	1,4	83	46	0,20
100%CpII								
5%Bg(CpII)	13,7	368	844	0,9	1,2	40	25	0,50
15%Bg(CpII)	14,4	361	853	0,9	1,2	40	25	0,50
25%Bg(CpII)	15,3	358	842	0,9	1,2	40	25	0,50
100%Bg	25,4	264	843	0,9	1,3	50	30	0,50
100%Cell								
5%BA(Cell)	12,4	318	845	0,8	1,0	40	25	0,50
15%BA(Cell)	12,9	321	840	0,8	1,0	35	25	0,50
25%BA(Cell)	14,0	334	831	0,8	1,1	35	25	0,50
100%BA	20,3	353	766	1,0	1,5	45	25	0,50
100%CellI								
5%WP(CellI)	12,4	300	843	0,7	1,0	37	25	0,50
15%WP(CellI)	13,4	313	842	0,7	1,0	36	28	0,50
25%WP(CellI)	13,8	313	841	0,7	1,0	36	30	0,50
100%WP	18,3	316	831	0,8	1,2	38	33	0,50

Note-se que, no caso particular do ensaio 100%Bg (realizado na IE₂) e nos ensaios da campanha WP, foi possível manter os valores de temperatura do leito na ordem de grandeza desejada (840-850°C), apesar das limitações indicadas e dos baixos valores de carbono fixo destes combustíveis (menores índices de combustão no leito), por ajuste (diminuição) da quantidade de calor extraído através dos permutadores imersos no leito.

Os CDB utilizados apresentam uma razão MV/CF consideravelmente superior à observada na totalidade dos carvões, conforme o apresentado na Tabela 5.1. Este facto levou a que, durante a realização dos ensaios respeitantes a estes combustíveis, se tenham observado aumentos de temperatura na coluna livre, traduzindo uma maior relevância da fase gasosa no processo de combustão associado. A distribuição de temperaturas ao longo do reactor, apresentada nos gráficos da Figura 5.3, é ilustrativa desta situação.

Nesta figura é possível observar perfis de temperatura consideravelmente distintos: nos ensaios de mono-combustão de carvão as temperaturas no leito e à saída do reactor são, em média, de cerca de 830°C e cerca de 630°C, respectivamente; nos ensaios de mono-combustão de CDB (com excepção do ensaio 100%Bg) esta diferença diminui consideravelmente, devido ao aumento da temperatura na coluna livre e à diminuição das temperaturas no leito (no ensaio 100%PP, por exemplo, atinge-se o valor máximo de temperatura entre os 1,5 e os 2,0m acima da placa de distribuição, o que leva a que os gases sejam escoados para fora do reactor a uma temperatura superior, em cerca de 100°C, à observada no ensaio de mono-combustão do carvão CpI). Nos ensaios de co-combustão obtêm-se resultados intermédios para as variáveis consideradas. Encontra-se uma inversão desta tendência na campanha de ensaios relativa ao combustível Bg (as temperaturas ao longo da coluna livre diminuem com a adição de maiores quantidades de biomassa), apesar dos baixos teores em carbono fixo deste CDB (11,7% m/m, b.s.s.c.). Na origem desta ocorrência estará a diminuição do poder calorífico das misturas de combustíveis em estudo nesta campanha, com a adição de maiores quantidades de Bg (o poder calorífico inferior dos combustíveis utilizados nos ensaios 5%Bg(CpII) e 100%Bg foi, respectivamente, 27,6MJ/kg e 10,0MJ/kg) associado às limitações do sistema de alimentação, que não possibilitaram “corrigir” a energia de entrada (alimentando maiores quantidades de combustível).

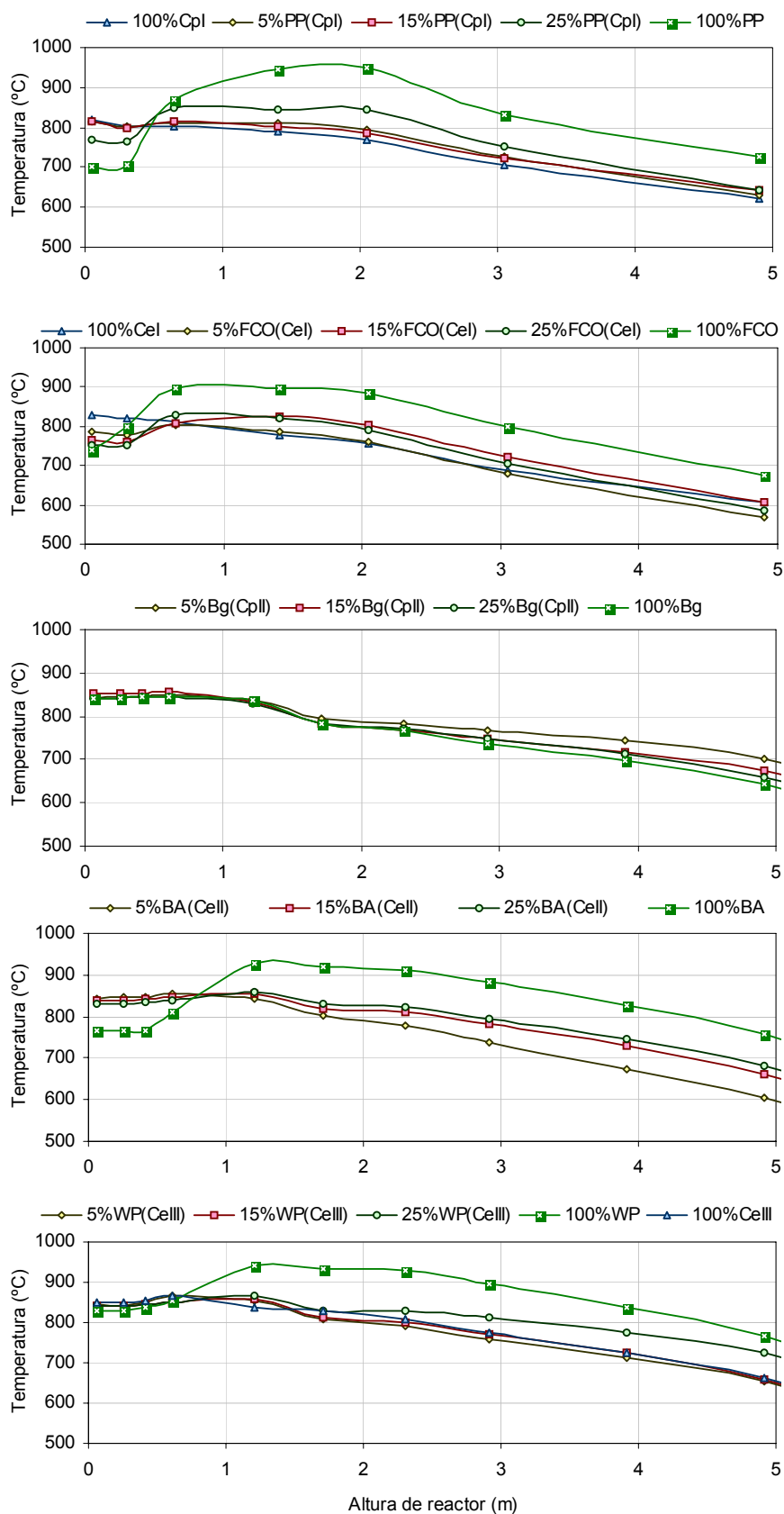


Figura 5.3 – Caracterização dos ensaios – Perfis de temperaturas no reactor.

Note-se que, embora o perfil de temperaturas no interior do reactor possa influenciar a temperatura dos gases à saída da chaminé, os valores de “*temperatura dos gases*”, apresentados na Tabela 5.6, podem não traduzir esta situação, uma vez que realização dos ensaios de determinação de PTS (devido a exigências operacionais) ocorreu durante o período de estabilização da temperatura neste ponto (que ocorre tipicamente entre as 3 e as 4 horas de funcionamento consecutivo do reactor). As temperaturas médias apresentadas encontram-se desta forma dependentes do exacto período em que ocorreu a realização do respectivo ensaio.

A percentagem de excesso de ar utilizada como referência para a realização dos ensaios respeitou a valores situados entre os 35 os 40%. A utilização de valores superiores desta variável nos ensaios de mono-combustão de FCO (83%), PP (52%) e Bg (50%) deveu-se a factores relacionados com: a manutenção de condições aerodinâmicas apropriadas no leito; o controlo de temperatura; a criação de condições favoráveis à queima de uma maior quantidade de MV na coluna livre (maior quantidade de ar secundário).

A altura do leito foi mantida constante ao longo dos ensaios realizados em cada uma das instalações experimentais. A variação observada entre a IE1 (0,16 a 0,18 m) e a IE2 (0,50 m) encontra-se associada a aspectos relacionados com o desenho e a dimensão dos reactores em causa.

5.1.3 Produção e qualidade das cinzas

A produção de cinzas foi estimada por pesagem das fracções acumuladas nos ciclones e no leito e através dos resultados obtidos durante o ensaio de determinação de PTS (material particulado emitido através da chaminé). Os valores relativos aos caudais de cinzas volantes, acumuladas no primeiro e segundo ciclone (C_1 e C_2) e emitido na chaminé (C_v) são apresentados, por ensaio, na Figura 5.4.

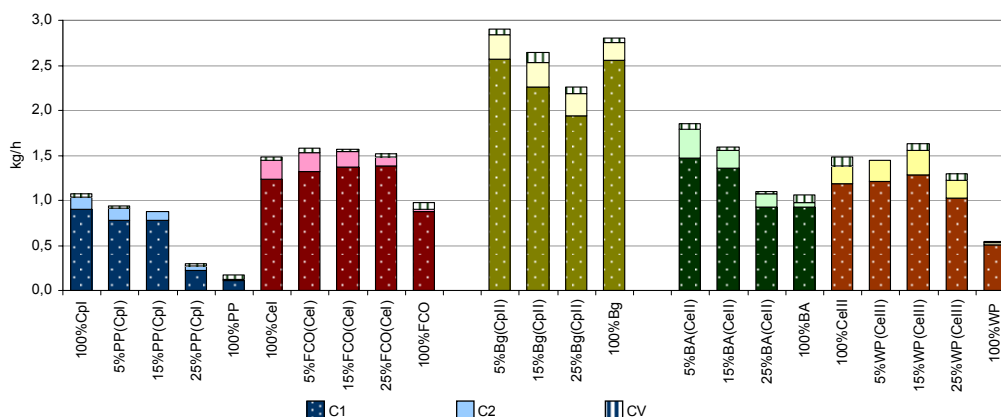


Figura 5.4 – Caudal de cinzas volantes (kg/h) acumuladas nos ciclones (C_1 e C_2) e emitidas pela chaminé (C_v).

A presença dos elementos C e S nos fluxos de cinzas C_L , C_1 e C_2 foi obtida com o recurso a um analisador automático (LECO SC 144DR). Os respectivos resultados são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Percentagem mássica de C e S nas cinzas do leito e cinzas acumuladas nos ciclones.

Ensaio	%C (C _L)	%C (C ₁)	%C (C ₂)	%S (C _L)	%S (C ₁)	%S (C ₂)
100%Cpl	<LQ (0,6%)	53,4	54,3	<LQ (0,1%)	1,3	1,2
5%PP(Cpl)	<LQ (0,6%)	51,4	53,6	0,1	1,8	1,2
15%PP(Cpl)	1,2	55,1	43,7	0,1	1,5	1,9
25%PP(Cpl)	<LQ (0,6%)	29,6	12,5	0,1	2,1	2,2
100%PP	<LQ (0,6%)	1,2	0,9	0,2	1,3	2,6
100%Cel	<LQ (0,6%)	26,7	38,2	<LQ (0,1%)	0,9	0,7
5%FCO(Cel)	<LQ (0,6%)	29,3	34,3	<LQ (0,1%)	1,1	0,7
15%FCO(Cel)	<LQ (0,6%)	22,5	27,7	0,1	1,1	0,8
25%FCO(Cel)	<LQ (0,6%)	12,2	15,9	0,1	1,3	1,1
100%FCO	<LQ (0,6%)	0,1	0,2	0,2	0,7	2,1
100%CplI						
5%Bg(CplI)	<LQ (0,5%)	30,3	43,6	<LQ (0,3%)	0,50	0,75
15%Bg(CplI)	<LQ (0,5%)	23,9	27,3	0,02	0,39	0,76
25%Bg(CplI)	<LQ (0,5%)	47,7	30,7	0,02	0,70	0,83
100%Bg	<LQ (0,5%)	0,6	1,2	0,04	0,82	1,93
100%Cell						
5%BA(Cell)	<LQ (0,5%)	20,1	43,6	<LQ (0,3%)	0,51	0,66
15%BA(Cell)	<LQ (0,5%)	13,6	31,5	0,02	0,65	0,89
25%BA(Cell)	<LQ (0,5%)	9,4	31,7	<LQ (0,3%)	0,44	1,00
100%BA	<LQ (0,5%)	0,2	0,6	<LQ (0,3%)	0,31	4,6
100%CellI	<LQ (0,5%)	29,2	41,0	<LQ (0,3%)	0,79	0,44
5%WP(CellI)	<LQ (0,5%)	34,5	40,5	<LQ (0,3%)	0,67	0,42
15%WP(CellI)	<LQ (0,5%)	40,3	40,0	<LQ (0,3%)	0,59	0,42
25%WP(CellI)	<LQ (0,5%)	29,2	38,6	<LQ (0,3%)	0,54	0,13
100%WP	<LQ (0,5%)	0,6	1,6	<LQ (0,3%)	0,22	2,57

Fonte: COPOWER Anexx Report (2007); LQ – Limite de Quantificação;

Dos resultados apresentados na tabela anterior, relativos à percentagem de C no fluxo C_L, e com excepção do ensaio 15%PP, infere-se que a presença de material inqueimado nas cinzas do leito é insignificativa. Nesta perspectiva o S, quando detectado nesta fracção, respeitará essencialmente a S proveniente da retenção de SO₂.

Os resultados referidos nos parágrafos anteriores e os teores em cinzas associadas à presença de matéria mineral (definida como a soma das quantidades de K, Na, Al, Si, Fe, Ca, Mg e P nos combustíveis), apresentados na Tabela 4.5, permitiram estimar a quantidade total de cinzas produzida no final do processo de combustão e as suas fracções (cinzas associadas à matéria mineral e a material não queimado). Embora não apresentadas na tabela anterior e pouco significativas (percentagens abaixo de 1% ou do limite de quantificação) consideraram-se, para efeitos deste cálculo, as percentagens de H e N presentes nos fluxos de cinzas em estudo. Para as cinzas volantes (C_v) assumiram-se as mesmas percentagens de C,H,N e S que as relativas à fracção C_2 . Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.5.

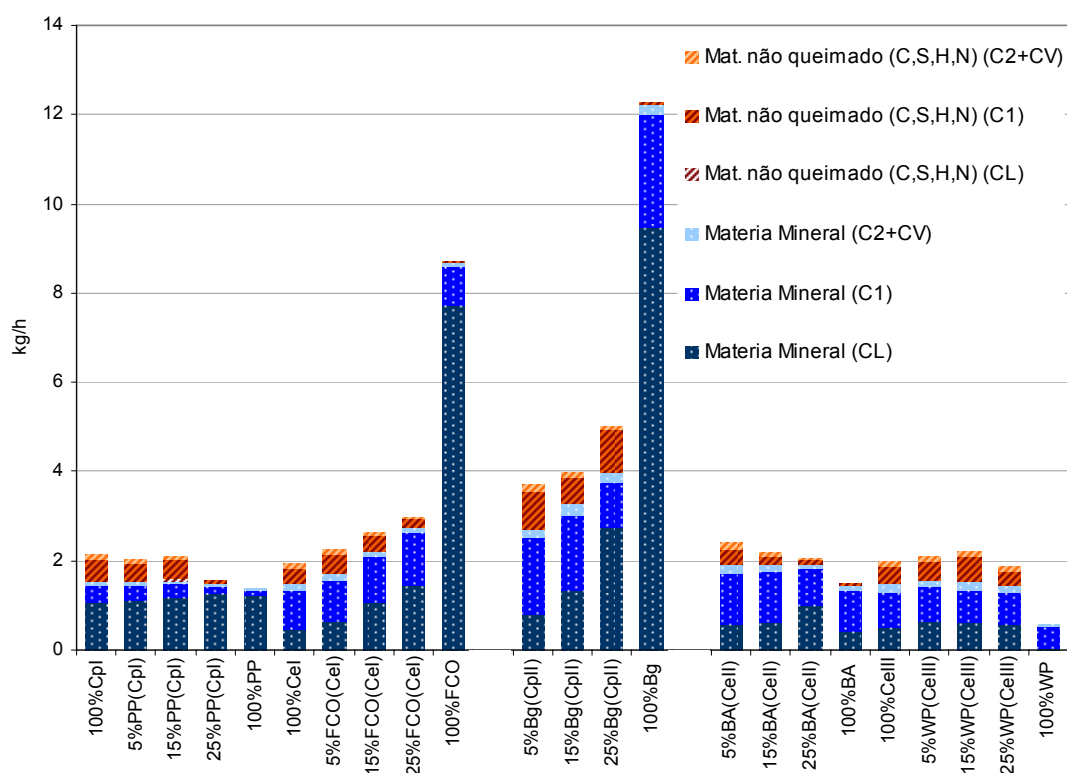


Figura 5.5 – Distribuição de cinzas associadas a matéria mineral e a material não queimado pelos diversos fluxos.

