



**Mélody Rodrigues
de Sousa**

**Caracterização de cinzas volantes produzidas durante a
combustão de biomassa em leito fluidizado**



**Mélody Rodrigues
de Sousa**

**Caracterização de cinzas volantes produzidas durante a
combustão de biomassa em leito fluidizado**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e da Doutora Célia dos Anjos Alves, Investigadora Principal do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar da Universidades de Aveiro.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto “BiomAshTech - Impactos da cinza durante a conversão termoquímica de biomassa” PTDC/AACAMB/116568/2010 - FCOMP-01-0124-FEDER-019346, financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE, por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, e pelo projeto AIRUSE – Testing and Development of Air Quality Mitigation Measures in Southern Europe, LIFE11 ENV/ES/000584.

Dedico este trabalho aos meus pais, Fernando e Margarida, e à minha irmã, Julie.

“Ciência é conhecimento organizado. Sabedoria é vida organizada.”
Immanuel Kant

O júri

Presidente

Professor Doutor António José Barbosa Samagaio
Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Arguente

Professor Doutor Mário Jorge Costa Tomé
Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão – Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Orientador

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho
Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Luís Tarelho, pela sua orientação e apoio prestado ao longo de todo o trabalho. Pela transmissão de conhecimento científico e pelos momentos partilhados na realização das experiências na instalação experimental.

À Doutora Célia Alves, pelo sua ajuda e disponibilidade na elaboração desta dissertação.

À Professora Doutora Teresa Nunes, pelo apoio prestado em laboratório e partilha de conhecimento científico.

Ao Márcio Duarte pelo incansável apoio e compreensão tanto nesta etapa como ao longo da minha vida académica.

À Estela, Peres, Danilo e Maria João pelos bons momentos no laboratório.

À Marta Neto, Patrícia Silva e Rui Silva, por estarem sempre ao meu lado, pela vossa amizade.

Aos meus companheiros do DAO, principalmente à Ana Ferreira, Inês Carvalho, Diana Oliveira, Nadine Alves, Fábio Valente e Joaquim Lopes, obrigada pelos bons momentos e amizade.

À Daniela Maia e Sara Vieira da Silva pelos momentos passados em casa, assim como à malta da residência pela amizade e companheirismo.

À minha amiga de sempre, Ana Oliveira, e ao Pedro Santiago. Amigos irrepreensíveis.

À minha tia Nazaré e os meus primos Anabela e Tony, por me acompanharem de perto nesta jornada.

À minha Mãe, ao meu Pai e minha Irmã, por todos o vosso esforço, dedicação e sacrifício. Pela vossa confiança, apoio e amor incondicional. Estou eternamente grata.

E por fim, uma palavra de agradecimento a todos aqueles que de uma forma ou outra partilharam e viveram comigo esta etapa da minha vida. A todos o meu muito obrigado.

Palavras-chave

Combustão, biomassa, cinzas, leito fluidizado, emissões, PM_{2,5}.

Resumo

A utilização de recursos energéticos renováveis tem aumentado ao longo dos anos, na perspectiva de minimizar efeitos nefastos no ambiente e na saúde humana. Neste contexto, a combustão de biomassa tem sido uma das formas mais utilizadas para produção de energia térmica e elétrica. No entanto, esta tecnologia de conversão energética pode apresentar alguns inconvenientes, sobretudo relacionados com a emissão de material particulado.

Neste trabalho foram queimados 4 tipos de biomassa, previamente tratadas, num leito fluidizado à escala piloto: o eucalipto, o pinheiro, a acácia e uma mistura de casca de pinhão e pinheiro. Num primeiro ensaio foram recolhidas amostras para caracterizar a granulometria das partículas, verificando-se uma predominância das PM_{2,5}, tendo sido escolhidas as partículas deste tamanho como objeto de estudo. Foram utilizados dois equipamentos de despoejamento em série: um ciclone e um filtro de mangas. O primeiro permitiu eficiências de remoção de 1,4% - 17,4% (em massa), enquanto que no segundo foi possível alcançar eficiências de remoção na gama 93,0% - 97,0% (em massa). Os elementos inorgânicos constituíram a fração maioritária das partículas emitidas, representando 19,0% a 55,1% da massa de PM_{2,5}. O Ca, o K e o S foram os elementos maioritários com maior representatividade. Entre os elementos minoritários, destacaram-se o Zn, o Cd, o Cr e o Mn. O carbono elementar, a matéria orgânica e os carbonatos contribuíram para frações mássicas nas gamas 0,18% - 42,9%, 0,65% - 22,7% e 0,05% - 1,2%, respetivamente.

Keywords

Combustion, biomass, ash, fluidized bed, emissions, PM_{2,5}

Abstract

The production of energy using renewable energies has increased over the years, in order to avoid or minimize the adverse effects to the environment and human health. Biomass combustion has been one of the most cost-effective methods for energy production. However, this energetic conversion technique may present some drawbacks, mainly related to particulate matter emissions.

In this work, 4 types of previously treated biomass were burned in a fluidised bed: eucalyptus, pine, acacia and a mixture of pine nut shells and pine. In an initial trial, samples were collected for the characterization of the grain size of particles, having concluded that there was a predominance of PM_{2,5}, thus, this particle size was chosen for the subsequent studies. Two dust removal systems were used in series: a cyclone and a bag filter. The first allowed removal rates of only 1,41% - 17,4%, whereas the second one achieved efficiencies of 93,0% - 97,0%. The inorganic elements constituted the majority of the emitted particles, representing 19,0% to 55,1% of the mass of PM_{2,5}. Ca, K and S were the predominant elements with the highest representation. Within the minority elements, Zn, Cd, Cr, and Mn are emphasised. Elemental carbon, organic matter and carbonates contributed to mass fractions in the ranges 0,18% - 42,9%, 0,65% - 22,7% and 0,05% - 1,2%, respectively.

Índice

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	v
Abreviaturas.....	vi
Símbolos e compostos químicos.....	vii
1 Introdução	1
1.1 Objetivo.....	4
1.2 Estrutura do trabalho.....	4
2 Biomassa	7
2.1 Classificação da biomassa	7
2.2 Propriedades da biomassa.....	9
2.3 Tecnologias de conversão energética de biomassa	11
2.3.1 Conversão termoquímica.....	12
2.4 Tecnologias de combustão de biomassa	13
2.4.1 Combustão em grelha.....	15
2.4.2 Combustão em leito fluidizado	16
2.4.2.1 Sistema em grelha versus sistema em leito fluidizado.....	17
2.4.3 Emissões associadas à combustão de biomassa	19
3 Cinzas.....	21
3.1 Caracterização das cinzas volantes de leito fluidizado.....	21
3.1.1 Carbono elementar	21
3.1.2 Carbono orgânico.....	22
3.1.3 Carbonatos.....	22
3.1.4 Elementos inorgânicos.....	22
3.2 Enquadramento legal e gestão das cinzas.....	23
4 Metodologia experimental.....	25
4.1 Instalação à escala piloto	25

4.1.1	Infraestrutura experimental	25
4.1.1.1	Sistema de alimentação de combustível	28
4.1.1.2	Sistema de ar	29
4.1.1.3	Sistema de arrefecimento	29
4.1.1.4	Sistema de amostragem e análise gasosa	29
4.1.1.5	Sistema de despoejamento	30
4.1.2	Condições de operação para o reator de leito fluidizado	31
4.1.3	Biomassa	32
4.1.4	Amostragem	33
4.2	Cinza resultante da combustão de biomassa em leito fluidizado	34
4.2.1	Determinação gravimétrica	35
4.2.2	Determinação de carbonatos	35
4.2.3	Acidificação de amostras	38
4.2.4	Determinação de carbono elementar e carbono orgânico	38
4.2.5	Análise de constituintes inorgânicos	41
5	Apresentação e discussão dos resultados	43
5.1	Granulometria	43
5.2	Caracterização das cinzas volantes	44
5.2.1	Eficiência de remoção, concentrações e fatores de emissão de PM _{2,5}	45
5.2.2	Balanços mássicos	48
5.2.3	Elementos inorgânicos	53
5.2.3.1	Elementos majoritários	53
5.2.3.2	Elementos minoritários	56
6	Conclusões e sugestões	59
6.1	Conclusões finais do trabalho	59
6.2	Sugestões para trabalhos futuros	61
7	Referências	63