A análise aos dados apresentados nas figuras 5.4 e 5.5 será feita nos pontos seguintes, sempre que se assuma como pertinente para a avaliação das emissões dos poluentes em estudo. Ainda assim, destacam-se os seguintes pontos:

- A percentagem média de material inqueimado nas cinzas dos ensaios de mono-combustão de carvão foi de 25,6%, enquanto o mesmo parâmetro, nos ensaios de mono-combustão de CDB se cifrou em 0,7%. Com excepção dos ensaios 25%Bg(CpII) e 15%WP(CeIII) observam-se decréscimos nesta variável, ao longo das campanhas de ensaios em causa, com o aumento da percentagem de CDB na mistura combustível.
- A retenção no leito de cinzas associadas à matéria mineral aumentou, sempre que houve incrementos ou manutenção dos caudais de MM alimentados, com o acréscimo das quantidades de CDB nas misturas combustíveis (assume-se que mais de 77% da MM introduzida tenha ficado retida no leito nos ensaios de mono-combustão de PP, FCO e Bg). A este facto associa-se, para além da influência dos elementos constituintes da matéria mineral em causa, as características físico-químicas dos combustíveis (a matéria mineral do combustível FCO, por exemplo, encontra-se associada, essencialmente, a fragmentos de ossos de dimensão variável, que não sofrem alterações significativas durante o processo de combustão, acumulando-se no leito).

5.2. Emissões de CO, NO_x e SO₂

Na Tabela 5.4 apresentam-se os níveis de emissão de CO, NO_x e SO₂, relativos aos dois pontos de amostragem considerados: chaminé e saída do segundo ciclone. Note-se que, enquanto os primeiros referem-se exclusivamente a dados obtidos durante o período de realização do ensaio de amostragem de PTS (devido a limitações do sistema de amostragem), os segundos reportam o período de funcionamento do reactor subsequente à estabilização da concentração de poluentes no efluente. Para além das discrepâncias inerentes à utilização de equipamentos de amostragem baseados em metodologias de medição distintas e da influência do local de medição, este facto justifica a discordância de valores (relativa, uma vez que a respectiva ordem de grandeza é, em geral, semelhante) observada em alguns ensaios. Tendo em conta as considerações anteriores e o facto de nem sempre ter sido possível monitorizar as emissões gasosas na chaminé, considerar-se-ão como objecto de análise e para efeitos do presente estudo unicamente os resultados obtidos à saída do segundo ciclone.

Tabela 5.4 – Emissões de CO, NO_x e SO₂

Poluente (mg/m ³ (n), 11%O ₂)	CO		NO _x		SO ₂	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
100%Cpl		437		185		380
5%PP(Cpl)		370		168		333
15%PP(Cpl)		291		161		251
25%PP(Cpl)		209		133		4
100%PP		8		199		1
100%Cel		408		228		995
5%FCO(Cel)		302		146		903
15%FCO(Cel)		258		148		740
25%FCO(Cel)		226		159		641
100%FCO		80		342		44
100%CplI						
5%Bg(CplI)	472	595	204	209	556	601
15%Bg(CplI)	674	671	217	211	779	841
25%Bg(CplI)	575	654	175	179	846	967
100%Bg	16	15	406	341	2730	2806
100%Cell						
5%BA(Cell)	128	168	200	148	886	979
15%BA(Cell)	157	167	136	117	782	871
25%BA(Cell)	134	145	136	99	580	681
100%BA	13	7	173	145	8	21
100%CellI	215	326	198	113	794	841
5%WP(CellI)	271	407	160	102	701	816
15%WP(CellI)		339		105		749
25%WP(CellI)	248	352	131	105	530	663
100%WP	7	2	98	89	0	5

(1) – Dados obtidos directamente na chaminé e relativos ao período de amostragem de PTS; (2) – Resultados à saída do segundo ciclone, obtidos após estabilização da concentração dos poluentes;

Para efeitos de análise de resultados calcularam-se os caudais mássicos de emissão destes poluentes, tendo por base as devidas concentrações medidas nos efluentes, e a estimativa dos caudais totais de gás à saída do reactor e no local de medição (considerando o excesso de ar utilizado, a composição dos combustíveis, a composição típica do ar atmosférico, a concentração de O₂ medida no local de amostragem e outros parâmetros com pertinência para o cálculo em causa). Desta forma, para efeitos de cálculo da relação quantitativa de reagentes e produtos das reacções químicas, implícita ao processo de combustão, assumiram-se as seguintes reacções:

- Formação de Dióxido de Carbono $C + O_2 \rightarrow CO_2$ (R 5.1)
- Formação Dióxido de Azoto $\frac{1}{2}N_2 + O_2 \rightarrow NO_2$ (R 5.2)
- Formação de Vapor de Água $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ (R 5.3)
- Formação de Dióxido de Enxofre $S + O_2 \rightarrow SO_2$ (R 5.4)

Note-se que, para efeitos de cálculo do caudal total de gás, e considerando a eficiência associada ao sistema de queima escolhido e ao excesso de ar proposto, não foi considerada a eventual formação de monóxido de carbono ou de outros compostos cujas reacções envolvam o consumo de oxigénio. Assumiram-se ainda como premissas uma composição do ar de alimentação de 77%N₂ e 23%O₂ (m/m) e que 10% do N presente combustível reage para formar NO₂. No cálculo da quantidade de vapor de água adicionada ao sistema, por via da introdução do ar de combustão, utilizou-se um valor de humidade absoluta de 0,013 kgH₂O/kgAr, calculado com base num valor médio de humidade relativa de 75% e num valor de humidade absoluta no ponto de saturação (20°C) de 0,0173 kgH₂O/kgAr.

5.2.1. Emissões de CO

As emissões de CO, medidas à saída do segundo ciclone, são apresentadas na Figura 5.6.

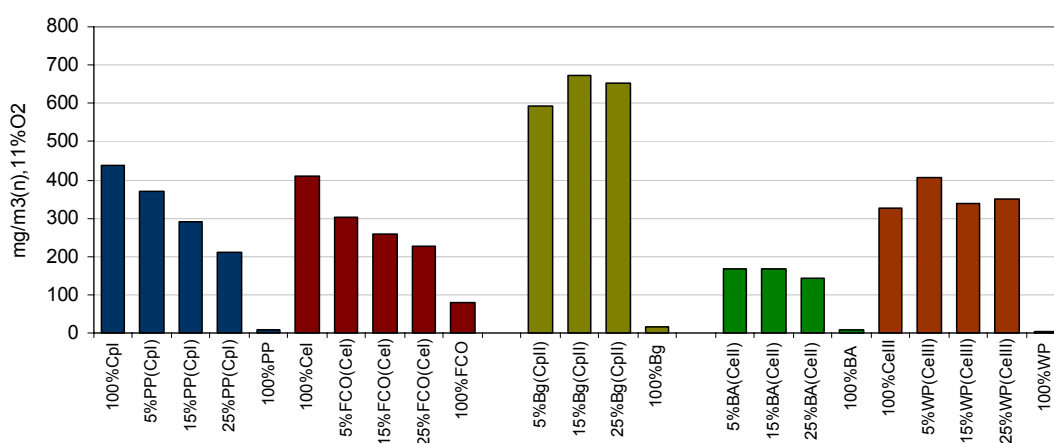


Figura 5.6 – Emissões de CO à saída do segundo ciclone (mg/m³(n), 11%O₂).

Um ponto relevante na análise às emissões deste poluente refere-se ao facto de se terem observado diferenças significativas entre as concentrações medidas à saída do segundo ciclone (apresentadas na Tabela 5.4) e as concentrações medidas à saída do reactor. Na Tabela 5.5 são apresentados os resultados obtidos neste ponto de amostragem, relativos aos ensaios em que se procedeu à sua monitorização. A obtenção de dados à saída do reactor foi realizada durante parte do período total de funcionamento do reactor, alterando momentaneamente o circuito de alimentação de gases do equipamento HORIBA CMA-680.

Tabela 5.5 – Emissões de CO à saída do reactor ($\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$, 11% O_2)

Ensaio	CO ($\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$, 11% O_2)
100%Cpl	353
5%PP(Cpl)	161
15%PP(Cpl)	153
25%PP(Cpl)	71
100%PP	1
100%Cel	206
5%FCO(Cel)	199
15%FCO(Cel)	110
25%FCO(Cel)	76
100%FCO	106
15%Bg(CpII)	224
25%Bg(CpII)	218
100%Cell	210
5%WP(Cell)	141
15%WP(Cell)	113
25%WP(Cell)	139
100%WP	1

As séries de resultados obtidas ao longo das monitorizações efectuadas à saída do reactor, nos ensaios com carvão, para além de apresentarem valores médios de CO inferiores aos obtidos à saída do segundo ciclone, apresentam uma estabilidade na ordem de grandeza dos valores medidos não concordante com o verificado nas restantes medições (onde a ocorrência de concentrações estáveis de CO aconteceu apenas algumas horas após o início do funcionamento do reactor). De forma a ilustrar as considerações anteriores e a exemplificar o tipo de análise efectuado às séries de resultados obtidas, na Figura 5.7 é apresentada a monitorização da concentração de CO efectuada durante o ensaio 100%Cel, após o período de estabilização do funcionamento do reactor, com o analisador de gases HORIBA CMA-680.

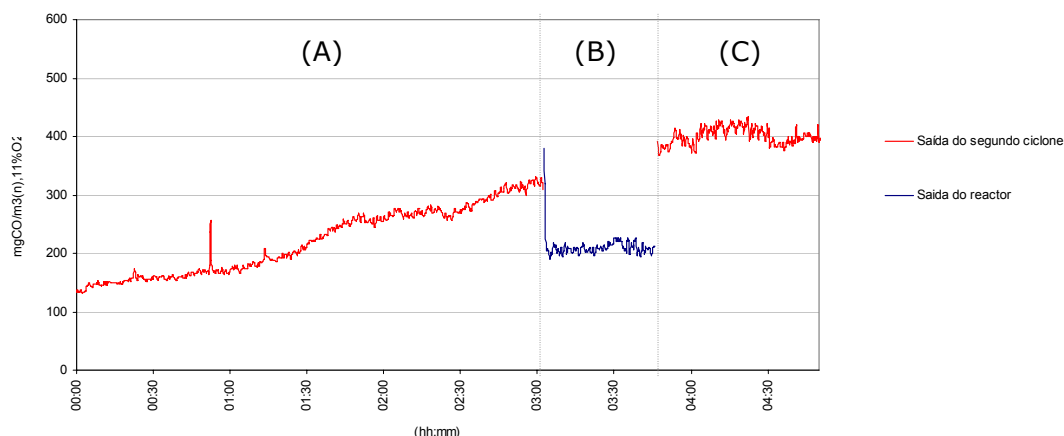


Figura 5.7 – Evolução das concentrações de CO: medições à saída do segundo ciclone e à saída do reactor – Ensaio 100%Cel.

Na figura são identificados três períodos de medição distintos:

(A) – Medições efectuadas à saída do segundo ciclone. Período de estabilização das concentrações de CO neste ponto de amostragem (média de 221 mg/m³(n) a 11%O₂, com um desvio padrão de 58);

(B) – Medições efectuadas à saída do reactor. Média de 206 mg/m³(n) a 11%O₂ (valor apresentado na Tabela 5.5), desvio padrão igual a 8;

(C) - Medições efectuadas à saída do segundo ciclone. Média de 408 mg/m³(n) a 11%O₂ (valor apresentado na Tabela 5.4), desvio padrão igual a 14.

As séries de resultados decorrentes das medições efectuadas directamente na chaminé, com o aparelho TESTO 350, mostram tendências evolutivas (subida das concentrações de CO ao longo do tempo nos ensaios realizados com carvão) semelhantes às observadas à saída do segundo ciclone - na Figura 5.8, é apresentada, a título de exemplo, a evolução das concentrações de CO, na chaminé de exaustão, durante os ensaios da campanha WP. Note-se, no entanto, que o período monitorizado corresponde apenas ao período durante o qual se realizou a amostragem de PTS e que, como tal, não são objecto de análise os resultados obtidos após a estabilização das concentrações de CO, observada nas medições de maior duração, realizadas à saída do segundo ciclone.

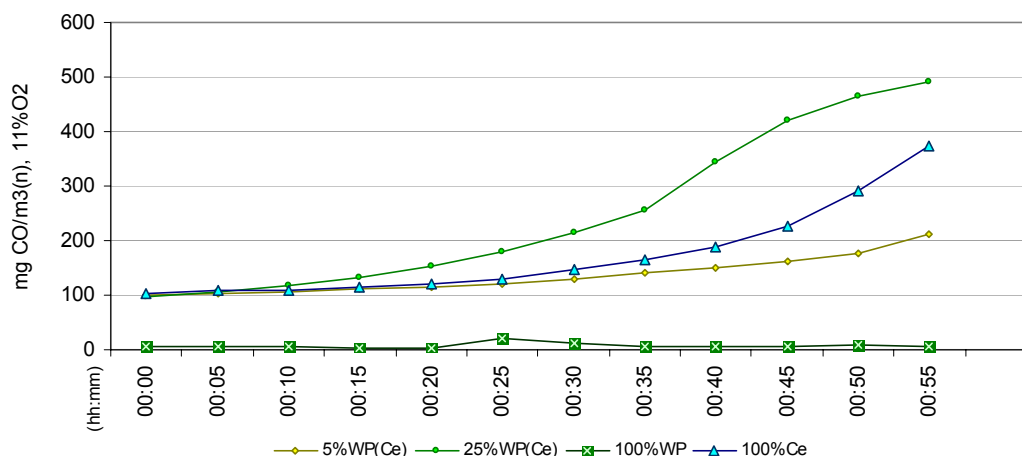


Figura 5.8 – Evolução das concentrações de CO: medições na chaminé – Ensaios da campanha WP.

Depreende-se dos resultados apresentados anteriormente que o aumento da concentração de CO ao longo dos ensaios com carvão (e posterior estabilização em valores consideravelmente superiores aos observados à saída do reactor) estará associado a um acontecimento cuja ocorrência se situará a jusante do reactor e a montante da conduta de exaustão.

A produção de CO no sistema de ciclones poderá dever-se à presença de carbono inqueimado nas cinzas (quentes) acumuladas nos reservatórios e à sua posterior combustão em condições ineficientes (baixa temperatura e difusão ineficiente do O_2 nas camadas de cinzas). A estabilização das concentrações de CO emitidas, observada algumas horas depois do início do funcionamento do reactor, dever-se-á ao estabelecimento de uma situação de equilíbrio nos ciclones, associada ao progressivo aquecimento destes espaços (devido à passagem do efluente e à acumulação de cinzas quentes) e à cessação de qualquer fenómeno significativo de conversão de C nas camadas inferiores de cinzas acumuladas, devido à ausência de O_2 . Segundo esta hipótese dois parâmetros assumem particular relevância: a quantidade de cinzas acumuladas nos ciclones e os teores em carbono inqueimado das mesmas. Na Figura 5.9 apresentam-se as quantidades de cinzas acumuladas nos ciclones e as quantidades totais de CO emitido, por ensaio considerado.

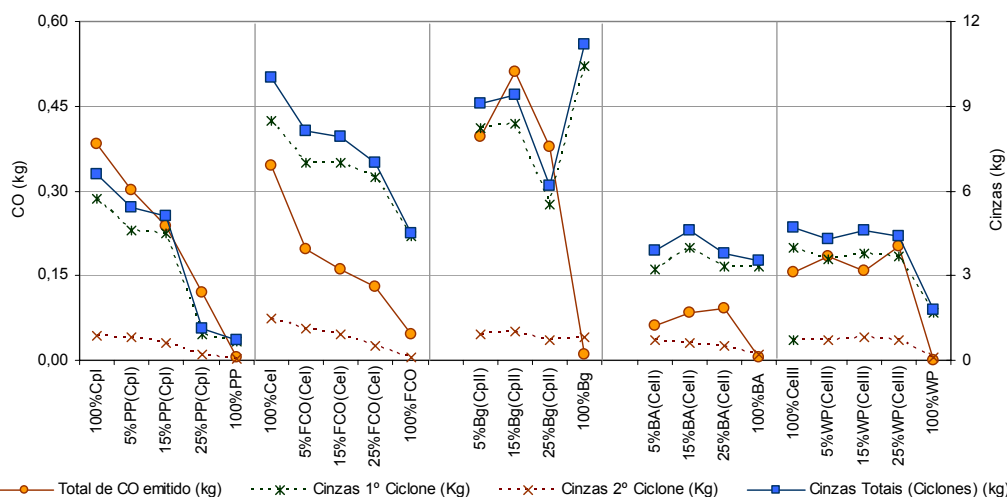


Figura 5.9 – Quantidade total de CO emitido (kg) e quantidade de cinzas acumuladas nos ciclones (kg) durante os ensaios realizados.

Os resultados apresentados na Figura 5.9 anterior demonstram a ocorrência de alguma correlação entre os teores de CO emitidos e a quantidade de cinzas acumuladas nos ciclones, observados ao longo das campanhas de ensaios realizadas. Encontram-se exceções a este comportamento nos ensaios 100%Bg, 5%WP e 25%WP, a que se poderão associar variações da percentagem de carbono inqueimado nas cinzas recolhidas e a influência de variáveis das quais dependem as quantidades capturadas nos ciclones (diâmetro do material particulado, velocidade do escoamento, quantidade de matéria mineral adicionada ao sistema de queima através dos combustíveis, entre outras). Note-se que o total de cinzas, introduzidas no reator por via da alimentação do combustível, ao longo do ensaio 100%Bg (cerca de 33,1kg) é mais de 4 vezes superior aos valores relativos aos restantes ensaios da campanha em causa (5,8, 8,2, e 7,5kg para os ensaios 5%Bg(CPII), 15%Bg(CPII) e 25%Bg(CPII), respectivamente), o que explica a ocorrência de maiores índices de retenção de cinzas nos ciclones (conforme o apresentado na Figura 5.4). Os baixos valores de carbono inqueimado nas cinzas capturadas nos ciclones, durante o ensaio 100%Bg (0,6% e 1,2% m/m no primeiro e segundo ciclone, respectivamente, segundo o exposto na Tabela 5.3) estarão, desta forma, na origem da baixa ordem de grandeza dos teores de CO observados à saída do segundo ciclone ($15\text{mg/m}^3(\text{n})$, $11\%\text{O}_2$).

Note-se que o aumento da presença de material inqueimado nas cinzas nos ensaios com maior percentagem de carvão (segundo o exposto na Figura 5.5) poderá estar associado a factores como o aumento das quantidades de carbono fixo no combustível introduzido no sistema de queima e a diminuição da

temperatura ao longo da coluna livre, com respectiva diminuição da eficiência da combustão nesta área.

Os mesmos factores poderão estar na origem da variação das emissões de CO à saída do reactor, segundo o exposto na Tabela 5.5. A diminuição da quantidade de matéria combustível na fase sólida (o processo de combustão na fase gasosa é, genericamente, mais favorável no que se refere à ocorrência de melhores condições de mistura ar/combustível) e a adequação das condições operacionais a este facto (aumento da percentagem de ar secundário) poderá estar na origem na diminuição das emissões de CO observadas, salvo duas excepções (ensaios 100%FCO e 25%WP(CeIII)), ao longo das campanhas em que se procedeu à sua monitorização.

Relativamente ao ensaio de mono-combustão de FCO, destaca-se a ordem de grandeza dos resultados obtidos ($106 \text{ mg/m}^3(\text{n})$, $11\%\text{O}_2$), significativamente superior à observada nos restantes ensaios de mono-combustão de CDB (valor médio de $8 \text{ mg/m}^3(\text{n})$, $11\%\text{O}_2$). A origem desta ocorrência poderá associar-se à utilização de ar de combustão em quantidades excessivas e com uma partição desadequada - o caudal de ar secundário neste ensaio (60kg/h) foi superior, em 50%, à média dos mesmos valores, relativos aos restantes ensaios de mono-combustão de CDB. Este facto terá tido como consequências a diminuição da temperatura na coluna livre, comparativamente aos restantes ensaios em análise (com excepção do ensaio 100%Bg), conforme o exposto na Figura 5.3, e a diminuição do tempo de residência da matéria volátil, o que poderá ter contribuído de forma determinante para a diminuição dos índices de conversão de CO nesta área.

Considerando os dados apresentados no ponto 5.1.3, relativos à quantidade e qualidade (teor em C) das cinzas recolhidas ao longo dos ensaios, e os caudais de emissão de CO, é possível estimar (negligenciando a presença deste elemento em COV e outros compostos vestigiais), a eficiência da conversão C em CO_2 , da qual depende a eficiência do processo de combustão. O aumento deste parâmetro (definido como $\eta = (A/B) \cdot 100$, em que A e B correspondem à massa de C convertido em CO_2 e à massa total deste elemento introduzida no reactor, respectivamente) ao longo das campanhas em estudo (observável na Figura 5.10), com presença de maiores quantidades de CDB, reforça as considerações anteriores.

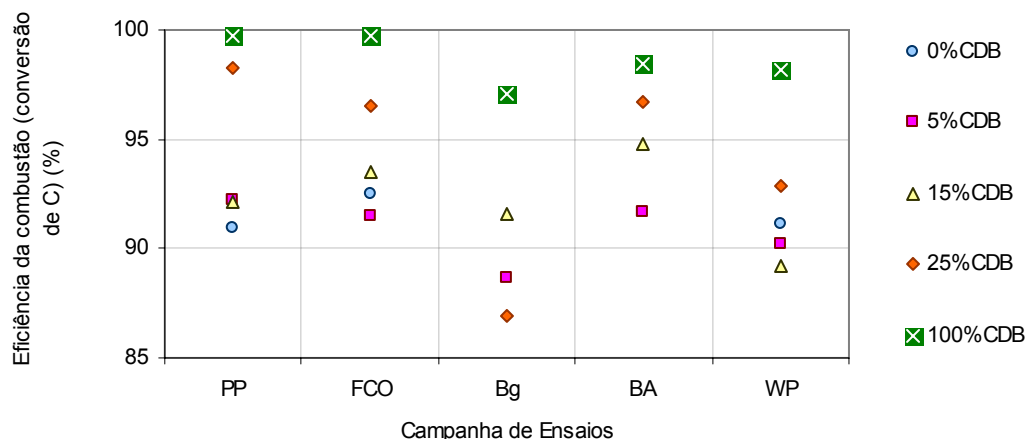


Figura 5.10 – Eficiência do processo de combustão (% de C convertido em CO₂)

5.2.2. Emissões de NO_x

Assumindo que, sob as condições operatórias em causa, a formação de NO_x terá como única origem significativa a conversão de parte do N presente nos combustíveis (N-comb), conforme o referido no ponto 3.3 - o registo de temperatura mais elevado, ao longo da totalidade dos ensaios em causa, foi de 949°C, no termopar "T₅" (localizado à cota de 2,05m, segundo o apresentado na Tabela 4.3), durante o ensaio 100%PP - seria expectável um aumento das emissões de NO_x com a queima de combustíveis com maiores teores deste elemento. As emissões de NO_x, medidas à saída do segundo ciclone por ensaio considerado, e as respectivas percentagens de N-comb, são apresentadas na Figura 5.11.

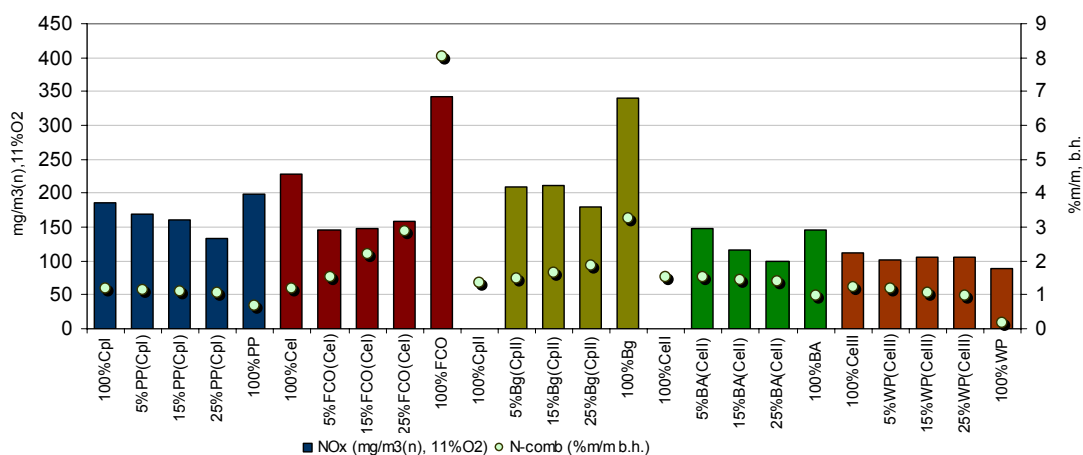


Figura 5.11 – Emissões de NO_x (mg/m³(n), 11%O₂) e percentagens de N nos combustíveis (%m/m)

Os resultados obtidos e o cálculo das percentagens de conversão de N-comb em NO_x , apresentadas na Figura 5.12 com o caudal de N-comb introduzido no reator, revelam alguns factos que, para além de contrariarem a linearidade desta relação, indiciam a influência de outros parâmetros nas quantidades de NO_x emitidas (à formação deste composto associa-se uma complexidade superior àquela implícita ao simples efeito de “diluição” do N-comb).

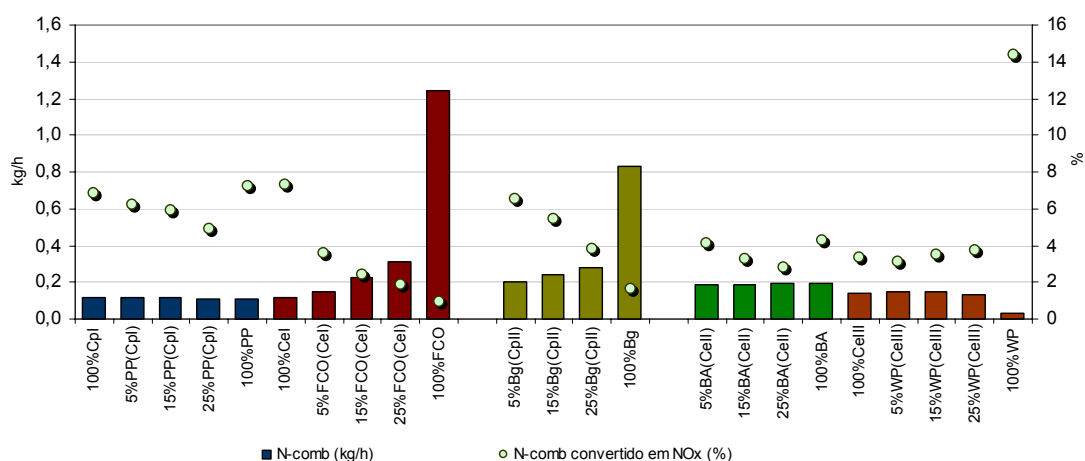


Figura 5.12 – Caudal de N-comb (kg/h) / Percentagem de Conversão de N-comb em NO_x

Note-se que os ensaios em se observaram maiores concentrações de NO_x no efluente (valores próximos de 340mg/m^3 , $11\%\text{O}_2$) correspondem não só àqueles em que se procedeu à introdução de maiores quantidades de N-comb no reator como, simultaneamente, aos ensaios em que observaram as menores percentagem de conversão deste elemento em NO_x (1,0% e 1,6% nos ensaios 100%FCO e 100%Bg, respectivamente). No que se refere a este parâmetro, a mono-combustão deste tipo de CDB (de origem animal) contrasta com o observado na mono-combustão dos CDB de origem vegetal (PP, BA e WP) onde se observaram, no contexto das respectivas campanhas, os valores mais elevados desta variável. O aumento das percentagens de conversão de N-comb em NO_x observado nestes ensaios poderá dever-se à diminuição da redução heterogénea do NO_x devido à menor presença de resíduo carbonoso no leito (cujá ocorrência depende, essencialmente, da presença de carvão na mistura de combustíveis), segundo o descrito no ponto 3.3. Note-se que, os teores em carbono nas cinzas dos fluxos C_1 e C_2 situaram-se, nos ensaios de mono-combustão de CDB, sempre abaixo de 1,6% (m/m), enquanto a mesma variável, nos ensaios de mono-combustão de carvão, apresentou valores acima de 26% (m/m), segundo o exposto na Tabela 5.3. Este factor terá sido compensado, nos ensaios 100%FCO e 100%Bg pela presença de maiores quantidades de matéria mineral e pela

consequente formação de um "leito activo", com compostos como CaO, MgO e Fe_2O_3 (a quantidade de Ca, Mg e Fe nestes ensaios foi de, respectivamente, 2,0 e 2,2kg/h, valor cerca de 20 vezes superior ao observado nos ensaios de mono-combustão de BA e PP), capazes de promover a catalisação dos NO_x em N_2 , segundo o descrito no ponto 3.3 (Fryda *et al.*, 2007; Johnson, 1994; Svoboda e Pohorely, 2004).

Infere-se das figuras anteriores que a co-combustão dos CDB e lotes de carvão em estudo fez diminuir, comparativamente à mono-combustão destes combustíveis, as emissões de NO_x . A única excepção a este facto respeita ao ensaio 100%WP, no qual, apesar da elevada percentagem de conversão de N-comb em NO_x (14,3% quando a média dos restantes ensaios se situou 4,2%) se observaram menores concentrações de NO_x no efluente, comparativamente ao verificado nos restantes ensaios da campanha em causa. Os baixos teores em matéria mineral e N-comb deste combustível – abaixo dos 0,2% m/m b.h – estarão na origem destas ocorrências e do facto de não se terem observado variações significativas nas emissões deste poluente com a adição de maiores quantidades de WP às misturas de combustíveis.

No que se refere ao processo de combustão dos CDB em estudo é relevante o facto de uma parte significativa do respectivo N-comb poder ser libertado sob a forma de NH_3 , durante a fase de desvolatilização (segundo o descrito no ponto 3.3) – em contraste com o normalmente observado no carvão, cujos precursores dos NO_x são libertados, essencialmente, sob a forma de HCN (Abelha *et al.*, 2008). A presença de NH_3 na coluna livre (a maior parte da combustão dos voláteis dos CDB ocorre neste espaço, de acordo com o demonstrado no ponto 5.1.2), poderá ter contribuído de forma significativa para a redução do NO_x formado no leito em N_2 , através do mecanismo a que se referem as reacções "R 3.6" e "R 3.7". A presença de maiores concentrações de radicais H e OH na coluna livre, resultante da desvolatilização dos CDB, e a ocorrência de temperaturas mais elevadas nesta zona do reator durante a queima destes combustíveis, poderá ainda ter contribuído para promover este mecanismo.

5.2.3. Emissões de SO₂

As emissões de SO₂, medidas à saída do segundo ciclone, são apresentadas na Figura 5.13.

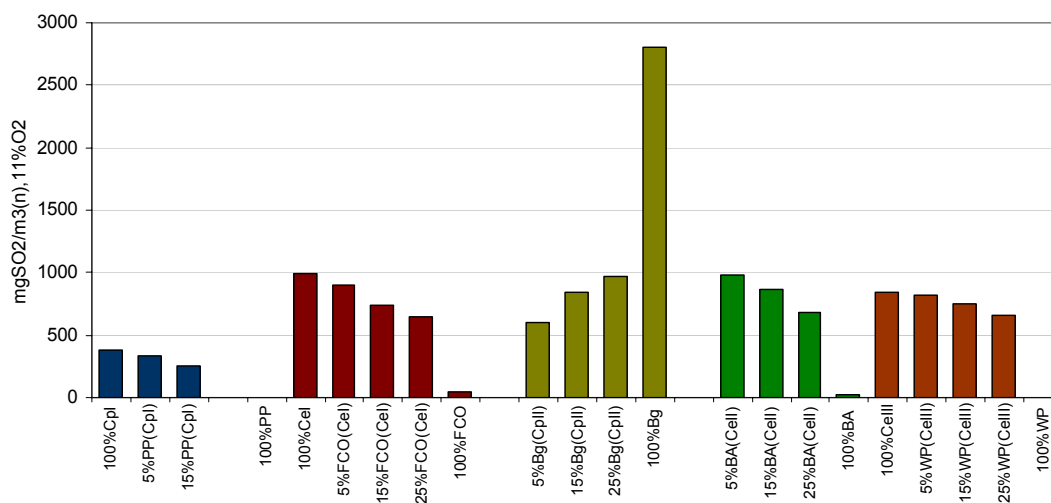


Figura 5.13 – Emissões de SO₂ (mg/m³(n), 11%O₂)

Os resultados obtidos sugerem a existência de alguma linearidade entre a percentagem de enxofre, presente na mistura combustível, e as emissões de SO₂ subsequentes à sua combustão. Na Figura 5.14 apresentam-se as relações lineares e os respectivos coeficientes de correlação, estimados por campanha de ensaios.

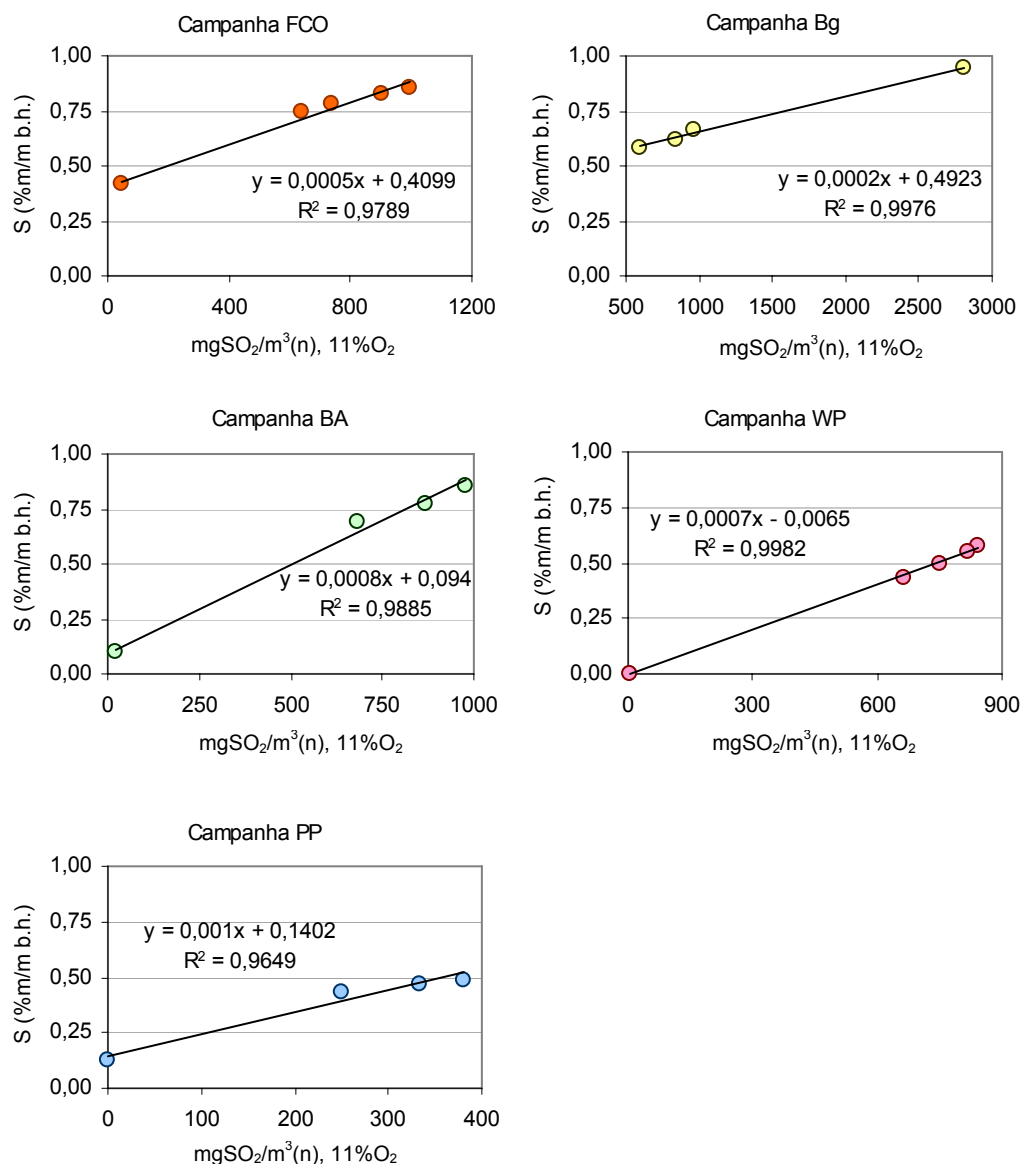


Figura 5.14 – Emissões de SO₂ (mg/m³(n), 11%O₂) em função da presença de S no combustível (%m/m, b.h.).