Índice de Figuras

Figura 1- Representação gráfica da utilização dos recursos energéticos para a produção de energia primária na EU, durante o período de 1999 a 2009	2
Figura 2- Representação esquemática das diversas técnicas de conversão energética da biomassa.....	12
Figura 3- Representação esquemática do processo de combustão de biomassa ..	14
Figura 4- Representação esquemática do sistema de combustão em grelha	15
Figura 5 – Representação esquemática de: a) um sistema de leito fluidizado borbulhante e b) de um sistema de leito fluidizado circulante	17
Figura 6- Instalação experimental de combustão de biomassa em leito fluidizado à escala piloto.....	25
Figura 7- Representação esquemática da instalação experimental à escala piloto.	27
Figura 8- Sistema de alimentação da instalação experimental à escala piloto.....	28
Figura 9- Sistema de amostragem e análise gasosa da instalação experimental. ..	30
Figura 10- Elementos do sistema de despoeiramento: a) filtro de mangas e b) ciclone.....	31
Figura 11- Biomassas utilizadas nas experiências de combustão: a) pinheiro, b) acácia e c) eucalipto.....	32
Figura 12- Amostrador de partículas.....	34
Figura 13- Balança analítica usada para determinação da massa de filtros e material particulado.	35
Figura 14- Curvas de distribuição do ácido carbónico, do hidrogenocarbonato e do ião bicarbonato em função do pH.....	36
Figura 15- Representação esquemática do sistema de análise de carbonatos	37
Figura 16 - Sistema de análise de carbono elementar e carbono orgânico.....	39
Figura 17 – Representação esquemática do sistema de análise termo-ótico	40
Figura 18- Representação esquemática do interior do forno de quartzo.....	41
Figura 19 – Distribuição granulométrica das amostras de cinzas recolhidas no leito fluidizado.	44

Figura 20 – Eficiência de remoção de $PM_{2,5}$ para as emissões da combustão de diferentes biomassas.....	45
Figura 21 – Concentrações de $PM_{2,5}$ para as diferentes biomassas e pontos de amostragem.	46
Figura 22 – Fatores de emissão de $PM_{2,5}$ para as diferentes biomassas e pontos de amostragem.	47
Figura 23 – Composição químicas das $PM_{2,5}$ das biomassas: a) eucalipto, b) pinheiro, c) acácia e d) mistura de casca de pinhão e pinheiro.....	52
Figura 24 – Frações mássicas dos elementos maioritários nas $PM_{2,5}$ das biomassas: a) eucalipto, b) pinheiro, c) acácia e d) mistura de casca de pinhão e pinheiro.	55
Figura 25 – Frações mássicas dos elementos minoritários nas $PM_{2,5}$ das biomassas: a) eucalipto, b) pinheiro, c) acácia e d) mistura de casca de pinhão e pinheiro.	57

Índice de Tabelas

Tabela 1- Classificação da biomassa segundo as suas características primárias.....	8
Tabela 2- Classificação da biomassa segundo as suas propriedades.....	9
Tabela 3- Análise imediata de diferentes biomassas	10
Tabela 4- Análise elementar de diferentes biomassas.....	11
Tabela 5- Parâmetros comparativos entre o sistema de leito fluidizado borbulhante e leito fluidizado circulante	17
Tabela 6- Vantagens e desvantagens dos sistemas de combustão em grelha e de leito fluidizado.	18
Tabela 7- Abundância de elementos químicos encontrados em cinzas resultantes da combustão de biomassa.	23
Tabela 8- Valores limite de emissão para os poluentes mais comuns (adaptado da Portaria nº 675/2009).....	23
Tabela 9- Valores limite de emissão para os poluentes mais comuns (adaptado da Portaria nº 677/2009).....	24
Tabela 10- Condições de operação das experiências de combustão realizadas. ...	32
Tabela 11 – Análise imediata e elementar dos combustíveis utilizados nas experiências de combustão	33
Tabela 12 – Temperaturas registadas para os equipamentos de despoejamento durante as amostragens.	34

Abreviaturas

CN	Carbono negro
EC	Carbono elementar
GEE	Gases com efeito de estufa
ICP-AES	Espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido
ICP-MS	Espectroscopia de massa por plasma induzido
LFB	Leito fluidizado borbulhante
LFC	Leito fluidizado circulante
MO	Matéria orgânica
OC	Carbono orgânico
PC	Carbono pirolítico
PM _{2,5}	Partículas com diâmetro <2,5µm
TC	Carbono total

Símbolos e compostos químicos

Al	Alumínio	HClO ₄	Ácido perclórico	Ta	Tântalo
As	Arsénio	Hf	Háfnio	Tb	Térbio
B	Boro	HF	Ácido fluorídrico	Ti	Titânio
Ba	Bário	NHO ₃	Ácido nítrico	Tl	Tálio
Be	Berílio	Ho	Hólmio	Tm	Túlio
Bi	Bismuto	K	Potássio	U	Urânio
C	Carbono	La	Lantânio	V	Vanádio
Ca	Cálcio	Li	Lítio	W	Tungstênio
Cd	Cádmio	Lu	Lutério	Y	Ítrio
Ce	Cério	Mg	Magnésio	Yb	Ítérbio
Co	Cobalto	Mn	Manganésio	Zn	Zinco
CO	Monóxido de carbono	Mo	Molibdênio	Zr	Zircrônio
CO ₂	Dióxido de carbono	N	Azoto		
CO ₃ ²⁻	Carbonato	Na	Sódio		
Cr	Crômio	Nb	Nióbio		
Cs	Césio	Nd	Neodímio		
Cu	Cobre	Ni	Níquel		
CuO	Óxido cúprico	NO _x	Óxidos de azoto		
Dy	Disprósio	O	Oxigênio		
Er	Érbio	P	Fósforo		
Eu	Európio	Pb	Chumbo		
Fe	Ferro	Pr	Praseodímio		
Ga	Gálio	Rb	Rubídio		
Gd	Gadolínio	S	Enxofre		
Ge	Germânio	Sb	Antimônio		
H	Hidrogênio	Sc	Escândio		
H ₂ CO ₃	Ácido carbônico	Sm	Samário		
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico	Sn	Estanho		
HCl	Ácido clorídrico	SO _x	Óxidos de enxofre		
HCO ₃ ⁻	Hidrogenocarbonato	Sr	Estrôncio		

1 Introdução

A procura de energia tem vindo a aumentar nos últimos anos com a finalidade de satisfazer as necessidades da população mundial. Esta procura levou a um aumento do consumo dos combustíveis fósseis e, por conseguinte, ao aumento dos gases com efeito de estufa (GEE). A fim de evitar ou minimizar estes efeitos, tem-se procurado outras formas de energia economicamente viáveis, como as renováveis.

O Conselho Europeu, com base no comunicado da Comissão Europeia acerca das políticas energéticas, definiu a Estratégia Europeia 20/20/20, enunciando as seguintes metas para a ano de 2020:

- i. Reduzir em pelo menos 20% as emissões dos GEE (comparativamente a 1990).
- ii. Melhorar a eficiência energética em 20%.
- iii. Aumentar em cerca de 20% o uso das energias renováveis para consumo final de energia.

Segundo a Eurostat (2012), no ano de 2009, a produção de energia primária para os EU-27 foi contabilizada em cerca de 812,2 milhões de toneladas (toe). A produção de energia primária a partir de fontes de energia renováveis tem vindo a aumentar desde o início do milénio, sendo o crescimento de 52,4% entre os anos de 2002 e 2009 e ainda um total de 60,2% entre os anos de 1999 e 2009. Por outro lado, houve a redução da utilização das outras fontes para produção de energia primária, sendo um exemplo o petróleo, que teve uma queda de 42,3%. Como ilustra a Figura 1, o recurso mais utilizado é a energia nuclear (28,4%), seguido dos combustíveis sólidos (20,4%). Há ainda o gás natural (18,8%), o petróleo (12,8%) e, por fim, as energias renováveis (18,3%). Dentro das energias renováveis é a biomassa e resíduos que tem uma maior utilização (12,39%), seguidamente a energia hidroelétrica (3,48%), a energia eólica (1,41%), ainda a energia geotérmica (0,71%) e por fim a energia solar (0,31%).

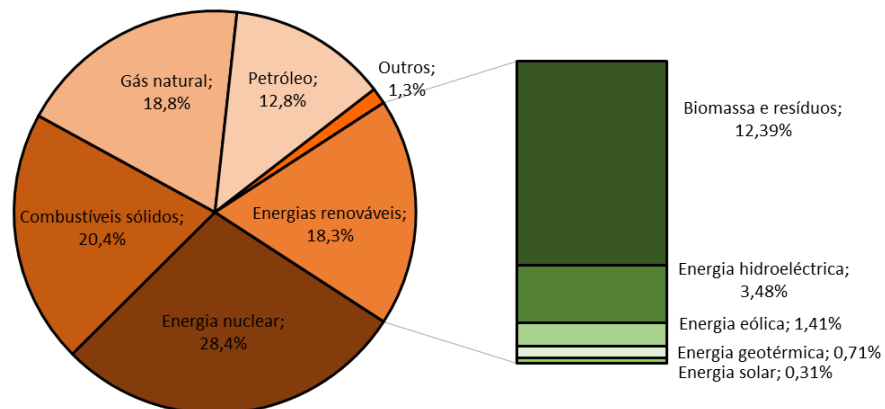


Figura 1- Representação gráfica da utilização dos recursos energéticos para a produção de energia primária na EU, durante o período de 1999 a 2009 (Eurostat, 2012).

Segundo Demirbas (2005), as fontes de energias renováveis suportam cerca de 14% das necessidades energéticas mundiais, afirmando que estas são fundamentais para diminuir a poluição do ambiente, e conseqüentemente os efeitos na saúde humana. Este autor refere ainda que 98% das emissões de carbono resultam da queima de combustíveis fósseis, sendo necessárias medidas no sentido de reduzir estas mesmas emissões. Para avançar neste campo já estão em prática várias medidas como o uso de energias renováveis em vez dos combustíveis fósseis, o desenvolvimento e uso eficientes de tecnologias de conversão de energia e estratégias para a captura e eliminação de dióxido de carbono (CO_2) emitido durante e queima de combustíveis fósseis.

O uso de energias renováveis tem vindo a aumentar consideravelmente nos últimos anos, sendo a biomassa e resíduos as fontes mais utilizadas. A biomassa é considerada a melhor opção para substituir o uso dos combustíveis fósseis, tornando-se numa fonte de produção de energia ambiental e economicamente viável (Cambero & Sowlati 2014).

O uso crescente deste recurso tem levado ao desenvolvimento de melhores tecnologias para a produção de energia. A combustão de biomassa, quer a nível doméstico, quer a nível industrial, tem vindo a ganhar terreno nos dias de hoje. Como

fonte de energia, a biomassa tem diferentes origens: madeira e respetivos resíduos (64%), resíduos sólidos (24%), resíduos agrícolas (5%), gases de aterro (5%) e outros (2%) (Cambero & Sowlati 2014; Demirbas et al. 2009). No entanto, a produção de energia através da combustão de biomassa não só traz benefícios, estando apontados alguns problemas a esta conversão energética, como a emissão de poluentes gasosos e material particulado (Calvo et al. 2013; Tarelho et al. 2011).

O leito fluidizado borbulhante tem sido uma tecnologia cada vez mais utilizada por esta ter a capacidade de levar a cabo combustão de uma grande variedade de biomassa, mantendo as emissões relativamente baixas. Estas emissões são influenciadas pelas condições de combustão e tipo de combustível utilizado. As cinzas que resultam do processo de combustão são na sua maioria partículas finas (com diâmetro <2,5 µm) compostas por duas frações, uma fração orgânica e outra fração inorgânica. A relação entre estas duas frações depende, como já foi referido anteriormente, das condições de operação e tipo de biomassa usada, mas por norma é a fração inorgânica a mais abundante, podendo conter metais pesados. Além de elementos inorgânicos, as partículas apresentam uma fração carbonácea constituída por carbono orgânico (OC, organic carbon), carbono elementar (EC, elemental carbon) e carbonatos. As frações mássicas de OC e EC estão correlacionados com as condições de combustão, apresentando uma maior percentagem quando ocorre uma combustão incompleta. Os carbonatos são, por norma, a fração mais pequena, enquanto que os elementos inorgânicos representam a fração maioritária. Estes últimos podem ainda ser divididos em elementos maioritários e elementos minoritários. São elementos característicos das cinzas que resultam da combustão o cálcio (Ca), o potássio (K), o sódio (Na), o magnésio (Mg), o fósforo (P), o enxofre (S), o ferro (Fe), o cobre (Cu), o chumbo (Pb) e o zinco (Zn) (Tarelho et al. 2015; Vassilev et al. 2014; Dahl et al. 2009; Alves et al. 2014).

Torna-se fundamental o estudo e caracterização das cinzas resultantes do processo de combustão de biomassa, considerando o impacto destas no desempenho da tecnologia e na própria gestão das cinzas. Só desta forma se consegue perceber quais os impactos que estas provocam no meio ambiente e na saúde humana, e assim poder atuar no sentido de reduzir as suas emissões para a atmosfera.

1.1 Objetivo

Esta presente dissertação tem como objetivo estudar a influência do combustível e das condições de operação sobre as cinzas volantes produzidas durante o processo de conversão termoquímica de biomassa em leito fluidizado, recorrendo a experiências de combustão de biomassa num reator de leito fluidizado borbulhante à escala piloto.

1.2 Estrutura do trabalho

A dissertação apresenta-se organizada em seis capítulos.

O presente capítulo expõe uma abordagem geral acerca do tema estudado, sendo feita uma descrição dos objetivos do trabalho bem como a sua estrutura e organização.

No capítulo dois é feito um enquadramento da biomassa como um recurso energético, bem como a sua classificação, propriedades e características. Também é feita uma descrição sobre as tecnologias de conversão de biomassa, aprofundando o assunto da combustão de biomassa em leito fluidizado, apresentando as condições operatórias e as vantagens e desvantagens desta técnica de conversão. Ainda é feita neste capítulo uma abordagem sobre o problema das emissões associadas à combustão de biomassa.

No capítulo três é feita uma abordagem sobre as cinzas, mais especificamente sobre as cinzas que resultam do processo de combustão de biomassa e que são objeto de estudo da presente dissertação. São ainda abordadas as questões legais relativamente às emissões e à gestão das cinzas, bem como o destino mais apropriado para as mesmas.

No capítulo quatro é apresentada a metodologia experimental, onde é descrita a infraestrutura experimental e as suas condições de operação. É ainda caracterizado o leito, o combustível usado e como é feita a amostragem das cinzas. Neste capítulo são ainda descritas as técnicas de análise das cinzas resultantes das experiências de combustão realizadas no âmbito da dissertação.

É no capítulo cinco que são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos para este trabalho.

Por último, no capítulo seis são apresentadas as considerações finais sobre o trabalho desenvolvido, assim como algumas sugestões para trabalho futuro no âmbito do tema estudado.

2 Biomassa

Segundo a Diretiva 2009/08/CE relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, é considerada energia de fontes renováveis “a energia proveniente de fontes não fósseis renováveis, nomeadamente eólica, solar, aerotérmica, geotérmica, hidrotérmica e oceânica, hidráulica, biomassa, de gases de aterro, de gases das instalações de tratamento de águas residuais e biogases”. Considera-se ainda que biomassa é “a fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica proveniente da agricultura (incluindo substâncias de origem vegetal e animal), da exploração florestal e de industriais afins, incluindo a pesca e aquicultura, bem como a fração biodegradável de resíduos industriais e urbanos”.

A biomassa, considerada uma fonte de energia renovável, é o 4º recurso energético usado a nível mundial. Apresenta baixas emissões de CO₂ quando comparada com os combustíveis fósseis. Durante o seu crescimento, a biomassa absorve o CO₂ e emite-o durante o processo de combustão, havendo assim uma reciclagem deste composto na atmosfera, o que minimiza a contribuição para o efeito de estufa (Cambero & Sowlati 2014; Demirbas 2004; Khan et al. 2009).

O interesse crescente no uso de energias renováveis leva a que a biomassa seja considerada um dos melhores recursos para a produção de energia, tendo como objetivo alcançar metas como o aumento da eficiência energética. A biomassa tem sido encarada como possível substituto dos tradicionais combustíveis fósseis (Demirbas et al. 2009).

2.1 Classificação da biomassa

As características da biomassa derivam de vários fatores como o local onde é produzida, o tipo de solo, tempo de formação, as condições atmosféricas, se resulta de um processo natural ou antropogénico, etc. A biomassa pode então assumir diferentes formas e aspetos consoante as suas várias condicionantes. Na tabela 1 é apresentada a classificação da biomassa segundo as características primárias.