Os coeficientes de correlação linear obtidos por campanha, com o respectivo valor ao quadrado a situar-se acima de 0,96, indicam a existência de uma relação linear positiva entre as variáveis em estudo. Note-se que na análise relativa à campanha “PP” não é considerado o resultado do ensaio 25%PP(CpI). A exclusão deste valor deveu-se ao facto de terem ocorrido situações durante o processo de amostragem que terão comprometido a exactidão das grandezas medidas – registaram-se anomalias de funcionamento na linha aquecida que conduz os gases amostrados ao analisador, o que terá levado o SO₂ a condensar ao longo desta, diminuindo a sua concentração e, consequentemente, originando a

subestimação dos valores registados pelo equipamento de medição (apenas 4 mg/m³(n), 11%O₂, segundo o apresentado na Tabela 5.4).

Note-se que, assumindo o conjunto de dados obtidos na totalidade dos ensaios realizados, como uma única série de resultados, não é possível estabelecer a relação linear observada por campanha, entre a presença de S no combustível utilizado (S-comb) e as correspondentes emissões de SO₂. Esta circunstância tem origem no facto de se terem observado, para ensaios com o mesmo caudal de S introduzido no sistema de queima, caudais de emissão de SO₂ consideravelmente distintos, o que pressupõe a ocorrência de diferentes índices de conversão de S em SO₂. Esta relação é apresentada, para a totalidade dos ensaios objecto de análise, na Figura 5.15 (exclui-se o ensaio 25%PP(CpI), pelos motivos anteriormente referidos, e o ensaio 100%Bg, por o respectivo caudal de S introduzido no reactor (240g/h) assumir uma ordem de grandeza muito superior à dos restantes ensaios).

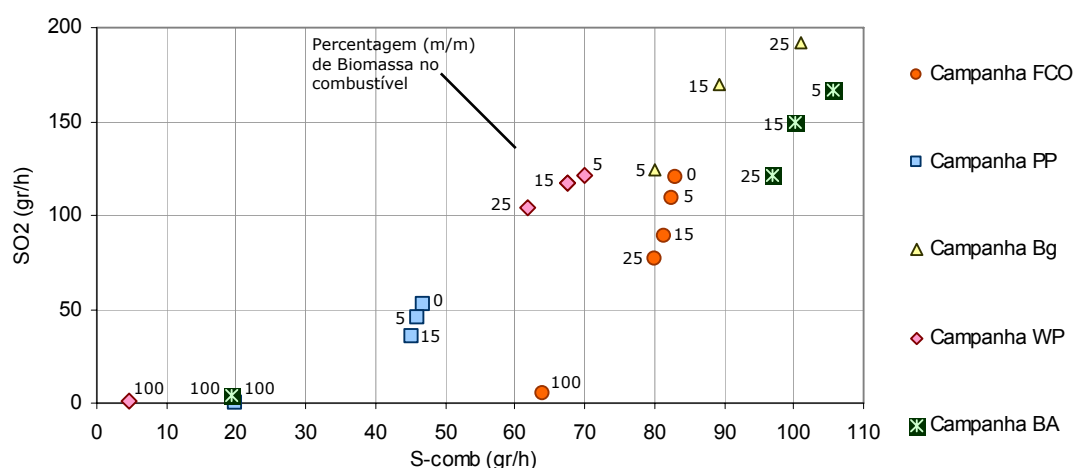


Figura 5.15 – Caudal de emissão de SO₂ (g/h) em função da quantidade de S introduzida no reactor (g/h)

Da análise à distribuição de resultados apresentada na figura anterior destacam-se os factos de: em séries de ensaios com caudais de S-comb (g/h) próximos terem-se observado decréscimos significativos na percentagem de S convertida em SO₂ com o aumento da percentagem de CDB; em ensaios com maiores caudais de enxofre (com destaque para os relativos à campanha BA) se terem observado caudais de emissão de SO₂ semelhantes aos de outros ensaios com caudais de introdução de S substancialmente inferiores. Estes factos indiciam a existência de algum tipo de interferência nos níveis de emissão deste poluente, não só provocada pela quantidade e tipo de CDB adicionado à mistura combustível como pelo lote de carvão em causa (nos ensaios 100%CpI, 100%

CeI e 100%CeIII observaram-se percentagens de conversão de S em SO₂ consideravelmente distintas: 55,7%, 74,7% e 88,7%, respectivamente).

A retenção de S na fase sólida, devida à presença de compostos de Ca nos combustíveis, segundo o descrito no ponto 3.2, poderá encontrar-se associada à variação das percentagens de conversão de S-comb em SO₂. Na Figura 5.16 apresenta-se a relação entre esta variável e a razão molar Ca/S, estimada por ensaio, e as linhas tendenciais (exponenciais) observadas (com excepção da campanha Bg).

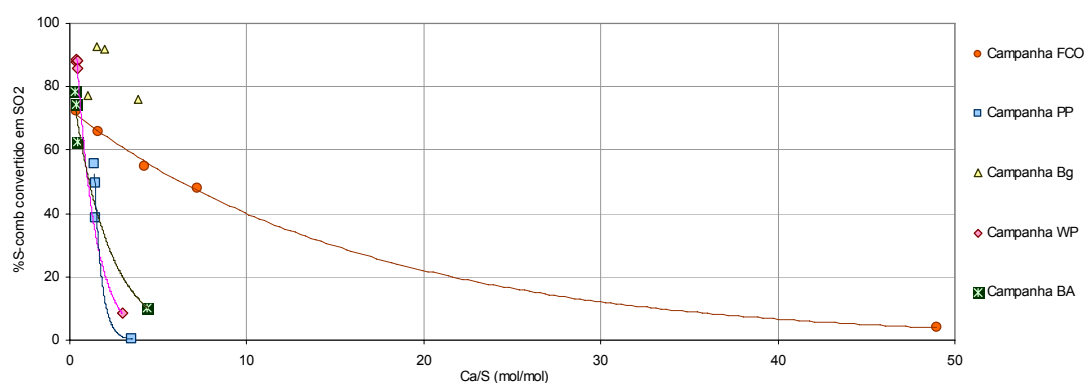


Figura 5.16 – Percentagem de S convertido em SO₂ em função da razão molar Ca/S

Da análise à figura anterior deduz-se que não existe uma relação directa entre os teores em Ca do combustível Bg e a retenção de S. De facto, enquanto a razão molar Ca/S aumentou entre os ensaios 5%Bg (1,0 mol/mol) e 100%Bg (3,8 mol/mol) observaram-se, para além de percentagens de conversão de S-comb em SO₂ similares entre estes dois ensaios (cerca de 76%), valores superiores para a mesma variável nos ensaios 15%Bg(CpII) e 25%Bg(CpII) (perto de 92%).

As diferentes formas sob as quais os elementos S e Ca se encontram nos combustíveis utilizados podem ter um grau de influência determinante na disponibilidade dos mesmos em gerarem compostos que reajam entre si, promovendo a retenção do S presente sob as formas de SO₂ e SO₃. Em conjunto com a alteração de variáveis operacionais e com a presença de compostos interferentes (segundo o descrito no ponto 3.2) este facto pode explicar o ocorrido na campanha Bg e a circunstância de se terem observado em campanhas distintas diferentes relações entre a razão molar Ca/S e a percentagem de S convertido em SO₂. Note-se que, na campanha BA, uma variação de 4 unidades no primeiro parâmetro origina um decréscimo de cerca de 68 pontos percentuais no segundo (comparando os ensaios 100%BA e 5%BA(CeII)) enquanto que, na campanha FCO, uma variação próxima (entre os

ensaios 100%CeI e 15%FCO(CeI)) resultou num decréscimo significativamente menor da percentagem de S-comb convertido em SO_2 (cerca de 18 pontos percentuais). A hipótese desta situação poder dever-se ao relativo afastamento da temperatura do leito da temperatura ideal de retenção de enxofre por via da presença de compostos com Ca (cerca de 830°C , segundo o apresentado no ponto 3.2) é refutada pelos dados operacionais apresentados na Tabela 5.2: os ensaios 5%BA(CeII) e 100%CeI apresentaram valores de temperatura do leito próximos desta referência, enquanto que os ensaios 100%BA e 15%FCO apresentaram, para esta variável, valores similares, próximos dos 760°C . Assume-se desta forma que a ocorrência observada dever-se-á à forma sob a qual o Ca se encontra nas FCO (hidroxiapatite, distribuída primordialmente pelos fragmentos de ossos de maior diâmetro presentes neste combustível) e à consequente diminuição da disponibilidade deste elemento, conforme o descrito no ponto 3.2.

Por outro lado, se a presença de outros elementos associados à retenção de enxofre na fase sólida, como o K e o Na (reagem com o SO_2 para formar K_2SO_4 e Na_2SO_4 , respectivamente) não é correlacionável com as diferentes evoluções dos índices de retenção de enxofre, ao longo das campanhas de CDB de origem vegetal, a presença de Cl nos combustíveis poderá explicar, em parte, as diferentes linhas tendenciais observadas. Note-se que, enquanto a presença de Cl mantêm-se em níveis estáveis e baixos durante a campanha "WP" (entre os 3,5g/h no ensaio 100%CeIII e 4,6g/h no ensaio 100%WP), o mesmo não acontece nas campanhas "PP" (a adição de Cl varia entre 23,4g/h, no ensaio 100%CpI, e 37,0g/h, no ensaio 100%PP) e "BA" (4,9g/h e 63,4g/h nos ensaios 5%Ba(CeII) e 100%BA, respectivamente). Desta forma, os maiores índices de ocorrência das reacções "R 3.2" e "R 3.3" nas campanhas "BA" e "PP", e os subsequentes aumentos da conversão de SO_2 em SO_3 , (mais facilmente absorvido pelos compostos adsorventes de S) deverão estar associados aos maiores aumentos da eficiência da retenção de S na fase sólida, observados ao longo destas campanhas, comparativamente ao verificado na campanha WP (não se registaram entre os ensaios com 5, 15 e 25% deste CDB diferenças significativas na retenção de enxofre). Esta ocorrência não será tão significativa para o caso do combustível FCO (apesar dos respectivos teores em Cl) pelo facto de este elemento se encontrar predominantemente associado à estrutura óssea das carcaças processadas, sob a forma de NaCl (Addink *et al.* 1998), o que poderá ter diminuído a sua disponibilidade para participar nas referidas reacções.

Relativamente à campanha "Bg" (cujos ensaios apresentam níveis de Cl próximos dos relativos à campanha "WP"), e para além do exposto nos parágrafos anteriores, poderão ter tido uma influência significativa nos resultados observados os seguintes factores: os elevados teores em P deste combustível (de acordo com o apresentado na Figura 5.2) poderão ter tido como consequência a diminuição da disponibilidade do Ca presente para reagir com o SO_2 – note-se que ensaios da campanha Bg apresentaram, no contexto da totalidade dos ensaios realizados as razões P/Ca (mol/mol) mais elevadas, com valores (1,3 no ensaio 100%Bg) cerca de 11 vezes superiores aos observados em ensaios de outras campanhas (os ensaios da campanha WP apresentaram um valor médio de 0,1 para este parâmetro); a presença de maiores concentrações de CO no reactor (apresentadas na Tabela 5.5) comparativamente ao observado nas restantes campanhas, podem ter tido, de forma adicional, influência nos elevados índices de conversão de S em SO_2 observados, actuando ao nível da dissociação do CaSO_4 eventualmente formado, segundo a reacção "R 3.1".

5.3. Emissões de Material Particulado

5.3.1. Partículas Totais em Suspensão

Os resultados referentes à caracterização dos efluentes em análise, índices de isocinetismo dos ensaios de determinação de PTS e respectiva concentração, calculados segundo a metodologia descrita nos pontos 4.4.4 a 4.4.7, são apresentados na Tabela 5.6.

Os parâmetros de escoamento apresentados nesta tabela possibilitam, para além de uma análise directa a variáveis operacionais com influência nos processos que conduzem à emissão de MP, o cálculo de variáveis como os respectivos caudais de emissão. A avaliação da razoabilidade dos valores obtidos permite ainda o despiste de eventuais erros, ocorridos durante a fase de amostragem, que tenham condicionado os cálculos subsequentes. Neste contexto, calcularam-se os valores teóricos relativos ao caudal de gás seco, normalizado, à saída do reactor e à saída da chaminé (tendo em consideração as percentagens de O_2 apresentadas na tabela anterior), segundo o exposto no ponto 5.2. Os valores obtidos, e a sua comparação com os caudais medidos, são apresentados na Figura 5.17.

Tabela 5.6 – Caracterização dos efluentes, índices de isocinetismo e concentração de PTS

Ensaio	O ₂ (%) (V/V)	Humidade dos gases (%) (V/V)	Massa molecular (b.h.) (g/mol)	Temperatura dos gases (°C)	Velocidade dos gases (m/s)	Caudal de gás seco (m ³ (n)/h)	Isocinetismo (%)	PTS (mg/m ³ (n)@11%O ₂)	PM ₁₀ * (mg/m ³ (n)@11%O ₂)	PM _{2,5} * (mg/m ³ (n)@11%O ₂)
100%Cpl	13,5	3,8	29,0	125	2,2	177	99	319	314	165
5%PP(Cpl)	14,0	3,8	28,8	120	2,2	177	97	237	235	131
15%PP(Cpl)	13,3	3,8	29,0	118	3,3	270	91	395		
25%PP(Cpl)	14,1	3,7	29,0	136	2,3	187	104	223	220	149
100%PP	13,9	5,9	28,9	173	2,0	160	101	472	464	430
100%Cel	13,2	4,4	28,9	176	1,7	140	90	313	302	117
5%FCO(Cel)	12,8	4,5	29,0	164	2,0	162	98	419	415	206
15%FCO(Cel)	12,7	4,4	29,0	186	1,9	156	97	239	232	118
25%FCO(Cel)	13,1	4,5	28,9	191	1,9	156	96	263	239	160
100%FCO	13,6	6,8	28,6	203	1,7	138	95	686	672	597
100%CplI										
5%Bg(CplI)	8,6	6,0	29,6	222	2,0	160	95	307	296	190
15%Bg(CplI)	8,7	5,4	29,9	212	2,1	172	92	571	556	385
25%Bg(CplI)	8,9	7,3	28,9	194	1,8	150	105	438	428	323
100%Bg	9,7	12,7	29,0	196	1,6	127	110	291	284	174
100%Cell										
5%BA(Cell)	9,2	5,8	29,6	141	1,6	132	92	405	395	279
15%BA(Cell)	7,9	6,2	29,6	185	1,5	122	100	186	181	149
25%BA(Cell)	8,3	6,8	29,0	199	1,5	125	95	161	153	109
100%BA	8,6	9,5	29,2	242	1,9	154	96	437	426	395
100%CellI										
5%WP(CellI)	7,6	7,1	29,6	178	1,5	122	95	594	566	293
15%WP(CellI)	7,9	2,3	30,1	169	1,5	125	95	176	169	138
25%WP(CellI)	7,9	5,3	29,4	175	1,6	127	97	415	407	299
100%WP	7,4	6,3	29,7	171	1,4	111	97	461	453	289
	7,2	10,3	29,2	208	1,6	130	103	20	20	15

* Estimado com base nos resultados relativos à distribuição granulométrica do material particulado.

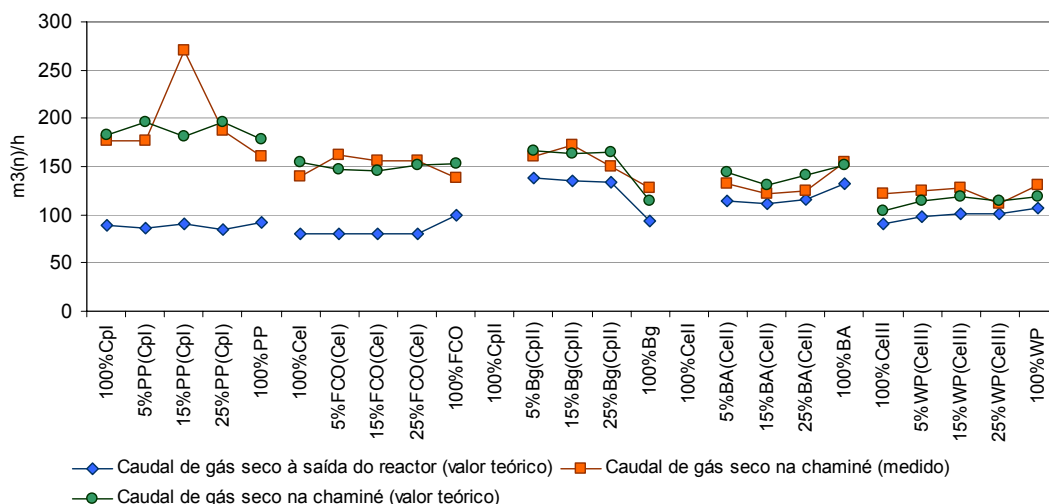


Figura 5.17 – Caudais de gás seco ($m^3(n)/h$) – comparação entre os valores teóricos e os valores medidos

Da análise à figura anterior conclui-se que, com excepção do ensaio 15%PP(CpI), a generalidade dos valores medidos é concordante com os valores estimados (máximos teóricos uma vez que se assume a combustão completa do C e do S presentes no combustível). O cálculo dos caudais de emissão nos dois pontos de amostragem considerados permitiu ainda quantificar a entrada de ar “parasita” (diluição) no efluente, no segmento compreendido entre o segundo ciclone e a chaminé, previamente identificada pela diferença dos teores de O_2 observados nas medições efectuadas, e o facto de, com a implementação da IE₂ (campanhas Bg, BA, WP), se ter conseguido minimizar este fenómeno.