Tabela 1- Classificação da biomassa segundo as suas características primárias (Khan et al. 2009).

Classe	Descrição
Resíduo primário	Subprodutos de produção alimentar e de produtos florestais (madeira, palha, cereais, milho, entre outros)
Resíduo secundário	Subprodutos resultantes do processamento de biomassa para a produção de produtos alimentares e materiais de biomassa (indústria de produção de papel, indústria alimentar, entre outros)
Resíduo terciário	Subprodutos resultantes de biomassa usada em diversos processos (resíduos de demolição de madeira, entre outros)
Culturas energéticas	Culturas para valorização energética (plantação de eucalipto, pinheiro, cana do açúcar, entre outros)

Por outro lado, a biomassa pode ser também classificada segundo as suas propriedades, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2- Classificação da biomassa segundo as suas propriedades (Khan et al. 2009; Vassilev et al. 2012).

Classe	Descrição
Madeiras	Resíduo de madeira de demolição, entre outros
Combustível herbáceo	Palha, ervas, entre outros
Resíduos	Lamas, combustível derivado de resíduos, entre outros
Resíduos de indústrias	Resíduos da indústria de papel, resíduos da indústria alimentar
Aquáticos	Algas
Culturas energéticas	Culturas para valorização energética (plantação de eucalipto, pinheiro, cana do açúcar, entre outros)

No entanto, devido à diversidade de origens da biomassa, outro sistema, mais recente, é usado para se proceder à classificação da biomassa. O Comité Europeu de Normalização criou uma norma europeia standard (EN 14961) para a classificação da biomassa com base na sua fonte e origem. Esta norma divide a biomassa em quatro categorias: i) madeira (aparas de madeira, pellets, etc.), ii) biomassa herbácea, iii) biomassa com origem frutícola, iv) misturas. (Khan et al. 2009).

2.2 Propriedades da biomassa

O conhecimento das características físicas e químicas da biomassa é fundamental para ajudar na escolha do melhor processo de conversão, para a determinação das principais aplicações, bem como possíveis dificuldades de operação e impactes ambientais (Saidur et al. 2011).

A caracterização das propriedades da biomassa é realizada através da análise imediata, análise elementar das cinzas. A primeira quantifica o carbono fixo, a humidade, a matéria volátil e as cinzas.

O teor de humidade de biomassa influencia significativamente todo o processo de combustão, sendo por vezes necessário o tratamento prévio do biocombustível. Elevados valores de humidade diminuem o poder calorífico da biomassa e a temperatura necessária para a combustão, afetando deste modo a qualidade do processo. Além disso, um elevado teor de humidade leva a um grande uso de combustível, o que por sua vez conduz à produção de grandes quantidades de gases, sendo necessário um bom equipamento de despoeiramento e/ou de tratamento de efluentes gasosos. As cinzas, como parte inorgânica do combustível, causam algumas dificuldades ao processo de combustão. Face a esta problemática, é preferível o uso de combustível com baixo teor em cinza, caso contrário é importante existir um bom sistema de despoeiramento associado ao equipamento de combustão. A biomassa com elevados teores de voláteis converte-se em gases, através dos diversos processos de conversão, tais como hidrocarbonetos, monóxido de carbono (CO), CO₂, entre outros. Os elevados teores de carbono fixo correspondem à parte da matéria orgânica que não se converte durante o processo de combustão, fixando-se na cinza do processo de combustão incompleto de biomassa. (Khan et al. 2009). Na Tabela 3 são descritos alguns exemplos dos parâmetros acima descritos.

Tabela 3- Análise imediata de diferentes biomassas (% de massa em base seca).

Biomassa	Carbono fixo	Matéria volátil	Cinzas	Referência
Pinheiro	21,70	77,30	1,00	Saidur et al 2011
Salgueiro	16,70	82,22	0,71	Saidur et al, 2011
Resíduo florestal	20,00	79,80	0,20	Vamvuka & Kakaras, 2011
Resíduo de madeira	22,90	73,80	3,30	Vamvuka & Kakaras, 2011

A composição elementar quantifica ponderadamente os elementos químicos como o carbono (C), o hidrogénio (H), o oxigénio (O), o azoto (N) e o enxofre (S) que

estão presentes na biomassa (Khan et al. 2009). Na Tabela 4 são apresentados exemplos dos elementos acima enunciados.

Tabela 4- Análise elementar de diferentes biomassas (% de massa em base seca).

Biomassa	C	H	O	N	S	Referência
Eucalipto	48,33	5,89	45,13	0,15	0,01	Saidur et al, 2011
Salgueiro	49,90	5,90	41,80	0,61	0,07	Jenkins et al, 1998
Casca pinheiro	53,80	5,90	39,90	0,30	0,07	Vassilev et al., 2010
Casca amêndoa	47,53	5,97	39,16	1,13	0,06	Vamvuka & Kakaras, 2011
Resíduos florestais	53,20	6,20	40,00	0,3	0,09	Vamvuka & Kakaras, 2011

Segundo Jenkins et al. (1998), a composição elementar (em base seca) média de carbono ronda os 30 a 60%, o oxigénio corresponde a 30-40 %, o hidrogénio varia de 5 a 6% e o azoto e enxofre apresentam valores inferiores a 1%.

2.3 Tecnologias de conversão energética de biomassa

A biomassa tem vindo a assumir-se como num importante recurso energético renovável, podendo ser convertida através de vários processos.

Existem várias técnicas de conversão de biomassa, estando elas subdivididas em três categorias: conversão bioquímica, conversão físico-química ou extração mecânica e conversão termoquímica. Como ilustra a Figura 2, na conversão bioquímica existem os processos de digestão anaeróbia e fermentação, onde os microrganismos produzem energia através da biomassa. A conversão físico-química consiste na produção de biocombustível através da própria biomassa. Por fim, a conversão termoquímica tem como processos a combustão, pirólise e gasificação.

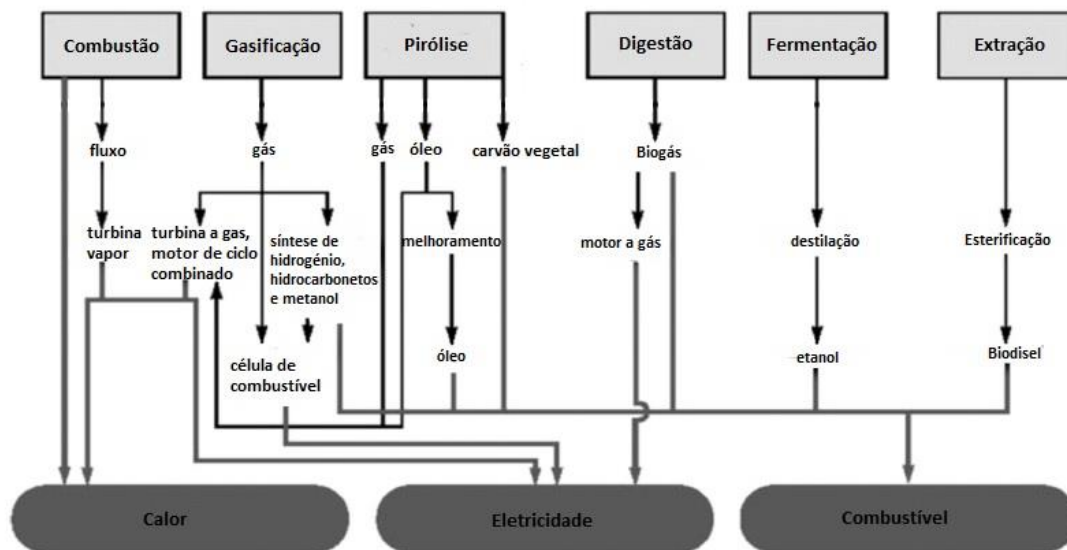


Figura 2- Representação esquemática das diversas técnicas de conversão energética da biomassa (adaptado de Saidur et al. 2011).

A biomassa pode ser convertida em energia através de vários processos como ilustrado na Figura 2, sendo importante variáveis como o tipo e a quantidade de biomassa disponível, a carência energética, fatores económico-sociais, entre outros. Os processos da conversão termoquímica são os que ganham um maior destaque na atualidade para a produção de energia (Saidur et al. 2011).

2.3.1 Conversão termoquímica

A conversão termoquímica, muito aplicada à biomassa, pode ser dividida em três principais processos: pirólise, gasificação e combustão.