O resultado obtido no ensaio 15%PP(CpI) evidencia a existência de um erro de medição (a variável encontra-se sobrestimada uma vez que não é expectável que, salvo pequenas diferenças decorrentes da metodologia de cálculo utilizada ou do erro associado à leitura dos equipamentos de medição, se meçam caudais superiores aos caudais máximos teóricos). Analisando os valores obtidos neste ensaio (a velocidade dos gases obtida foi em pelo menos 50% superior à dos restantes ensaios) e a metodologia seguida (Eq 4.2 e Eq 4.3), infere-se que a origem do erro estará associada à sobrestimação do diferencial de pressão na conduta. A circunstância de este valor ser utilizado para estimar o diferencial de pressão no bocal de amostragem, necessário ao estabelecimento de uma amostragem isocinética, pressupõe que a velocidade dos gases no orifício de amostragem tenha sido superior à velocidade de escoamento na conduta, conduzindo a um valor de concentração de PTS na amostra recolhida superior ao real. Esta ocorrência explica o facto de se terem observado, para o ensaio 15%PP(CpI) valores de PTS ($395mg/m^3(n)$) consideravelmente superiores aos

verificados em ensaios similares – $237\text{mg/m}^3(\text{n})$ e $223\text{mg/m}^3(\text{n})$, nos ensaios 5%PP(CpI) e 25%PP(CpI), respectivamente. Por este motivo não se considerar-se-ão os resultados deste ensaio nas análises subsequentes.

É possível realizar o mesmo tipo de análise (comparação dos valores medidos com os estimados por balanço mássico) relativamente ao parâmetro “Humidade dos Gases”. Note-se, no entanto, que neste caso é expectável um maior “distanciamento” entre os valores medidos por via da utilização da metodologia descrita no ponto 4.4.6 e os valores estimados por balanço mássico, uma vez que no cálculo destes últimos assumem-se os seguintes pressupostos:

- a quantidade de água presente no ar atmosférico (humidade absoluta) foi a mesma em todos os ensaios (conforme descrito no ponto 5.2), pese embora o facto dos ensaios terem sido realizados em diferentes dias e períodos do ano;
- o ar secundário, proveniente do sistema de ar comprimido e, como tal, sujeito à passagem num sistema de retenção de humidade, apresentou a mesma concentração de vapor de água que o ar primário;
- a humidade presente nos combustíveis permaneceu inalterada entre o momento em que foi realizada a sua análise imediata e a altura da sua utilização.

Apesar das considerações anteriores é possível retirar, da comparação de valores apresentada na Figura 5.18 (percentagem volumétrica de vapor de água à saída da chaminé – valores teóricos e valores medidos), algumas ilações relevantes.

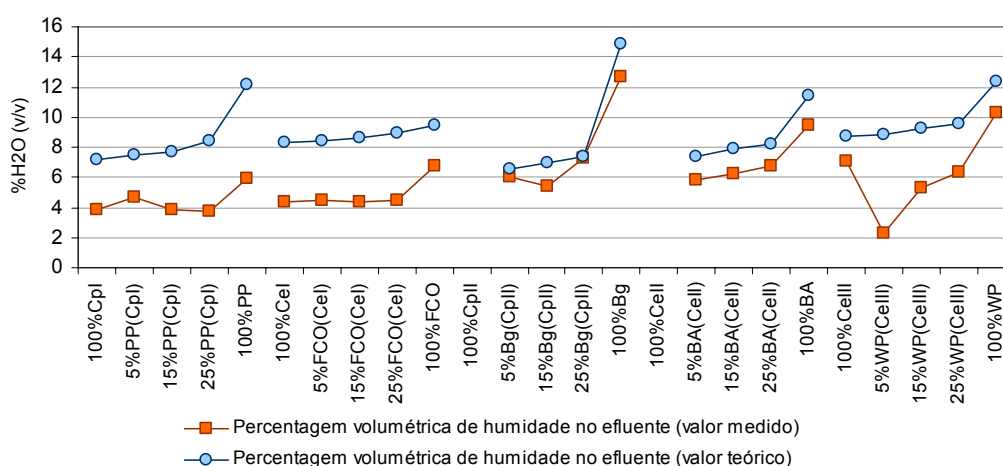


Figura 5.18 – Percentagem volumétrica de humidade no efluente (valor teórico e valor medido)

Na figura anterior é possível observar linhas tendenciais semelhantes entre os valores medidos e os valores calculados (as diferenças observadas nas ordens de grandeza poderão se associar às premissas descritas anteriormente e ao diferente grau de introdução de ar de diluição observado para os casos da IE₁ e IE₂). Encontra-se uma excepção a esta ocorrência no ensaio 5%WP(CeIII), no qual se observa o menor valor registado de percentagem volumétrica de humidade no efluente (2,3%), consideravelmente inferior à estimativa do respectivo valor teórico (8,8%) e à média dos restantes valores, medidos em ensaios com percentagens de humidade nos combustíveis e valores de excesso de ar similares, nomeadamente os ensaios da campanha em que se insere, 100%CeIII, 15%WP(CeIII) e 25%WP(CeIII) (média de 6,2%).

Este facto pode indiciar a ocorrência de um erro de amostragem. Note-se que o facto de se terem observados valores de PTS ($\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$), não concordantes com os observados em ensaios de grande proximidade, no que se refere aos parâmetros operacionais e à composição dos combustíveis utilizados, reforça esta hipótese - o ensaio 5%WP(CeIII) apresentou valores de PTS ($176 \text{ mg}/\text{m}^3(\text{n})$) cerca de 3,5 e 2,5 vezes inferior aos valores medidos nos ensaios 100%CeIII e 15%WP(CeIII), respectivamente. Assume-se desta forma que possa ter ocorrido um erro de medição, provavelmente associado à falta de estanquidade da linha de amostragem, que terá conduzido à entrada ar atmosférico no sistema, em detrimento de parte da amostra que seria retirada do efluente em estudo. O processo de movimentação do equipamento, necessário ao varrimento dos pontos de amostragem definidos, efectuado após o início do período de amostragem, poderá estar na origem desta ocorrência. Note-se que, embora a avaliação da estanquidade da linha de amostragem seja efectuada, segundo as exigências do Método 5 da US EPA, numa fase anterior à da colocação do bocal de amostragem na chaminé, nem sempre é possível - por questões associadas à programação dos ensaios e ao tempo e materiais disponíveis - realizar o mesmo procedimento no final do ensaio. Desta forma, e à semelhança do determinado para o ensaio 15%PP(CpI), os resultados relativos ao ensaio 5%WP(CeIII) serão removidos do contexto da análise subsequente.

Os resultados considerados são apresentados na Figura 5.19, onde se exibem, paralelamente, os caudais de cinzas introduzidos no sistema de queima através dos combustíveis (cinzas-comb). As concentrações de PM₁₀ e PM_{2,5} apresentadas foram estimadas, com excepção do ensaio 100%WP, tendo por base os resultados dos ensaios de classificação granulométrica, objectos de análise no ponto 5.3.2.

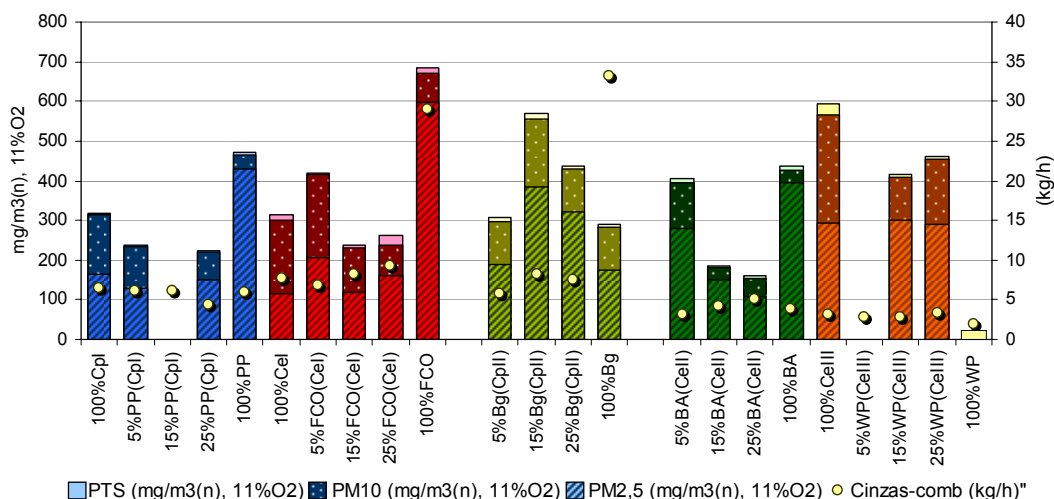


Figura 5.19 – Emissões de PTS, PM_{10} e $PM_{2,5}$ ($\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$, 11% O_2) e caudal de cinzas-comb (kg/h)

Nas campanhas “PP”, “FCO” e “BA” observam-se incrementos substanciais nas concentrações de PTS emitidas durante os ensaios de mono-combustão dos CDB em causa, comparativamente aos restantes ensaios. Este facto pode indiciar a tendência destes combustíveis em originar partículas de menores dimensões (o rendimento dos ciclones, para partículas abaixo de $10\mu\text{m}$, diminui consideravelmente com o tamanho das mesmas). A aplicação dos resultados obtidos na classificação granulométrica do MP, efectuada nos mesmos ensaios, aos resultados obtidos para o parâmetro PTS, reforça esta hipótese: as emissões de $PM_{2,5}$ nestes ensaios (sempre acima de 87% do total de MP emitido) foram substancialmente superiores (cerca de 4 vezes, no caso da campanha FCO) ao valor médio, em $\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$ a 11% O_2 , obtido para o mesmo parâmetro nos restantes ensaios. Note-se que, relativamente aos ensaios em causa, a quantidade de cinzas-comb introduzida no sistema de queima aumentou (relativamente aos restantes ensaios da campanha) apenas durante o ensaio 100%FCO e que a eficiência da combustão calculada para estes ensaios (apresentada na Figura 5.10) revela índices de inqueimados pouco significativos, pelo que estes factores terão tido uma influência inexpressiva nos resultados em causa (a quantidade de cinzas acumuladas nos ciclones nestes ensaios, segundo os dados apresentados na Figura 5.4, foi menor que a relativa aos restantes ensaios das respectivas campanhas).

Analizando os restantes resultados das campanhas em causa, observa-se que ensaios de co-combustão conduzem, tendencialmente, a menores emissões de PTS, comparativamente aos respectivos ensaios de mono-combustão. Este facto dever-se-á, desta forma, à conjugação de dois factores essenciais: o aumento da

eficiência do processo de combustão com a adição de maiores quantidades de CDB, devido aos factores explicitados anteriormente, com a subsequente diminuição da presença de material inqueimado nas cinzas (diminuição da quantidade total de MP produzido); o aumento dos diâmetros aerodinâmicos do MP produzido (comparativamente aos observados na mono-combustão de CDB), com a presença de maiores quantidades de carvão, e o consequente incremento do rendimento dos ciclones na remoção do mesmo.

Encontra-se uma excepção à tendência observada no ensaio 5%FCO(CeI), a que se associa a menor eficiência do respectivo processo de combustão, comparativamente à observada nos restantes ensaios (a percentagem de material inqueimado no total de cinzas produzido neste ensaio – 27% - foi superior à dos restantes ensaios da campanha), devida às menores temperaturas do leito. Note-se que, embora as quantidades de carbono fixo não tenham variado de forma expressiva entre os ensaios 100%CeI e 5%FCO(CeI) (4,5 e 4,4kg/h, respectivamente) a temperatura do leito diminuiu consideravelmente entre os mesmos (de 830°C para 785°C). A produção de MP com maiores teores em resíduo carbonoso, no ensaio 5%FCO(CeI), poderá ter conduzido à diminuição da sua densidade, tornando menos eficiente o processo aerodinâmico de retenção associado aos ciclones.

No que se refere aos ensaios de mono-combustão de carvão destacam-se os factos de se terem observado emissões de PTS com ordens de grandeza similares nos ensaios 100%CpI e 100%CeI (319 e 307 mg/m³(n), respectivamente) e de o mesmo parâmetro ter atingido um valor cerca de duas vezes superior aos indicados (594 mg/m³(n)) no ensaio 100%CeIII. Note-se que o caudal de matéria mineral introduzida no reactor foi menor neste último ensaio, pelo que a origem desta ocorrência não estará associada a este factor. Analisando os dados de produção quantitativa e qualitativa das cinzas (apresentados no ponto 5.1.3) conclui-se que o ensaio 100%CeIII não gerou mais MP que os ensaios 100%CpI e 100%CeI. Por outro lado, o perfil de distribuição do mesmo ao longo dos quatro fluxos de cinzas foi similar ao observado no ensaio 100%CeI (cerca 25% do total de cinzas retido no leito, 60% no fluxo C₁ e 10% no fluxo C₂) e consideravelmente distinto do verificado no ensaio 100CpI (onde mais de 92% do MP ficou retido a montante do segundo ciclone). Se este último facto, a que se associam as diferentes características (origens) dos carvões em causa, pode explicar as diferenças observadas entre os ensaios 100CpI e o ensaio 100%CeIII, a produção de maiores quantidades de cinzas volantes neste ensaio (4,9% do total de cinzas) comparativamente à observada no ensaio 100%CeI (1,8%) terá

necessariamente uma sustentação diferente. À semelhança do referido anteriormente, infere-se que a diminuição da dimensão do material particulado possa ter contribuído para a ordem de grandeza dos resultados de PTS obtidos (as emissões de $PM_{2,5}$ aumentaram de $117\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$ no ensaio 100%CeI para $293\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$ no ensaio 100%CeIII, o que corresponde a um aumento da sua percentagem no total de MP emitido de 37,4% para 49,3%, respectivamente). Da mesma forma, o aumento da presença de material inqueimado nas cinzas, com a consequente alteração da densidade do MP, poderá estar na origem do aumento da emissão de partículas com um diâmetro aerodinâmico superior a $2,5\mu\text{m}$ (superior em mais de 50% ao valor observado no ensaio 100%CeI). As diferenças de regime de funcionamento entre a IE_1 e a IE_2 poderão ainda ter contribuído para a alteração observada (menores índices de retenção de MP nos ciclones perante valores similares de entrada deste material nos mesmos), devido ao facto de o caudal médio por ensaio ter aumentado consideravelmente com o redimensionamento da instalação (de valores médios de cerca de $86\text{m}^3(\text{n})/\text{h}$ b.s., na IE_1 , para $113\text{m}^3(\text{n})/\text{h}$ b.s., na IE_2). Note-se que, conforme o referido no ponto 4.2, o sistema de ciclones utilizado em ambas foi concebido, originalmente, para as condições operacionais da IE_1 e que o caudal volumétrico de entrada de um ciclone é um parâmetro de especial relevância no dimensionamento do mesmo. A alteração da curva de desempenho do sistema de ciclones (grau de rendimento por tamanho de partícula) poderá estar, desta forma ter contribuído para ordem de grandeza dos valores observados.

Nos restantes ensaios da campanha WP observa-se, nos ensaios de co-combustão e comparativamente aos resultados observados na mono-combustão do lote de carvão em causa (CeIII), uma significativa diminuição das emissões da fracção de MP com diâmetro aerodinâmico superior a $2,5\mu\text{m}$ (de $301\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$ no ensaio 100%CeIII para 172 e 116 $\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$ nos ensaios 25%WP(CeIII) e 15%WP(CeIII) respectivamente). Os níveis de $PM_{2,5}$ mantiveram-se constantes ao longo dos referidos ensaios. A diminuição da emissão de MP com maiores diâmetros poderá, desta forma, estar, em parte, associada aos maiores índices de conversão de matéria combustível, devido ao aumento da relação MV/CF, provocados pela introdução de WP na mistura de combustíveis. Neste âmbito, a baixa ordem de grandeza dos resultados obtidos no ensaio 100%WP ($20\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$, 11% O_2), expectável tendo em conta os baixos teores de cinzas-comb (0,4% m/m, b.s. segundo o apresentado na Tabela 4.5) e a elevada eficiência da combustão (a que se associa a adequação das condições de queima ao combustível em causa) constitui um ponto de referência relevante.

Nos ensaios relativos à campanha “Bg” observa-se uma distribuição de resultados que, perante as baixas emissões de PTS no ensaio 5%Bg(CpII) e a ausência do ensaio 100%CpII, torna complexa a respectiva análise. Despistada a hipótese de ter ocorrido qualquer interferência do processo de amostragem (utilizando as fracções mássicas recolhidas e os dados estimados durante o ensaio de classificação granulométrica para efeitos de cálculo do total de MP emitido obtêm-se valores concordantes com os observados nos ensaios de determinação de PTS) e das condições operacionais do reactor nos resultados dos ensaios em causa, infere-se que os mesmos possam ter sido influenciados por outro tipo de parâmetro. Note-se que, conforme o apresentado na Figura 5.4, o caudal de cinzas recolhidas nos ciclones durante o ensaio 5%Bg(CpII), foi superior ao referente aos ensaios 15%Bg(CpII) e 25%Bg(CpII), pelo que seria expectável um concordante aumento da concentração de PTS emitida. A maior eficiência dos ciclones durante o ensaio 5%Bg(CpII) poderá ter como origem as características (dimensão e densidade) do MP produzido ou a ordem de grandeza do caudal volumétrico do efluente.

No ensaio 100%Bg, 68% do total de cinzas produzidas ficaram retidas no leito. Este facto, em conjunto com os menores teores de inqueimados nas cinzas e o maior diâmetro do MP produzido (melhores índices de retenção nos ciclones) estarão associados aos menores valores de PTS observados neste ensaio, apesar da quantidade de matéria mineral adicionado ao reactor ter sido, mais de três vezes superior àquela referente aos restantes ensaios da campanha.

5.3.2. Análise granulométrica ao material particulado

Os ensaios de classificação granulométrica do material particulado emitido foram realizados, segundo a metodologia descrita no ponto 4.4.9, durante períodos de 30 minutos, dispostos imediatamente antes ou após os ensaios de determinação do parâmetro PTS. Os resultados relativos à caracterização do escoamento, obtidos durante os dois ensaios (de classificação granulométrica de determinação de PTS) foram concordantes, pelo que se assumirão os valores apresentados na Tabela 5.6, na presente análise. Os resultados em estudo referem-se somente àqueles em que foi possível cumprir com os requisitos de isocinetismo definidos pelos métodos em causa. No mesmo contexto, os resultados obtidos para esta variável foram similares (cerca de 85% dos ensaios realizados tiveram valores de isocinetismo entre 98 e 103%), não sendo possível estabelecer entre os mesmos

e as classificações granulométricas observadas, qualquer tipo de correlação representativa das interferências associadas a situações de sub-isocinetismo ou sobre-isocinetismo descritas no ponto 4.4.9. Os valores (d_{90} , d_{50} e d_{10}) obtidos para os diferentes ensaios em estudo são apresentados na Tabela 5.7. A distribuição de frequências relativas, por classe granulométrica considerada, encontra-se representada na Figura 5.20.

Tabela 5.7 – Classificação granulométrica – resultados (d_{90} , d_{50} e d_{10}).

Diâmetro aerodinâmico (μm)	100%Cpl	5%PP(Cpl)	15%PP(Cpl)	25%PP(Cpl)	100%PP
d_{10}	0,9	0,8	n.d.	0,4	0,2
d_{50}	2,4	2,2	n.d.	1,9	0,9
d_{90}	5,3	4,9	n.d.	4,3	2,3
	100%Cel	5%FCO(Cel)	15%FCO(Cel)	25%FCO(Cel)	100%FCO
d_{10}	1,0	0,9	0,9	0,4	0,2
d_{50}	3,0	2,5	2,5	1,9	0,7
d_{90}	6,5	5,4	5,9	8,4	3,2
	100%CplI	5%Bg(CplI)	15%Bg(CplI)	25%Bg(CplI)	100%Bg
d_{10}	n.d.	0,8	0,7	0,6	0,3
d_{50}	n.d.	2,0	1,8	1,6	2,1
d_{90}	n.d.	5,7	4,9	4,4	5,4
	100%Cell	5%BA(Cell)	15%BA(Cell)	25%BA(Cell)	100%BA
d_{10}	n.d.	0,7	0,8	0,1	0,2
d_{50}	n.d.	1,9	1,2	1,5	0,8
d_{90}	n.d.	4,7	3,7	5,7	2,4
	100%CellI	5%WP(CellI)	15%WP(CellI)	25%WP(CellI)	100%WP
d_{10}	0,8	0,5	0,6	0,7	n.d.
d_{50}	2,5	2,1	2,3	2,0	n.d.
d_{90}	5,6	4,5	4,7	4,9	n.d.

n.d – não determinado ou excluído por não cumprir critérios de representatividade ou isocinetismo,

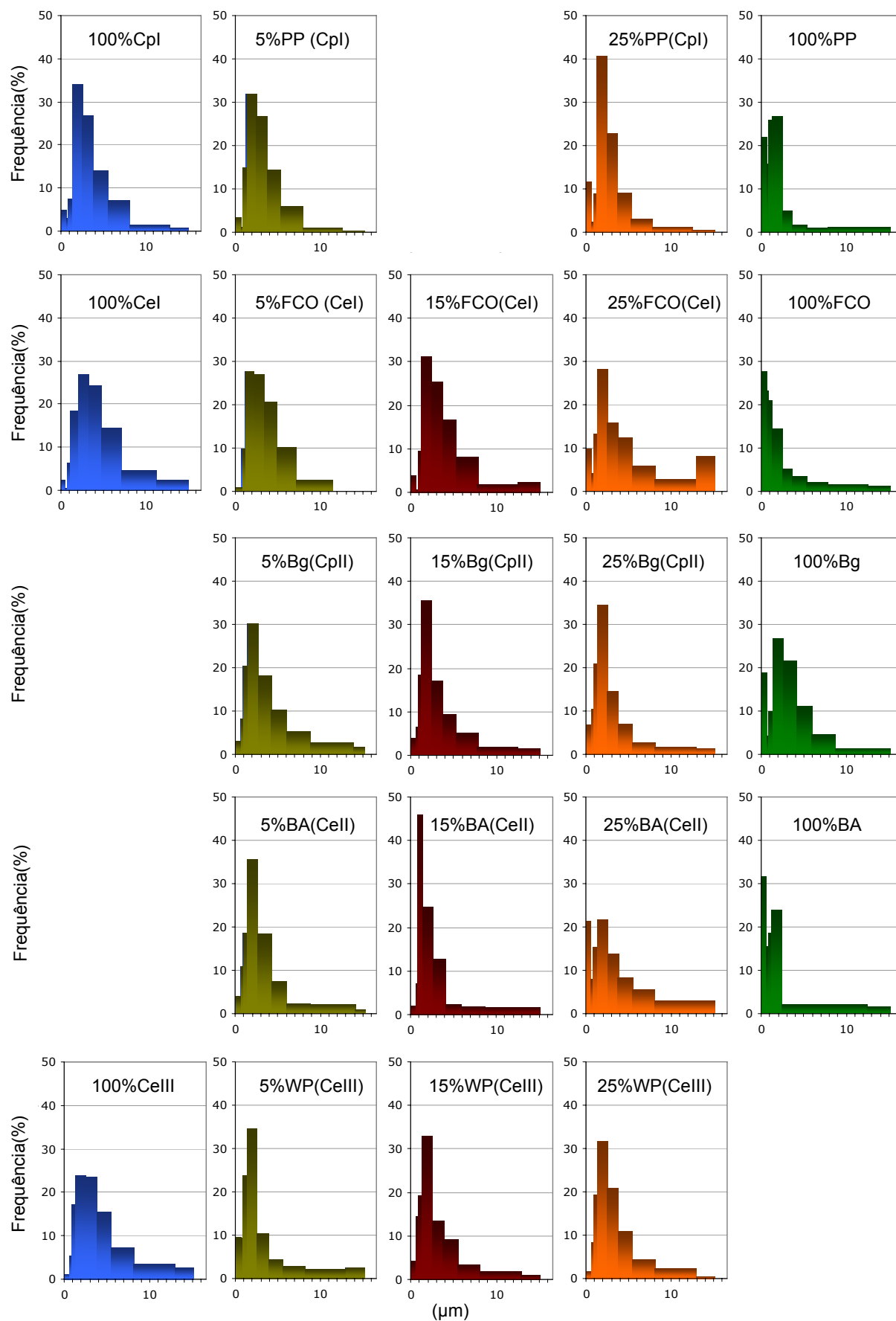


Figura 5.20 – Classificação granulométrica - distribuição de frequências

A evolução dos resultados obtidos, durante os ensaios de mono-combustão e co-combustão realizados, demonstra a propensão dos CDB em originarem cinzas volantes de menor diâmetro. Pode ser observado, em todas as campanhas, uma diminuição do diâmetro médio das classes com maior representatividade mássica, com o aumento da presença de CDB na mistura de combustíveis. Note-se que, enquanto o diâmetro aerodinâmico médio (d_{50}) dos ensaios de mono-combustão de carvão se situou acima dos $2,4\mu\text{m}$, nos ensaios de mono-combustão de FCO, PP e BA obtiveram-se resultados abaixo de $1\mu\text{m}$. A observação de distribuições bi-modais, abaixo dos $10\mu\text{m}$, nos ensaios a 25% (m/m) destes combustíveis, reforça esta tendência, na medida em que indicia a presença de cinzas com naturezas distintas.

Na campanha Bg, apesar de não se observarem diferenças significativas nos diâmetros médios observados nos ensaios 5%Bg(CpII) e 100%Bg ($2,0$ e $2,1\mu\text{m}$, respectivamente), constata-se alguma tendência deste CDB em originar partículas submicrônicas – enquanto esta fracção correspondeu a 13,2% do total mássico de MP recolhido durante o ensaio 5%Bg(CpII), este parâmetro atingiu, no ensaio de mono-combustão deste CDB, um valor de 27,1%. Por outro lado, percentagem dos elementos Si, Al, P e Fe (associados por Nussbaumer (2002) à formação de partículas de com maiores dimensões), na composição deste CDB (3,36% m/m, b.h.), é cerca de oito vezes superior ao observado nos restantes combustíveis em estudo (valor médio de 0,41% m/m, b.h), conforme pode ser visualizado na Figura 5.2. A produção de partículas de maiores dimensões, associada à presença de maiores quantidades destes elementos, poderá, desta forma, estar na origem do aumento do diâmetro médio aerodinâmico, observado no ensaio 100%Bg - note-se que, à semelhança do referido anteriormente, é expectável, dadas as eficiências da conversão de C observadas nos ensaios de mono-combustão de CDB, que a granulometria do MP em análise, nestes ensaios, seja predominantemente influenciada pela composição da matéria mineral do combustível em causa e não pela eventual presença de material inqueimado. No mesmo contexto, a evolução do parâmetro " d_{90} " e a presença dos elementos Si, Al, P e Fe nos CDB em estudo, aparentam estar correlacionados, segundo o ilustrado na Figura 5.21, o que reitera a tendência observada e reforça as considerações anteriores.

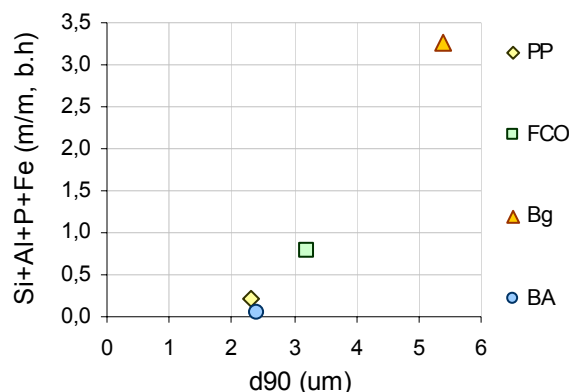


Figura 5.21 – Percentagem (m/m, b.h.) de Si+Al+P+Fe nos combustíveis em função do d_{90} (μm) do MP emitido nos ensaios de mono-combustão de PP, FCO, Bg e BA.

O ensaio 100%WP foi excluído de análise, devido à baixa quantidade de MP recolhido durante o período de amostragem (cerca de 3mg, no total). Os restantes ensaios da campanha WP, não demonstram uma correlação clara entre a quantidade de CDB presente e a alteração dos diâmetros aerodinâmicos médios. Note-se que a quantidade de MM (soma das quantidades dos elementos responsáveis pela formação de cinzas associadas a material mineral) introduzida no ensaio 100%WP foi 15 vezes inferior à observada no ensaio 100CeIII. No mesmo contexto, o combustível CDB contribuiu apenas com 0,2, 0,7 e 1,3% do total de MM presente nos ensaios 5%WP(CeIII), 15%WP(CeIII) e 25%WP(CeIII), respectivamente, o que justifica a incapacidade deste combustível em provocar alterações significativas à distribuição granulométrica do MP, por via da alteração do tipo de MM presente na mistura combustível.

A análise visual do MP recolhido nos discos de amostragem permitiu ainda identificar uma alteração da coloração do mesmo, com a presença de maiores quantidades de CDB na mistura combustível, variando entre o negro nos ensaios de mono-combustão de carvão e o cinzento, castanho claro ou laranja nos ensaios de mono-combustão de biomassa, dependendo do CDB em causa (os ensaios de co-combustão realizados apresentavam colorações do MP intermédias). Este facto, ilustrativo da presença de maiores quantidades de C inqueimado nos ensaios com maiores teores em carvão, pode indiciar a influência deste parâmetro na distribuição granulométrica do MP – note-se que a evolução da percentagem de C presente nas cinzas do segundo ciclone (indicada na Tabela 5.3), acompanha os aumentos dos diâmetros médios, observados nas campanhas PP, FCO e BA, segundo o exposto na Figura 5.22.

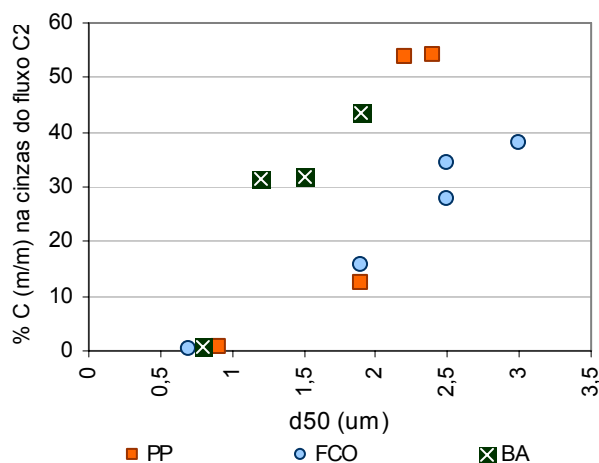


Figura 5.22 – Percentagem de C nas cinzas do fluxo de cinzas C_2 em função dos diâmetros médios do MP emitido nas campanhas PP, FCO e BA.

5.4. Emissões de Dioxinas e Furanos

No âmbito do projecto COPOWER foram ainda estudadas, no contexto das campanhas de ensaios relativas aos CDB disponíveis com maiores teores em Cl (PP e FCO, em ensaios com percentagem mássica de biomassa de 0%, 15% e 100%), as emissões de PCDD/F. Os processos de formação e redução destes compostos nos ensaios em causa (realizados de forma autónoma, em dias distintos dos ensaios a que se referem os pontos anteriores) e a estimativa do grau de influência dos parâmetros operacionais e de amostragem nos mesmos, será objecto de estudo de um doutoramento em curso no DEECA pelo que, no presente documento, resumir-se-á a avaliação dos resultados obtidos à análise da sua relação com as características dos combustíveis e misturas utilizadas. Ressalva-se ainda o facto de os resultados em causa terem sido apresentados por Gulyurtlu *et al* (2007) num estudo que estabelece as seguintes conclusões:

- Uma redução significativa da formação de PCDD/F durante a co-combustão de FCO de CeI, comparativamente à queima isolada deste CDB;
- A ocorrência de emissões de PCDD/F acima do limite de $0,1\text{ng/m}^3(\text{n})$ a $11\%\text{O}_2$, sempre que se utilizaram combustíveis ou misturas de combustíveis com elevados teores em Cl e baixos teores em S;
- Um aumento das emissões de PCDD/F com a presença de menores concentrações de SO_2 nos gases de combustão;

- A inexistência de uma relação directa entre razão molar Cl/S no combustível e as emissões de PCDD/F;
- Combustíveis com teores em Cl similares originaram concentrações semelhantes de HCl no efluente, embora as emissões de PCDD/F tenham variado, demonstrando a influência do S neste processo;
- A inexistência de uma correlação entre a concentração de Cu nas cinzas dos ciclones e as emissões de PCDD/F.

Da análise à composição elementar dos combustíveis em causa, apresentada anteriormente, destacam-se as seguintes observações: o teor de Cl presente no carvão CpI (0,24% m/m, b.h), cerca de 4 vezes superior ao observado no carvão CeI (0,06% m/m, b.h) e similar ao encontrado no combustível PP (o que faz com que os teores deste elemento nos combustíveis utilizados não variem significativamente ao longo da respectiva campanha); o previsível decréscimo da presença de S no combustível com a presença de maiores quantidades de CDB; o elevado valor de Cl no combustível FCO (0,27% m/m, b.h), comparativamente ao observado no carvão utilizado no estudo da sua co-combustão (CeI).

A razão (m/m) entre a quantidade de S presente sob a forma de SO_2 e a quantidade de Cl introduzida no sistema de queima através da alimentação dos combustíveis (Cl-comb), em função dos níveis de PCDD/F emitidos, expressos em escala logarítmica, é apresentada na Figura 5.24.

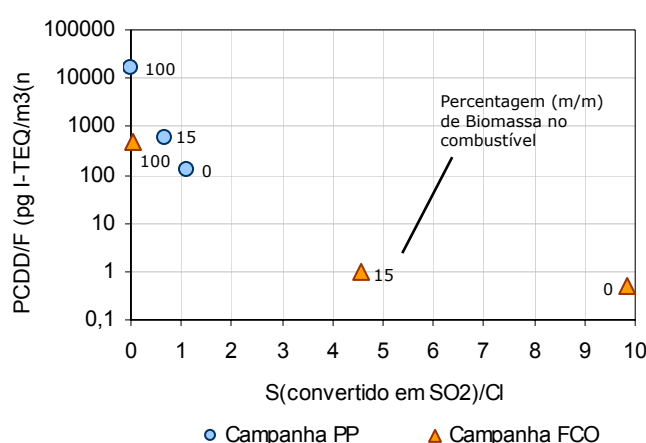


Figura 5.23 – Emissões de PCDD/F (pgI-TEQ/m³(n), 11%O₂) em função da razão S(em SO₂)/Cl-comb (m/m)l.

Da análise aos dados apresentados na figura anterior deduz-se que a presença de maiores razões entre a quantidade de SO_2 presente no efluente e a quantidade de Cl-comb, possa ter contribuído, de forma determinante, para a redução das emissões de PCDD/F, por via da diminuição da disponibilidade do Cl_2 em reagir no sentido da formação destes compostos, segundo a reacção "R 3.3". Note-se que esta observação reitera o observado por Gulyurtlu *et al.* (2007) e que o relacionamento entre o S e o Cl foi anteriormente identificado como um factor possivelmente preponderante no estabelecimento de diferentes índices de retenção do S na fase sólida, durante as campanhas em estudo. No mesmo contexto, o facto do Cl se encontrar predominantemente sob a forma de NaCl no combustível "FCO", e de esta ocorrência diminuir determinantemente a disponibilidade deste elemento em reagir de forma a dar origem a Cl_2 , é referido, no ponto 5.2.3, como factor justificativo dos menores índices de interacção entre estes dois elementos, observados na campanha em causa, quando comparada às campanhas "BA" e "PP". Os resultados em estudo no presente ponto são, em parte, concordantes com esta hipótese: o facto de se terem observado níveis similares de emissão de PCDD/F nos ensaios 100%FCO e 15%PP(CpI), quando a relação S(convertido em SO_2)/Cl e o caudal de introdução de Cl no reactor são, no primeiro ensaio, cerca 11 vezes inferior e duas vezes superior, respectivamente, aos observados no segundo, pode indiciar a ocorrência de diferentes "apetências" dos combustíveis em estudo em originarem PCDD/F.