A pirólise consiste na destruição da matéria orgânica na ausência de oxigénio (O_2), tendo por base a conversão da biomassa num combustível com maior utilidade. Deste processo resultam produtos líquidos e gasosos que podem ser usados em motores de combustão interna e turbinas a gás para a produção de energia térmica e/ou eléctrica (Demirbas 2005).

A gasificação consiste na conversão de biomassa numa mistura de gás combustível, através de um processo de oxidação parcial a altas temperaturas (800-

900°C). O produto gasoso pode ser usado como matéria-prima na produção de produtos químicos (McKendry 2002).

A combustão converte a energia química armazenada na biomassa em calor ou eletricidade, utilizando vários processos e equipamentos. É possível queimar todo o tipo de biomassa, sendo preferível biomassa com teores de humidade inferiores a 50% por questões de eficiência do processo de combustão (McKendry 2002).

Destes três processos, a combustão é responsável por cerca de 97% da produção mundial de bioenergia (Demirbas et al. 2009).

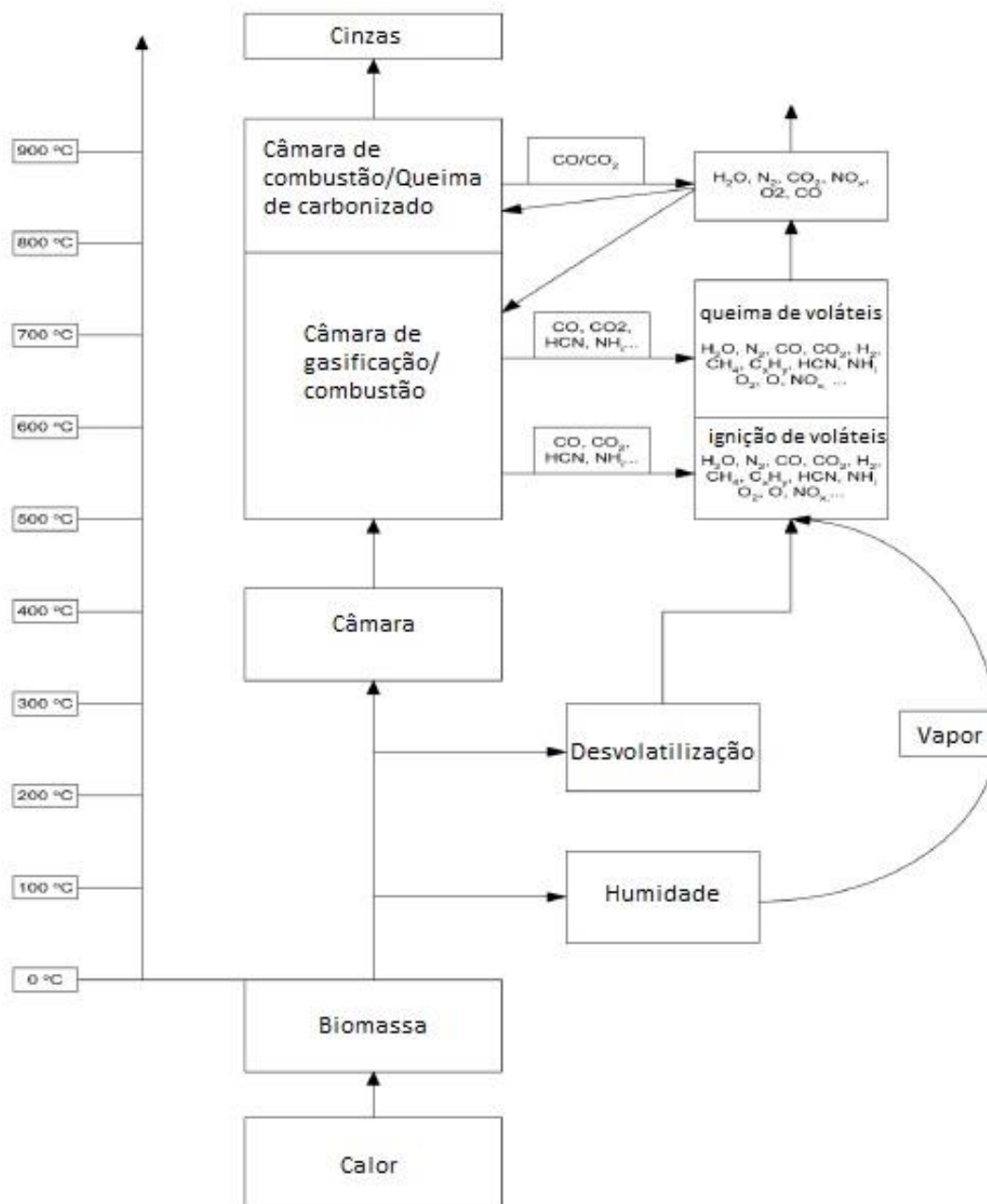
2.4 Tecnologias de combustão de biomassa

Segundo Basu (2006), a combustão pode ser definida como um processo de oxidação exotérmica que ocorre a temperaturas relativamente altas. Este autor refere ainda que a regra dos três T's é fundamental. O tempo, a temperatura e a turbulência são os três requisitos obrigatórios para um bom processo de combustão. Estes três requisitos associados a uma boa recirculação de sólidos quentes à temperatura de combustão fornecem um longo tempo de residência e uma boa temperatura para as partículas do combustível em utilização. Um elevado grau de mistura de gás-sólido faz com que haja a turbulência necessária para uma boa combustão.

O processo de combustão, como ilustrado na Figura 3, desenvolve-se em várias fases, como a secagem, desvolatilização e combustão dos voláteis e combustão dos carbonizados. A secagem ocorre aquando da evaporação da água, a temperaturas inferiores a 100°C, o que faz com que haja a diminuição da temperatura na câmara de combustão. Isto vem reforçar a ideia anteriormente apresentada de que o teor de humidade influencia o processo de combustão. Quanto maior o teor de humidade, menos eficiente é o processo de combustão. A desvolatilização é um processo de decomposição termoquímica da biomassa, durante o qual ocorre libertação de matéria orgânica da biomassa para a fase gasosa (os voláteis). A composição dos produtos gerados depende do tipo de biomassa, tamanho de partículas, densidade de partículas no leito, velocidade de aquecimento, temperatura inicial e final, tempo de exposição e pressão. A combustão dos voláteis consiste na oxidação das espécies que são libertadas durante a desvolatilização, como por exemplo o CO. Segue-se a combustão

do carbonizado, que resulta da desvolatilização do combustível. O carbonizado é composto essencialmente por carbono e cinzas (Basu 2006; Khan et al. 2009; Nussbaumer 2003; Tarelho 2001).

Figura 3- Representação esquemática do processo de combustão de biomassa (adaptado de Khan et al. 2009).



As tecnologias usadas para a combustão de biomassa passam por sistemas em grelha, leito fixo, leito fluidizado e leito pulverizado. Na atualidade são os sistemas em

grelha e os leitos fluidizados que têm um maior destaque, pois permitem a utilização de uma grande variedade de biomassa (Saidur et al. 2011).

2.4.1 Combustão em grelha

A combustão em grelha é um processo que permite usar uma variedade de combustíveis sólidos com diferentes características, entre eles o teor de humidade. No entanto existem alguns problemas associados a este tipo de sistemas, como por exemplo deposição e corrosão.

O sistema de combustão em grelha (Figura 4), é usado para a queima de biomassa, queima de resíduos sólidos e também para câmaras de carvão de pequenas dimensões. A grelha, situada no fundo do reator, tem como principais funções o transporte do combustível longitudinalmente e ainda distribuição do ar primário, que entra por baixo da grelha. Esta tem ainda associado um sistema de arrefecimento que pode ser efetuado com auxílio de ar ou água. A distribuição do ar primário, em conjunto com o movimento da grelha, levam a uma boa mistura e combustão de biomassa. Caso a mistura não seja homogénea, pode existir a formação de escórias, cinzas volantes e ainda o aumento do excesso de O_2 necessário para a combustão completa (Yin et al. 2008).