Relacionando os resultados obtidos nos ensaios de classificação granulométrica do MP emitido, com os observados nos ensaios em estudo no presente ponto, conforme o apresentado na Figura 5.25, destaca-se ainda o facto de a evolução dos mesmos ser correlacionável (com as devidas diferenças entre os combustíveis em causa, a maiores emissões de PCDD/F associa-se a emissão de MP com menor diâmetro aerodinâmico).

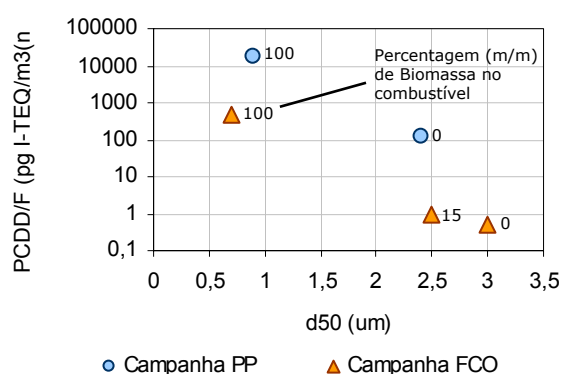


Figura 5.24 – Emissões de PCDD/F (pg I-TEQ/m³(n), 11%O₂) em função dos diâmetros aerodinâmicos médios (µm).

Note-se que este facto é concordante com as observações de Muller (2001) e Zhong *et al* (2006), expostas no ponto 3.6, e que as temperaturas médias dos

efluentes atmosféricos em estudo situam-se na gama de valores referida pelo segundo autor, como favoráveis à formação de PCDD/F associados à fase sólida dos efluentes atmosféricos. Embora de forma não tão determinante como a associada aos teores em Cl, S e Ca dos combustíveis em causa (conforme o explicitado anteriormente) deduz-se que a influência da granulometria do MP poder-se-á ter feito sentir, através do aumento das quantidades de PTS emitidas (a que se associa a diminuição do diâmetro médio do MP, conforme o observado no ponto 5.3.1 para os CDB em causa), e, especificamente, da sua fracção submicrónica (a que se associam maiores índices de associação dos compostos orgânicos conforme o referido por Muller, 2001).



Conclusões e sugestões para trabalho futuro

6.1. Conclusões

- A relação MV/CF nos CDB em estudo é consideravelmente superior à observada nos lotes de carvão utilizados. Este facto influencia de forma determinante os processos de combustão em causa, deslocando uma parte significativa dos mesmos para a zona da coluna livre, onde, genericamente, se observam acréscimos de temperatura significativos, com a adição de maiores quantidades de CDB à mistura combustível.
- A diminuição dos teores em carbono fixo nos combustíveis e o consequente aumento da importância relativa da fase gasosa no processo de queima (a que se associa uma mistura mais eficaz entre o oxigénio e a matéria combustível), levou a que, tendencialmente, a eficiência da combustão tenha aumentado com a presença de maiores percentagens de CDB na mistura combustível.
- Os factos anteriores levaram a que, genericamente, se tenham observado menores teores em inqueimados nas cinzas resultantes da combustão de misturas com maiores percentagens de CDB. A retenção de cinzas no leito aumentou, sempre que houve incrementos ou manutenção dos caudais de matéria mineral alimentados, com o acréscimo das quantidades de CDB nas misturas combustíveis.
- A emissão de CO, nos sistemas de queima utilizados, mostrou ser significativamente dependente da acumulação de cinzas nos ciclones e dos teores em C das mesmas: os dados em análise sugerem a ocorrência de fenómenos de conversão deste elemento nos sistemas de retenção e armazenagem de cinzas, em condições ineficientes, conduzindo à

produção de CO nestes espaços e ao consequente aumento da concentração deste poluente no efluente atmosférico, escoado a jusante dos mesmos. Infere-se desta forma, com base no descrito anteriormente e na inerente adequação dos parâmetros operacionais às características dos combustíveis em causa, que a utilização de misturas de CDB e carvão poderá contribuir de forma determinante para a minimização deste fenómeno em sistemas que propiciem a sua ocorrência.

- A co-combustão dos CDB em estudo com carvão mostrou favorecer, comparativamente à mono-combustão deste último, os índices de conversão de C no reactor, podendo desta forma contribuir para uma significativa diminuição das emissões de CO (as emissões de CO à saída do reactor sofreram decréscimos significativos, sempre que as condições operacionais se mostraram adequadas à queima dos combustíveis em causa, com a adição de maiores quantidades de CDB às misturas combustíveis).
- Durante a co-combustão dos combustíveis em estudo observaram-se menores índices de emissão de NO_x , comparativamente aos obtidos durante a sua mono-combustão. À ocorrência desta sinergia poderá associar-se à conjugação dos seguintes factores:
 - A libertação de maiores quantidades de NH_3 durante a fase de desvolatilização dos CDB, comparativamente aos carvões para os quais existe uma predominância de libertação de HCN, em conjugação com o aumento da temperatura na coluna livre, poderá ter favorecido a reacção deste composto com o NO (e radicais OH disponíveis), para formar N_2 , reduzindo a sua concentração na fase gasosa.
 - O aumento do potencial de redução heterogénea do NO, por via das maiores quantidades de resíduo carbonoso associadas às cinzas do carvão.
- As emissões de SO_2 diminuíram com o decréscimo dos teores em S nas misturas combustíveis, por campanha considerada, numa relação tendencialmente próxima da linear (a utilização dos CDB em estudo, com excepção do combustível Bg, em ensaios de co-combustão, permitiu diminuir, por efeito de diluição e comparativamente à mono-combustão dos respectivos lotes de carvão, as emissões deste poluente).

- Para além do referido no ponto anterior as emissões de SO_2 ao longo das campanhas em estudo mostraram-se correlativas da ocorrência de fenómenos de retenção de SO_2 , cuja intensidade dependeu dos combustíveis em causa (observaram-se evoluções desiguais nas percentagens de S-comb convertido em SO_2 ao longo das campanhas consideradas). A este facto associam-se as diferentes “naturezas” dos combustíveis utilizados, nomeadamente no que se refere às suas razões molares Ca/S, aos seus teores em Cl e à forma (disponibilidade) sob a qual estes elementos se encontram nos materiais em estudo.
- As emissões de PTS nos sistemas de queima utilizados mostraram-se fortemente dependentes da eficiência do sistema de retenção de cinzas volantes instalado e, por inerência, das características físicas do efluente atmosférico e da respectiva fracção sólida (dimensão e densidade do material particulado). Os resultados obtidos sugerem que da co-combustão de CDB com carvão resulta o aumento do diâmetro médio do MP emitido (comparativamente à mono-combustão de CDB) e o aumento da densidade do mesmo (comparativamente à mono-combustão de carvão) devido à diminuição da presença de C inqueimado. A conjugação destes dois factores poderá ter conduzido a um aumento da eficiência do sistema de ciclones e, conseqüentemente, à diminuição dos níveis de PTS no efluente. No que se refere à co-combustão de carvão e de CDB com teores em cinzas significativos (similares ou superiores aos do carvão utilizado) e com propensão em gerar partículas de menor diâmetro, esta ocorrência poderá resultar numa sinergia relevante, na medida em permite diminuir as emissões deste poluente, comparativamente à queima isolada dos combustíveis em causa.
- No que se refere à dimensão do material particulado emitido, com excepção do combustível WP (cujo ensaio de mono-combustão não foi realizado devido a questões operacionais), os CDB em estudo demonstraram uma maior propensão em gerarem maiores quantidades de MP com baixos diâmetros (particularmente na fracção submicrónica), comparativamente aos carvões em análise. Este facto aparentou encontrar-se essencialmente relacionado com presença de menores quantidades de C inqueimado nas cinzas volantes, resultantes da utilização de misturas combustíveis com maiores percentagens de CDB.

- Na presença de teores insignificativos de C nas cinzas a granulometria do material particulado emitido pareceu depender da composição em matéria mineral dos combustíveis utilizados, tendo-se observado acréscimos expressivos neste parâmetro com a presença de maiores quantidades de Si, Al, P e Fe nos CDB em estudo.
- Os níveis de emissão de PCDD/F nos ensaios em estudo aparentaram estar relacionados com os teores em Cl das misturas de combustíveis e com a concentração de SO₂ nos gases de combustão, conforme o observado por Gulyurtlu *et al.* (2007). O combustível FCO demonstrou, para valores menos “favoráveis” dos parâmetros referidos uma menor propensão em originar PCDD/F, comparativamente ao combustível PP, pelo que se assume que a “natureza” dos combustíveis em causa possa, de igual forma, exercer uma influência determinante nos processos de formação e emissão destes compostos.
- A diminuição da granulometria do MP, com a consequente presença de maiores quantidades de PTS no efluente e, particularmente, de partículas submicrónicas, evoluiu de forma tendencialmente semelhante aos teores de PCDD/F observados ao longo das campanhas. Este facto pode indiciar, para as condições operacionais em causa, a importância da fase sólida dos efluentes atmosféricos, enquanto vector de transporte preferencial na emissão de PCDD/F.
- Salvaguardando a especificidade da distribuição elementar por combustível em causa, a que se associa particular relevância no “grau” de disponibilização dos elementos precursores destes poluentes, a co-combustão de CDB e carvão poderá, desta forma, e comparativamente à mono-combustão dos primeiros, possibilitar a diminuição dos níveis de emissão destes poluentes, quer através do aumento da relação entre a quantidade de S presente sob a forma SO₂ e a quantidade de Cl disponível, quer por diminuição das quantidades de MP de baixos diâmetros emitidas.

6.2. Trabalho Futuro

- O presente estudo baseia-se num conjunto de dados analíticos e operacionais que não encerra, na sua totalidade, os produzidos no âmbito do projecto COPOWER. O alargamento do leque de variáveis em análise e a consequente inclusão de novos parâmetros, enquanto objectos de estudo e de avaliação da aceitabilidade das tendências observadas, poderá constituir, numa perspectiva de continuação e aprofundamento das matérias abordadas, um contributo relevante. Neste contexto, a classificação granulométrica das cinzas retidas nos ciclones, as emissões de metais pesados e compostos halogenados, a ponderação de outros dados operacionais e de emissão de outros poluentes, constituem exemplos pertinentes.
- Os ensaios realizados foram únicos e irrepetíveis (dada a logística associada e a especificidade dos lotes de combustível utilizados e das condições operatórias presentes). Este facto inviabiliza à partida a realização de qualquer estudo de avaliação da repetibilidade dos mesmos e, por inerência, dos resultados por eles produzidos. No mesmo contexto, face à existência de um número significativo de parâmetros interferentes e à limitada quantidade de resultados disponíveis, a aplicação de um tratamento estatístico aos dados obtidos, que permitisse aferir a aceitabilidade das tendências observadas, revelar-se-ia inadequado. Neste âmbito, a ponderação dos resultados obtidos nas mesmas instalações experimentais em ensaios similares, realizados noutros contextos investigacionais e com outros combustíveis, sob perspectivas específicas, poderá contribuir de forma determinante para o incremento dos dados disponíveis e consequentemente para a viabilidade do seu aprofundamento estatístico.
- O último ponto revela-se particularmente pertinente na análise às emissões de material particulado de menor diâmetro e à sua eventual relação com o tipo de matéria mineral presente nos combustíveis e com a presença de C inqueimado nas cinzas, conforme o sugerido pelos resultados apresentados no presente estudo. A prossecução desta análise revela-se importante, no contexto da relevância dada actualmente às emissões de $PM_{2,5}$, e poderá passar não só pela ponderação dos inúmeros resultados obtidos neste campo em trabalhos desenvolvidos no DEECA,

como, se viável, pela análise elementar do material particulado recolhido nos diferentes discos de amostragem do classificador granulométrico.

- A actual política energética conduzirá a que, num futuro próximo, Portugal possua uma rede de centrais a biomassa com uma potência instalada de 250MW_e. No mesmo contexto as centrais termoeléctricas convencionais a carvão, localizadas em Sines e no Pego, substituirão 5 a 10% deste combustível por biomassa. Ambos os conceitos se baseiam na utilização de biomassa florestal residual. Este facto, adicionado a factores de mercado, leva a que possam surgir situações de ruptura ou de insustentabilidade no abastecimento deste CDB, que terão de se encontrar salvaguardadas. Este cenário, e a descentralização dos locais de produção, abre uma janela de oportunidade à utilização de outros combustíveis sólidos endógenos, em processos de co-combustão, nestes locais. O aproveitamento, neste contexto, de outros CDB com um potencial de utilização relevante (biomassa residual da indústria pesqueira ou podas de árvores de fruto, olival e vinha, por exemplo) ou de combustíveis derivados de resíduos, deve, desta forma, encontrar-se devidamente estudado nas suas componentes económica, técnica e ambiental. O mesmo princípio deverá ser aplicável à ponderação da utilização do carvão nacional, uma vez que o estado evolutivo das tecnologias de combustão, de prospecção e extracção deste material e de limpeza dos gases resultantes da sua queima (o expectável aperfeiçoamento das tecnologias de remoção e armazenagem de CO₂, constituirá, neste domínio, um factor fulcral), em conjunto com a descentralização dos locais disponíveis para a sua conversão (diminuição dos custos associados ao seu transporte), justifica uma reavaliação da exequibilidade da sua utilização. O presente estudo permite concluir que, através da utilização adequada do processo de co-combustão em leito fluidizado, é possível proceder-se a uma conversão térmica mais eficiente de combustíveis "difíceis" (com maiores teores em carbono fixo, humidade, cinzas, enxofre, etc.) e à minimização dos seus efeitos poluentes na atmosfera. Este facto, em conjunto com anteriormente descrito, poderá constituir uma base justificativa, para que se proceda, numa perspectiva de trabalho futuro, à avaliação (com base em factores económicos e afectos á sua disponibilidade) dos vários recursos, existentes em condições que permitam a sua exploração, por raio de acção de central de biomassa projectada. Com base neste levantamento e na obtenção dos respectivos materiais, a aplicação de uma metodologia

similar á utilizada no presente estudo permitiria avaliar a viabilidade técnica e ambiental da sua utilização, as mais valias decorrentes do processo da sua co-combustão e a identificação das melhores condições de mistura, com o objectivo genérico de reconhecer “oportunidades” capazes de gerar, no contexto em que se inserem, um valor sócio-económico acrescentado.

Referências Bibliográficas

- Abbas T., Costen P., Lockwood F., (1996), "Solid fuel utilization: from coal to biomass", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 26, p. 3041-3058.
- Abelha P., (2005), "Emissões gasosas durante a co-combustão de resíduos com carvão", *Dissertação apresentada para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, pela Universidade Nova de Lisboa, faculdade de Ciências e Tecnologia*.
- Abelha P., Gulyurtlu I., Boavida D., Seabra Barros J., Cabrita I., Leahy J., Kelleher B., Leahy M., (2003), "Combustion of poultry litter in a fluidised bed combustor", *Fuel*, Vol. 82, p. 687-692.
- Abelha P., Gulyurtlu I., Cabrita I., (2008), "Release Of Nitrogen Precursors From Coal And Biomass Residues", *Energy & Fuels*, Vol. 22, p. 363-371.
- Addink R., Espourteille F., Altwicker R., (1998), "The role of inorganic chloride in the formation of PCCD/F from residual carbon on incinerator fly ash", *Environmental Science Technologies*, Vol. 32, p. 3356-3359.
- Addink R., Olie K., (1995), "Role of oxygen in formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from carbon on fly ash", *Environmental Sciences Technologies*, Vol. 29, p. 1586-1590.
- Allen T., (1981), "Particle Size Measurement – 3rd ed.", *Powder Technology Series*, Department of Chemical Engineering, University of Technology Loughborough.
- Andersen Samplers, Inc., (1984), "Operation Manual for Andersen Mark III Particle Sizing Stack Samplers".
- Andre F., (2006), "Bio-energy in Europe: changing technology choices", *Energy Policy*, Vol. 34, p. 322-342.
- Aresta M., Tommasi I., Galatola M., (1997), "Potential of cofiring with biomass in Italy", *Energy Conversion Management*, Vol. 38, p. 557-562.
- Armesto L., Bahillo A., Cabanillas A., Veijonen K., Otero J., Plumed A., Salvado L., (2003), "Co-combustion of coal and olive oil industry residues in fluidised bed", *Fuel*, Vol. 82, p. 993-1000.