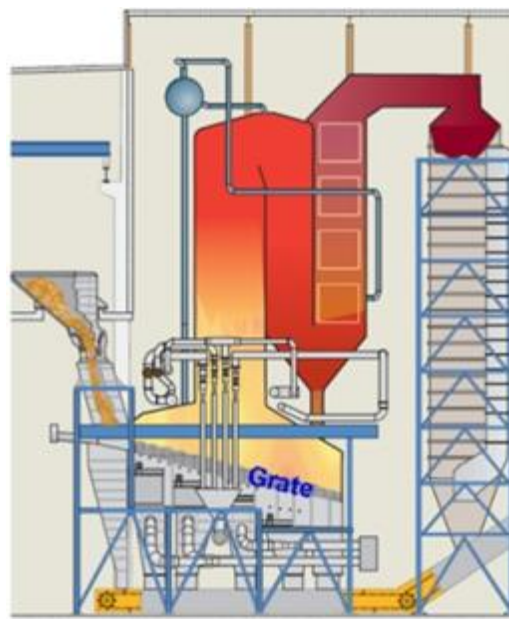


Figura 4- Representação esquemática do sistema de combustão em grelha (adaptado de Yin et al. 2008).

2.4.2 Combustão em leito fluidizado

O leito fluidizado pode ser descrito como um leito de partículas que são mantidas em movimento pelo ar que se escoia no sentido ascendente do leito. As partículas que constituem o leito são maioritariamente materiais inertes (Tarelho 2001).

Antes de se iniciar uma combustão no leito fluidizado, o leito é pré-aquecido até aos 400-500°C. A partir daí a temperatura do leito é aumentada, com a introdução de combustível sólido, até à temperatura de operação que varia na gama dos 800-900°C (Basu 2006; Tarelho 2001).

O ar de fluidização, para baixas velocidades, escoia pelo leito, não havendo perturbação das partículas, permanecendo o leito fixo. Quando a velocidade aumenta, o leito expande-se ligeiramente, e quando a força ascendente do ar iguala ao peso do leito, atinge-se a velocidade mínima fluidização. Se a velocidade continuar a aumentar, isto é, se a velocidade se tornar superior à velocidade mínima de fluidização, o leito continua a expandir-se e fluidiza, sendo este atravessado por bolhas de gás. Neste caso, estamos perante o leito fluidizado borbulhante (LFB), o qual se encontra representado esquematicamente na Figura 5. Por outro lado, se a velocidade for próxima ou superior à velocidade terminal das partículas do leito, estas são arrastadas para fora do reator, são separadas dos gases de combustão por um sistema de despoejamento tipo ciclone, e por fim são recirculadas para o leito do reator. Neste caso, estamos perante um leito fluidizado circulante (LFC) (Tarelho 2001).

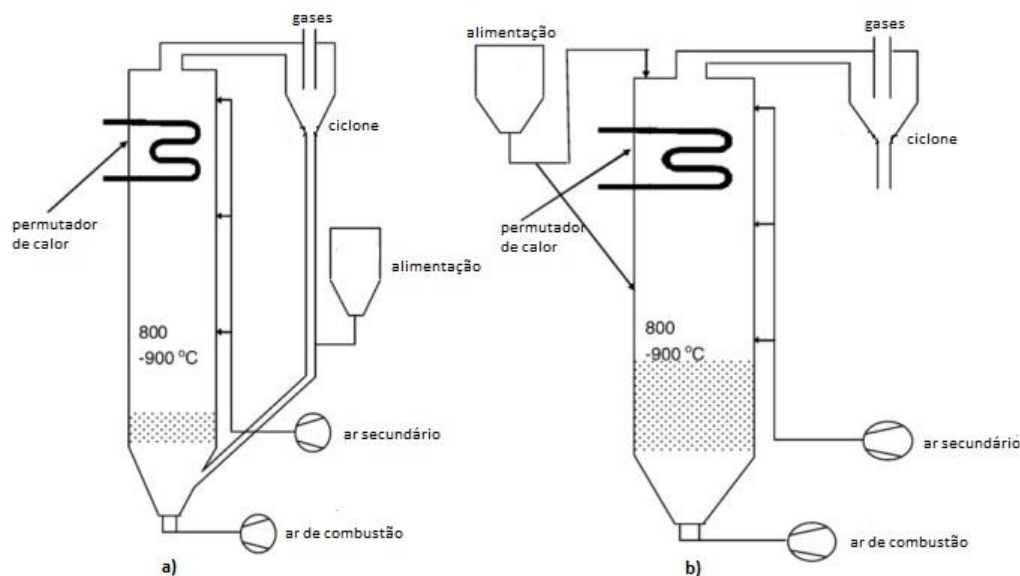


Figura 5 – Representação esquemática de: a) um sistema de leito fluidizado circulante e b) de um sistema de leito fluidizado borbulhante (adaptado de Koppejan 2008).

Na tabela 5 estão representadas características do sistema de leito fluidizado borbulhante e do leito fluidizado circulante.

Tabela 5- Parâmetros comparativos entre o sistema de leito fluidizado borbulhante e leito fluidizado circulante (adaptado de Basu 2006).

Parâmetro	LFB	LFC
Zona de queima de combustível (m)	1-2	10-30
Velocidade superficial (m/s)	1,5-2,5	3-5
Excesso de ar (%)	20-25	10-20
Eficiência de combustão (%)	90-96	95-99,5

2.4.2.1 Sistema em grelha versus sistema em leito fluidizado

Entre os dois sistemas, em grelha e em leito fluidizado, existem vantagens e desvantagens que levam à escolha do sistema em grelha ou do sistema de leito fluidizado para a combustão de biomassa. A Tabela 6 apresenta as vantagens e desvantagens destes dois sistemas.

Tabela 6- Vantagens e desvantagens dos sistemas de combustão em grelha e em leito fluidizado (adaptado de Yin et al. 2008).

Característica	Sistema em grelha	Leito fluidizado
Flexibilidade de combustível	<ul style="list-style-type: none"> • Tamanho de partícula grande • Elevado teor de humidade 	<ul style="list-style-type: none"> • Tamanho e forma variados • Teor de humidade < 65%
Intensidade de mistura e de combustão de sólidos	<ul style="list-style-type: none"> • Instabilidade de combustão no leito 	<ul style="list-style-type: none"> • Boa intensidade de combustão
Aglomerção no leito	<ul style="list-style-type: none"> • Não suscetível a aglomerção 	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilidade de desfluidização do leito
Desgaste dos componentes no leito	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado desgaste devido à elevada velocidade do leito
Emissões	<ul style="list-style-type: none"> • Baixas emissões de NOx usando um bom sistema de ar secundário 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada quantidade de material no gás devido a arrastamento de partículas
Cinzas volantes	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado teor de inqueimados 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo teor de inqueimados • Requer sistema de separação de partículas eficiente
Custos	<ul style="list-style-type: none"> • Médio a baixo 	<ul style="list-style-type: none"> • Superior à grelha
Custos de operação e manutenção	<ul style="list-style-type: none"> • Médio a baixo 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevados

2.4.3 Emissões associadas à combustão de biomassa

A queima de biomassa é uma das principais fontes de emissão de poluentes para a atmosfera. As emissões variam de biomassa para biomassa, dependendo de fatores como a composição e propriedades dos biocombustíveis, a tecnologia usada para a conversão, as condições de combustão e as suas respectivas condições de operação, e as medidas de redução de emissões primárias e secundárias aplicadas aos sistemas (Janhäll et al. 2009).

Vários esforços têm sido feitos no sentido de reduzir as emissões resultantes do processo de combustão, entre os quais a aplicação de medidas de redução de emissões, que podem ser classificadas como medidas de redução primárias e medidas de redução secundárias. As medidas de redução primárias consistem em modificações aplicadas ao processo de combustão, enquanto que as medidas de redução secundárias são aplicadas numa fase após a combustão propriamente dita.

As medidas de redução primária de emissões têm como objetivo prevenir e/ou reduzir a formação de emissões de poluentes dentro de câmara de combustão. São essencialmente aplicadas para poluentes como os óxidos de azoto (NO_x), os óxidos de enxofre (SO_x), dioxinas e furanos. A modificação do teor de humidade ou composição do combustível e a otimização do controlo do processo de combustão constituem exemplos destas medidas.

As medidas de redução secundárias de emissões de poluentes são usadas principalmente para remover as partículas presentes nos gases de combustão, e ainda reduzir as emissões de NO_x e SO_x . Este tipo de medidas pode ainda ser útil para outros poluentes como os metais pesados, dioxinas e furanos (Loo & Koppejan 2008)

Atualmente existe uma grande preocupação em relação ao material particulado emitido, uma vez que este exerce grande influência sobre a saúde humana (Arbex et al. 2004). A redução das partículas pode ser feita com a implementação de sistemas de despoejamento como, por exemplo, ciclones ou multiciclones, filtros de mangas, precipitadores electrostáticos ou lavadores húmidos (Khan et al. 2009; Loo & Koppejan 2008).

Para esta dissertação apenas foram usados o ciclone e filtro de mangas. Ambas as tecnologias permitem remover o material particulado dos gases de combustão. O

ciclone é um separador gás-sólido de baixo custo capital e moderados custos operatórios. A sua simplicidade de utilização faz com que este sistema seja usualmente utilizado no processo de combustão de biomassa. O ciclone está apto a trabalhar sob condições extremas de temperatura e pressão, como é o caso do leito fluidizado, mas apenas é eficiente para partículas com diâmetro superior a 5 μm . Normalmente este equipamento é usado antes do filtro de mangas. Este, por sua vez, tem uma elevada eficiência para partículas com um diâmetro inferior a 5 μm . É um equipamento bastante sensível à temperatura, operando numa gama de 80°-275°C. A temperatura de operação depende do tipo de fibras constituintes das mangas (Antunes & Matos 2007; Matos & Pereira 2007).

3 Cinzas

O resíduo sólido resultante do processo de combustão de biomassa em leito fluidizado borbulhante denomina-se por cinza. Esta pode ser subdividida em duas categorias: a cinza de fundo e a cinza volante (Calvo et al. 2013). As cinzas de fundo encontram-se no leito do reator e são constituídas pelas partículas de areia do leito original misturadas com a fracção inorgânica (cinzas) da biomassa. As cinzas volantes consistem numa fracção mais fina, e que são compostas pelas partículas arrastadas pelos gases de combustão ao longo da fornalha e capturadas em equipamentos e despoejamento ou emitidas para a atmosfera. O presente trabalho incide sobre as características das cinzas volantes.

3.1 Caracterização das cinzas volantes de leito fluidizado

As cinzas volantes que resultam do processo de combustão são compostas por uma fração orgânica e uma fração inorgânica, sendo esta última predominante. Tratando-se de um material particulado com impactos na saúde humana e no clima, é importante estudar e compreender a sua composição (Wardoyo 2007).

3.1.1 Carbono elementar

O carbono elementar (EC), que tem uma estrutura semelhante à grafite, é um poluente primário emitido para a atmosfera em resultado de processos de combustão incompleta (Afonso et al. 1998). O EC é definido como a fração do carbono que absorve a luz no visível, no infravermelho e no ultravioleta, sendo muitas vezes referido como carbono negro (CN). No entanto, existem diferenças entre estes dois. O CN é todo o carbono de cor negra, envolvendo também alguns compostos orgânicos complexos. Normalmente, o EC é determinado diretamente, enquanto que o CN é quantificado por métodos óticos (Bond et al. 2004; Afonso et al. 1998).

3.1.2 Carbono orgânico

O carbono orgânico (OC) apresenta uma grande variedade de compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos, e, ao contrário do EC, absorve pouco na região do visível (Afonso et al. 1998). É de salientar que o OC se refere à fração de carbono que constitui o material orgânico, não contabilizando outros átomos integrantes das moléculas, como o azoto, oxigénio, hidrogénio, etc. Para quantificar a matéria orgânica particulada, é feita uma estimativa através da multiplicação da concentração de OC por um fator, o qual é escolhido consoante a fonte de combustão e o grau de envelhecimentos do material particulado (Calvo et al. 2014; Turpin & Lim 2001).

3.1.3 Carbonatos

Os carbonatos, parte constituinte da fração carbonosa do material particulado, encontram-se em minoria quando comparados com o OC e EC (Viidanoja et al. 2002), pelo que são, muitas vezes, ignorados. Em geral, são quantificados através da acidificação da amostra e por determinação do CO₂ libertado (Almeida 2009; Calvo et al. 2014). No entanto, os carbonatos têm um papel importante, pois podem interferir na quantificação do EC e OC (Chow & Watson 2002). Os filtros amostrados durante a combustão de biomassa devem ser acidificados com ácido clorídrico (HCl) e de seguida neutralizados com hidróxido de sódio (NaOH) para que os carbonatos eventualmente presentes na matéria particulada sejam removidos antes da quantificação do EC e do OC, evitando interferências na determinação analítica (Calvo et al. 2013).

3.1.4 Elementos inorgânicos

A diversidade da biomassa utilizada para a combustão de biomassa influencia na composição das cinzas que resultam deste processo (Tabela 7), e consequentemente na composição dos elementos inorgânicos das mesmas (Kalembkiewicz & Chmielarz 2012). É importante perceber e conhecer qual a composição da fração inorgânica das cinzas, e como e onde se formaram, de forma a minimizar a emissão de elementos, diminuindo assim os efeitos na saúde humana e no ambiente (Arbex et al 2004; Vassilev et al. 2014).

Tabela 7- Abundância de elementos químicos encontrados em cinzas resultantes da combustão de biomassa.

Autor	Elementos mais comuns	Elementos menos comuns
Vassilev et al. (2013)	Ca, K, Mg, Cl, P	Ti, Si, S, Fe.
Khan et al. (2009)	Ca, Na, K, P, Al	Cd, Pb, Ar, Zn
Vamvuka et al. (2011)	Ca, K, P, Si	As, Cd, Se, Pb

3.2 Enquadramento legal e gestão das cinzas

A prevenção e controlo das emissões atmosféricas devem ser fatores essenciais na correta utilização dos sistemas de combustão. A legislação existente em Portugal impõe valores limites de concentração dos gases e partículas produzidos e emitidos. O Decreto-Lei nº 78/2004 de 3 de abril e as Portarias nº 675 e 677/2009 assumem um papel fundamental para a minimização das emissões associadas as instalações de combustão.

Nas Tabelas 8 e 9 estão representados os Valores Limites de Emissão (VLE) que se encontram legislados. É necessário que todas as instalações de combustão tomem as medidas necessárias a fim de cumprir os limites impostos para garantir a proteção da saúde humana e também do ambiente.

Tabela 8- Valores limite de emissão para os poluentes mais comuns (adaptado da Portaria nº 675/2009 de 23 de junho).

Poluente	Valor limite (mg/Nm ³)
Dióxido de enxofre (SO_2)	500
Óxido de azoto (NO_x)	500 (expressos em NO_2)
Partículas (PTS)	150
Compostos inorgânicos fluorados	5 (expresso em F)
Compostos inorgânicos clorados	30 (expresso em Cl)
Sulfureto de hidrogénio (H_2S)	5
Composto orgânicos voláteis (COV)	200 (expresso em C)
Composto orgânicos voláteis não metânicos (COVNM)	110 (expresso em C)
Cloro (Cl_2)	5
Br e compostos inorgânicos de Br	5 (expresso em HBr)
Metais I ⁽¹⁾	0,2
Metais II ⁽²⁾	1
Metais III ⁽²⁾	5

Tabela 9- Valores limite de emissão para os poluentes mais comuns (adaptado da Portaria nº 677/2009 de 23 de junho).

Combustível	Teor de O ₂ de referência (percentagem)	SO ₂	NO _x	CO	PTS	H ₂ S	
Sólido:	Geral	6	2 000 ⁽¹⁾	650	500	VLE geral ⁽²⁾	VLE geral ⁽²⁾
	Biomassa	11	VLE geral ⁽²⁾				
Líquido:	Geral	⁽⁴⁾ 3	1 700	VLE geral ⁽²⁾	500	VLE geral ⁽²⁾	VLE geral ⁽²⁾ ⁽³⁾
Gasoso:	Fuel gás da refinação do petróleo	3	35	300	500	50	VLE geral ⁽²⁾
		8	50				30

⁽¹⁾ No caso de caldeiras com leito fluidizado o VLE é 600 mg/Nm³.

⁽²⁾ Definido na Portaria n.º 675/2009, de 23 de Junho (VLE gerais).

⁽³⁾ No caso do sector da refinação do petróleo, o VLE é 30 mg/Nm³.

⁽⁴⁾ Teor de oxigénio de 8% para caldeiras de instalações em exploração ou funcionamento à data da entrada em vigor da presente portaria.

4 Metodologia experimental

Neste capítulo será apresentada uma descrição da infraestrutura experimental, as condições de operação, características dos combustíveis e amostragem. Por fim, haverá uma breve caracterização das cinzas resultantes do processo de combustão, bem como descrição das análises efetuadas às amostras.