- Atimtay A., Topal H., (2004), "Co-combustion of olive cake with lignite coal in a circulating fluidized bed", *Fuel*, Vol. 83, p. 859–867.
- Bapat, D.W., Kulkarni S.V., Bhandekar V.P., (1997), "Design and operating experience on fluidized bed boiler burning biomass fuel with high alkali ash", *Proceedings of the 14th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, ASME, p. 165-174.
- Battista J., Hughes E., Tillman D., (2000), "Biomass cofiring at Seward Station", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 19, p. 419-427.
- Baxter L., Koppejan J., (2004), "Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy", *Euroheat & Power*, Vol. 1/2004.
- Beck J., Brandenstein J., Sven U., Klaus H., (2004), "Effects of sewage sludge and meat and bone meal co-combustion on SCR catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 49, p. 15–25.
- Boylan D. M., (1996), "Southern company tests of wood/coal cofiring in pulverized coal units", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 10, p. 139-147.
- Buekens A., Huang H., (1998), "Review Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emissions of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration.", *Journal of Hazardous Material*, Vol. 62, p. 1-33.
- Cabrita I., Gulyurtlu I., Pinto F., Boavida D., Costa P., Racha L., (2003), "Formação e destruição de dioxinas em processos de combustão e co-combustão", *Revista da Faculdade de Medicina de Lisboa, Série III*, Vol. 8 nº 4, p. 225-235.
- Chao C., Kwong P., Wang J., Cheung C., Kendall G., (2007), "Co-Firing coal with rice husk and bamboo and the impact on particulate matters and associated polycyclic aromatic hydrocarbon emissions", *Bioresource Technology*, Vol. 99, p. 83-93.
- Cliffe K., Patumsawad S., (2001), "Co-combustion of waste from olive oil production with coal in a Fluidised bed", *Waste Management*, Vol. 21, p. 49-53.
- Conesa J., Fullana A., Font R., (2005), "Dioxin production during the thermal treatment of meat and bone meal residues", *Chemosphere*, Vol. 59, p. 85–90.
- Conesa J., Fullana A., Font R., (2003), "Thermal decomposition of meat and bone meal", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 70, p. 619-630.
- COPOWER, Anexx Report, (2007).
- Cui H., Grace J., (2007), "Fluidization of biomass particles: A review of experimental multiphase flow aspects", *Chemical Engineering Science*, Vol. 62, p. 45–55.
- Cummins J., McDonnell K., Ward S., (2006), "Dispersion modelling and measurement of emissions from the co-combustion of meat and bone meal with peat in a fluidised bed", *Bioresource Technology*, Vol. 97, p. 903–913.

- Davidson M., (1999), "Experience of cofiring waste with coal", IEA Coal Research.
- Demirbas A., (2004), "Combustion characteristics of different biomass fuels", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 30, p. 219–230.
- Deydier E., Guilet R., Sarda S., Sharrock P, (2005), "Physical and chemical characterisation of crude meat and bone meal combustion residue: waste or raw material?", Journal of Hazardous Materials, Vol. 121 141–148.
- DGGE, (2004), "Energia - Estatísticas Rápidas de 2004, Nº13", Direcção Geral de Geologia e Energia, Lisboa.
- DGRF, (2003), "Programa de acção para o sector florestal", Direcção Geral dos Recursos Florestais.
- Dias J., (2002), "Utilização da biomassa: avaliação dos resíduos e utilização de pellets em caldeiras domesticas", Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, Universidade Técnica de Lisboa.
- Düwel U., (2003), "Dioxinas e Furanos: Formação e Degradação em Processos Térmicos", 1.º Encontro nacional de dioxinas e compostos similares, Série III Vol. 8, p. 261-267.
- EDP, (1993), "Cinzas volantes – aplicações em cimentos e betões", EDP - Electricidade de Portugal, p. 15.
- EEA, (1999), "Environment in the European Union at the turn of the century - Report on the state of the european environment", Environmental European Agency.
- EEA, (2002), "Review of selected waste streams: Sewage sludge, construction and demolition waste, waste oils, waste from coal-fired power plants and biodegradable municipal waste", Environmental European Agency .
- EEA, (2005), "The European environment - State and outlook 2005", Environmental European Agency.
- Ekmann J., Winslow J., Smouse M., Ramezan M., (1998), "International survey of cofiring coal with biomass and other wastes", Fuel Processing Technology, Vol. 54, p. 171–188.
- Environment Agency, (2006), "Method Implementation Document (MID 1948) - Stationary source emissions: Determination of the mass concentration of PCDD/PCDF and dioxin-like PCBs".
- EPA Method 1 "Sample and velocity traverses for stationary sources".
- EPA Method 1A "Sample and velocity traverses for stationary sources with small stacks or ducts".
- EPA Method 2 "Determination of stack gas velocity and volumetric flow rate (type S pitot tube)".

- EPA Method 3 "Gas analysis for the determination of dry molecular weight".
- EPA Method 4 "Determination of moisture content in stack gases".
- EPA Method 5 "Determination of particulate matter emissions from stationary sources".
- ERSE, (2000), "Estudo sobre sector eléctrico e ambiente: impactes ambientais do sector eléctrico", Entidade Reguladora do Sector Eléctrico.
- Eurostat, (2007), "Agricultural statistics – 2007 Edition", Office for Official Publications of the European Communities.
- Fernandez M., Escalada R., (2007), "Influence of the amount of bed material on the distribution of biomass inorganic elements in a bubbling fluidised bed combustion pilot plant", *Fuel*, Vol. 86, p. 867–876.
- Fischer G., Schrattenholzer L., (2001), "Global bioenergy potentials through 2050", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 20, p. 151–159.
- Fryda L., Panopoulos K., Vourliotis P., Kakaras E., Pavlidou E., (2007), "Meat and bone meal as secondary fuel in fluidized bed combustion", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 31.
- Gold B.A., Tillman D.A., (1996), "Wood cofiring evaluation at TVA power plants", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 2-3, p. 71-78.
- Gomes J., (2001), "Poluição atmosférica – um manual universitário", Ed. Publindústria, Porto.
- Grace J.R., Avidan A.A., Knowlton T.M., (1997), "Circulating Fluidized Beds", Blackie Academic & Professional.
- Guedes M., (2001), "1936 – A central termoeléctrica do Freixo", 5º Encontro Nacional do Colégio de Engenharia Electrotécnica da Ordem dos Engenheiros, Porto.
- Gulyurtlu I., Boavida D., Abelha P., Lopes M., Cabrita I., (2005), "Co-combustion of coal and meat and bone meal", *Fuel*, Vol. 84, p. 2137–2148.
- Gulyurtlu I., Crujeira A.T., Abelha P., Cabrita I., (2007), "Measurements of dioxin emissions during co-firing in a fluidised bed", *Fuel*, Vol. 86, p. 2090–2100.
- Gulyurtlu I., Abelha P., Gregório A., García-García A., Boavida D., Crujeira A., Cabrita I., (2004), "The Emissions of VOCs during Co-Combustion of Coal with Different Waste Materials in a Fluidized Bed", *Energy & Fuels*, Vol. 18, p. 605-610.
- Gulyurtlu I., Lopes H., Boavida D., Abelha P., (2006), "Co-firing of biomass and other wastes in fluidised bed systems", *Proceedings of 19th FBC Conference, Part I*, p.1-11.

- Harding N.S., Adams B.R., (2000), "Biomass as a reburning fuel: a specialized cofiring application", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 19, p. 429-445.
- Hirama T., Hosoda H., Moritomi H., Suzuki Y., Harada M., Shimizu T., (1993), "Formation and decomposition of nitrous oxide from a circulating fluidized-bed coal combustor", *Nihon Energy Gakkai Shi*, p. 252-262.
- Hoogwijkad M., Faaija A., Van Den Broek R., Berndes G., Gielenc D., Turkenburg W., (2003), "Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 25, p. 119 - 133.
- Hulgaard T., Glaborg P., Dam-Johansen K., (1991), "Homogeneous formation and destruction of N₂O at fluidized bed combustion conditions", *Proceedings of the 11th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, Vol. 2, p. 991-998.
- Hupa M., (2005), "Interaction of fuels in co-firing in FBC", *Fuel*, Vol. 84, p. 1312-1319.
- Husa P.J., (2000), "Co-firing multiple opportunity fuels with coal at Bailly Generating Station", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 19, p. 385-394.
- IEA, (2004), "Biomass Combustion and Co-firing (Overview)", Brochure from the International Energy Agency - Bioenergy Task 32.
- INE, (2001), "O País em números. Informação Estatística" Instituto Nacional de Estatística, Lisboa.
- Jacobsen H.K., (2000), "Taxing CO₂ and subsidising biomass: analysed in a macroeconomic and sectoral model", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 18, p. 113-124.
- Johnsson J., (1994), "Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion", *Fuel*, Vol. 73, p. 1398-1415.
- Kaynak B., Topal H., Atimtay T., (2005), "Peach and apricot stone combustion in a bubbling fluidized bed", *Fuel Processing Technology*, Vol. 86, p. 1175- 1193.
- Kicherer A., Gerhardt T., Spliethoff H., Hein KRG., (1995), "Co-combustion of Biomass/Sewage Sludge with hard coal in a pulverized fuel semi-industrial test rig", *Combined Combustion of Biomass/ Sewage Sludge and Coals Final Reports*, EC-Research Project, APAS-contract COAL-CT92-0002.
- Knoef H.A.M., Stassen H.E.M., (1995), "Energy generation from biomass and waste in the Netherlands: a brief overview and perspective", *Renewable Energy*, Vol. 6, p. 329-334.
- Koornneef J., Junginger M., Faaij A., (2007), "Development of fluidized bed combustion—An overview of trends, performance and cost", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 33, p. 19-55.
- Kuni D., Levenspiel O., (1990), "Fluidization Engineering - Second Edition", *Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering*.

- Kuprianov V., Permchart W., Janvijitsakul K., (2005), "Fluidized bed combustion of pre-dried Thai bagasse", Fuel Processing Technology, Vol. 86, p. 849– 860.
- Laursen K., Grace J., (2002), "Some implications of co-combustion of biomass and coal in a fluidized bed boiler", Fuel Processing Technology, Vol. 76, p. 77– 89.
- Leckner B., Amand L., Lucke K., Werther J., (2004), "Gaseous emissions from co-combustion of sewage sludge and coal/wood in a fluidized bed", Fuel, Vol. 83, p. 477–486.
- Leckner B., Karlsson M., (1993), "Gaseous emissions from CFB combustion of wood", Biomass and Bioenergy, Vol. 4, p. 379–89.
- Lopes H., (2002), "Estudo do comportamento de metais pesados na combustão de lamas residuais urbanas em leito fluidizado", Dissertação apresentada para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia do Ambiente, pela Universidade Nova de Lisboa, faculdade de Ciências e Tecnologia.
- MADRP, (2005), "Biomassa e Energias Renováveis na Agricultura, Pescas e Florestas - Ponto da situação, Junho de 2005", Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas.
- Müller J., (2001), "Gas/particle partitioning of substances in particulate matter", Proceedings of the Workshop on particulate matter – Madrid.
- Norma Portuguesa NP 2167:1992, "Qualidade do ar – Secção de amostragem e plataforma para chaminés ou condutas circulares de eixo vertical".
- Norma Portuguesa NP ISO 10396:1998 "Emissões de fontes fixas – Amostragem para a determinação da concentração de gases por métodos automáticos"
- Nussbaumer T., (2002), "Combustion and co-combustion of biomass", Proceedings of the 12th Conference and technology exhibition on biomass for energy, industry and climate protection, p. 17-21.
- OECD/IEA, (2002), "World Energy Outlook (2002)", International Energy Agency (OECD).
- OECD/IEA, (2004), "World Energy Outlook (2004)", International Energy Agency (OECD).
- Oh J., Lee K., Lee J., Chang Y., (1999), "The evaluation of PCDD/F from various Korean incinerators", Chemosphere, Vol. 38, p. 2097– 2108.
- Olofsson G., Wang W., Ye Z., Bjerle I., Andersson A., (2002), "Repressing NO_x and N₂O emissions in a fluidized bed biomass combustor", Energy & Fuels, Vol. 16, p. 915-919.
- Overend R., (2003), "Biomass conversion technologies", Biomass Document Database – U.S. Department of Energy.

- Penninks F., Zonneveld N., (1997), "Coal and wood fuel for electricity production: an environmentally sound solution for waste and demolition wood", Proceedings of the Quadriennial International Conference on Power Stations, p. 153-156.
- Pereira R., (2006), "Viabilidade Económica e Ambiental da Utilização de Biomassa em Centrais Térmicas em Portugal", Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Gestão e Políticas Ambientais.
- Petersen S.C.K., Hansen K.E., (1995), "Co-firing of straw and design study and test co-firing of wood in pulverised coal fired boiler", APAS Clean Coal Technology Programme 1992-1994, Vol. II: Combined combustion of biomass/sewage sludge and coals. Final reports.
- Pimentel D., Herz M., Glickstein M., Zimmerman M., Allen R., Becker K., Evans J., Hussan B., Sarsfeld R., Grosfeld A., Seidel T., (2002), "Renewable Energy: Current and Potential Issues", Bioscience, p. 1115.
- Pronobis M., (2005), "Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations", Biomass and Bioenergy, Vol. 28, p. 375-383.
- Radovanovic M., (1986), "Fluidized Bed Combustion", Hemisphere Publishing Corporation.
- Reijnders L., Huijbregts M.A.J., (2003), "Choices in calculating life cycle emissions of carbon containing gases associated with forest derived biofuels", Journal of Cleaner Production, Vol. 11, p. 527-532.
- Rigo H., Chandler A., (1998), "Is there a strong dioxin:chlorine link in commercial scale systems?", Chemosphere, Vol. 37, p. 2031-2046.
- Ross A.B., Jones J.M., Chaiklangmuang S., Pourkashanian M., Williams A., Kubica K., Andersson J.T., Kerst M., Danihelka P., Bartle, K.D., (2002), "Measurement and prediction of the emission of pollutants from the combustion of coal and biomass in a fixed bed furnace", Fuel, vol. 81, p. 571-582.
- Ryu J., Mulholland J.A., (2002), "Dioxin and Furan Formation on CuCl_2 from Chlorinated Phenols with One Ortho Chlorine", USEPA.
- Sami M., Annamalai K., Wooldridge M., (2001), "Co-firing of coal and biomass fuel blends", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 27, p. 171-214.
- Saxena S.C., Jotshi C.K., (1994), "Fluidized-bed Incineration of Waste Materials", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 20, p. 281-324.
- Scala F., Chirone R., (2004), "Fluidized bed combustion of alternative solid fuels", Experimental Thermal and Fluid Science, Vol. 28, p. 691-699.
- Shen B., Mi T., Liu D., Feng B., Yao Q., Winter F., (2003), " N_2O emission under fluidized bed combustion condition", Fuel Processing Technology, Vol. 84, p. 13- 21.

- Shimizu T., Togashi T., Miura M., Karahashi E., Yamaguchi T., Tonsho M., (1994), "Simultaneous reduction of emissions of N_2O , NO_x and SO_2 from fluidized bed combustors", Proceedings of the sixth international workshop on N_2O emissions, p. 115–24.
- Simeon N., Marcel D., (2004), "Fluidized Bed Combustion - Book review" ISBN 0-8247-4699-6 (www.sciencedirect.com).
- Sondreal E.A., Benson S.A., Hurley J.P., Mann M.D., Pavlish J.H., Swanson M.L., Weber G.F., Zygarlicke C.J., (2001), "Review of advances in combustion technology and biomass cofiring", Fuel Processing Technology, Vol. 71, p. 7–38.
- Spielthoff H., Hein K.R.G., (1998), "Effect of co-combustion of biomass on emissions in pulverized fuel furnaces", Fuel Processing Technology, Vol. 54, p. 189–205.
- Svoboda K., Pohorely M., (2004), "Influence of operating conditions and coal properties on NO_x and N_2O emissions in pressurized fluidized bed combustion of subbituminous coals", Fuel, Vol. 83, p. 1095–1103.
- Shimizu T., Toyono M., Ohsawa H., (2006), "Emissions of NO_x and N_2O during co-combustion of dried sewage sludge with coal in a bubbling fluidized bed combustor", Fuel, Vol. 86, p. 2308–2315.
- Tarelho L., Matos M., Pereira F., (2005a), "The influence of operational parameters on SO_2 removal by limestone during fluidised bed coal combustion", Fuel Processing Technology, Vol. 86, p. 1385– 1401.
- Tarelho L., Matos M., Pereira F., (2005b), "Influence of limestone addition on the behaviour of NO and N_2O during fluidised bed coal combustion", Fuel, Vol. 85, p. 967–977.
- Tarelho L., Matos M., Pereira F., (2005c), "Axial and radial CO concentration profiles in an atmospheric bubbling FB combustor", Fuel, Vol. 84, p. 1128–1135.
- Tillman D.A., (2000), "Cofiring benefits for coal and biomass", Biomass and Bioenergy, Vol. 19, p. 363–364.
- Valentim B., Lemos de Sousa M., Abelha P., Boavida D., Gulyurtlu I., (2006), "Combustion studies in a fluidised bed - The link between temperature, NO_x and N_2O formation, char morphology and coal type", International Journal of Coal Geology, Vol. 67, p. 191–201.
- Van Belle J., Temmerman M., Schenkel Y., (2003), "Three level procurement of forest residues for power plants", Biomass and Bioenergy, Vol. 24, p. 401 – 409.
- Varol M., Atimtay A., (2006), "Combustion of olive cake and coal in a bubbling fluidized bed with secondary air injection", Fuel, Vol. 86, p. 1430–1438.
- Wahlund B., Yan J., Westermark M., (2004), "Increasing biomass utilisation in energy systems: A comparative study of CO_2 reduction and cost for diferent bioenergy processing options", Biomass and Bioenergy, Vol. 26, p. 531 – 544.

- Werther J., Ogada T., (1999), "Sewage sludge combustion", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 25, p. 55–116.
- Werther J., Saenger M., Hartge U., Ogada T., Siagi Z., (2000), "Combustion of agricultural residues", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 26 .
- Xie W., Liu K., Pan W., Riley J., (1999a), "Interaction between emissions of SO₂ and HCl in fluidized bed combustors", Fuel, Vol. 78, p. 1425–1436.
- Xie W., Pan W., Riley J., (1999b), "Behavior of chloride during coal combustion in an AFCB system", Energy & Fuels, Vol. 13, p. 585-591.
- Yan J., Chen T., Li X., Zhang J., Lu S., Ni M., Cen K., (2006), "Evaluation of PCDD/F emission from fluidized bed incinerators co-firing MSW with coal in China", Journal of Hazardous Materials, A135, p. 47–51.
- Yoshihiko N., Lian Z., Takeo S., Chikao K., Megumi M., (2004), "Transformation of mineral and emission of particulate matters during co-combustion of coal with sewage sludge", Fuel, Vol. 83, p. 751–764.
- Zhong Z., Jin B., Huang Y., Zhou H., Lan J., (2006), "Experimental research on emission and removal of dioxins in flue gas from a co-combustion of MSW and coal incinerator", Waste Management, Vol. 26, p. 580–586.