4.1 Instalação à escala piloto

Uma componente do trabalho consistiu na realização de experiências de combustão na instalação de leito fluidizado borbulhante à escala piloto (Figura 6) localizada no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.



Figura 6- Instalação experimental de combustão de biomassa em leito fluidizado à escala piloto.

4.1.1 Infraestrutura experimental

A infraestrutura experimental (Figura 7) é constituída por um reator de leito fluidizado e um conjunto de unidades de comando e controlo automático que auxiliam na operação do sistema de reação, e ainda sistemas auxiliares, que são o sistema de alimentação de combustível, o sistema de alimentação de ar, o sistema de

refrigeração, o sistema de amostragem e análise gasosa e o sistema de despoeiramento.

O reator tem 3 m de altura, 0,25 m de diâmetro e contém, na base da câmara de combustão, uma placa de distribuição de ar, composta por 19 injetores, sendo que estes introduzem ar primário perpendicularmente ao escoamento gasoso. O aquecimento inicial da câmara de combustão é realizado por um forno elétrico instalado sob o reator. Este equipamento possui um conjunto de portas que suportam o queimador a gás propano, a adição de sólidos e um conjunto de sondas para a adição de gás combustível, arrefecimento e amostragem. O leito do reator é constituído por areia siliciosa, maioritariamente por quartzo de diâmetro $< 0,710$ mm.

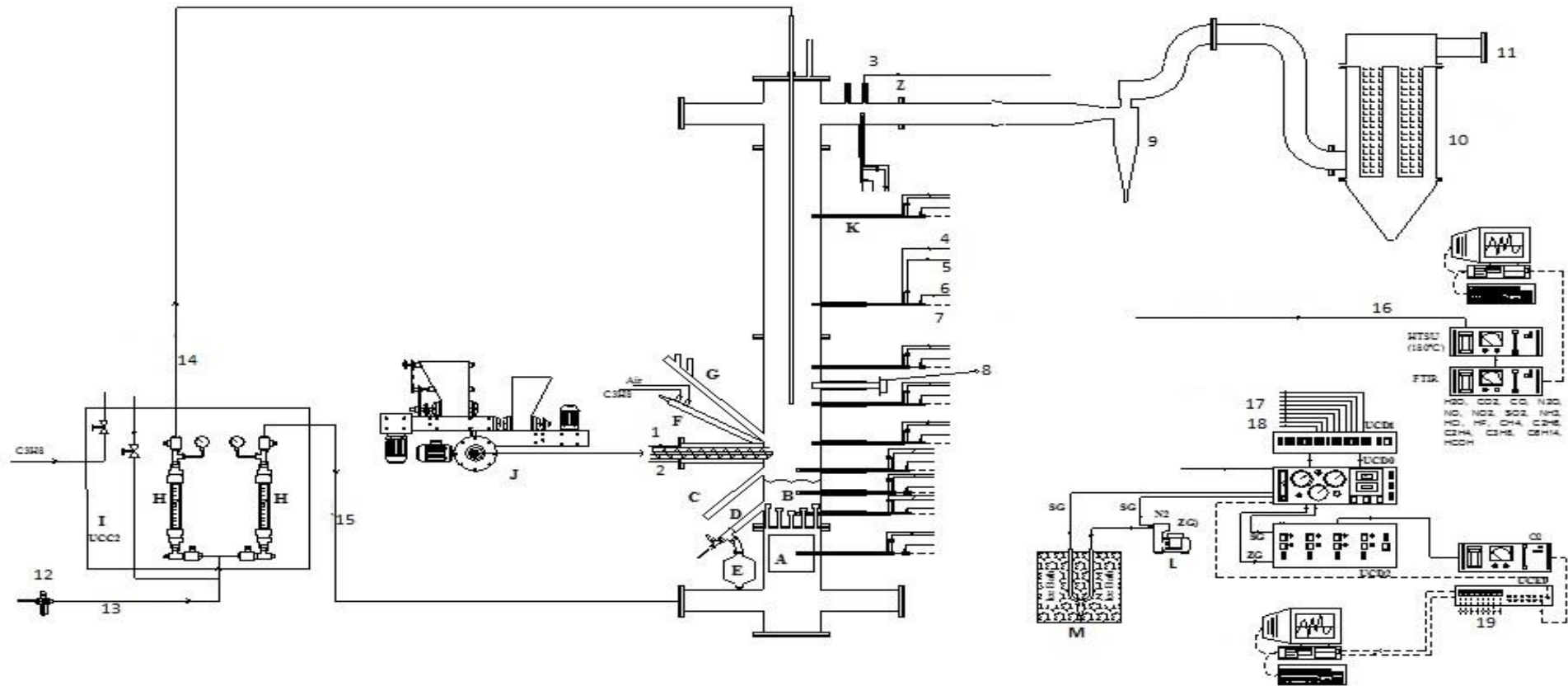


Figura 7- Representação esquemática da instalação experimental à escala piloto.

Legenda: Linha tracejada-circuito elétrico; linha contínua-circuito pneumático; A-sistema de aquecimento de ar primário; B-leito de areia; C-nível de controlo dos sólidos do leito; D-local de descarga dos sólidos do leito; E-silo de descarga dos sólidos do leito; F-queimador de gás propano; G-pórtico para a visualização da superfície do leito; H-medidos de fluxo de ar (primário e secundário); I-unidade de controlo e comando (UCC2); J-Alimentador de biomassa; K-sonda de amostragem de gás arrefecida e água; L-bomba de amostragem gasosa; M-unidade de condensação de gás para remoção de humidade. 1,4-água fria (in); 2,5-água quente (out); 3-linha de amostragem aquecida (180°); 6-pressão gás amostra; 7,19-temperatura; 8-sonda de zircónio para medição de O₂; 9-ciclone; 10-filtro de mangas; 11-saída de gases para ventilador; 12-regulador de pressão; 13-ar seco comprimido; 14-ar secundário; 15-ar primário; 16 linha de amostragem aquecida (190°); 17-gás simples; 18-pressão.

4.1.1.1 Sistema de alimentação de combustível

O sistema de alimentação de combustível (Figura 8) localiza-se na zona acima do leito do reator. É constituído por 2 reservatórios que permitem a alimentação de dois combustíveis diferentes em simultâneo. Possui ainda um conjunto de parafusos sem-fim que permitem regular o caudal de alimentação.



Figura 8- Sistema de alimentação da instalação experimental à escala piloto.

O sistema de alimentação de combustível foi devidamente calibrado para as diferentes biomassas utilizadas. A calibração é realizada para as várias velocidades de rotação do motor que levam à rotação do parafuso sem-fim. Do processo de calibração resultam as curvas descritas pelas Equações 1,2,3 e 4, correspondentes às biomassas de eucalipto, pinheiro, acácia e da mistura casca de pinhão e pinheiro, respetivamente.

$$Q \left(\frac{kg}{h} \right) = 0,1357 * indicador + 0,043 \quad (\text{Equação 1})$$

$$Q \left(\frac{kg}{h} \right) = 0,196 * indicador - 0,1258 \quad (\text{Equação 2})$$

$$Q \left(\frac{kg}{h} \right) = 0,0929 * indicador + 0,1487 \quad (\text{Equação 3})$$

$$Q \left(\frac{kg}{h} \right) = 0,2417 * indicador - 0,3692 \quad (\text{Equação 4})$$

4.1.1.2 Sistema de ar

A alimentação de ar no sistema é efetuada a dois níveis: o ar primário na base do leito e o ar secundário já acima do leito de areia. Os caudais de ar primário e secundário são regulados através de rotâmetros devidamente calibrados. As Equações 5 e 6 (Martins 2012) representam as curvas de calibração, em condições PTN (Pressão e Temperatura Normais, 1.013×10^5 Pa e 273 K), dos rotâmetros do ar primário e do ar secundário, respetivamente, onde Q_s é o caudal volumétrico e h é a posição do flutuador na escala do rotâmetro.

$$Q_s \left(\frac{L(PTN)}{min} \right) = 19,32 + 1,833 * h \quad (\text{Equação 5})$$

e

$$Q_s \left(\frac{L(PTN)}{min} \right) = 24,78 + 1,736 * h \quad (\text{Equação 6})$$

4.1.1.3 Sistema de arrefecimento

O reator de leito fluidizado, tal como outro sistema de combustão, liberta energia sob a forma de calor. É então necessário um sistema que consiga extrair o calor libertado, permitindo o controlo da temperatura durante o processo de combustão.

O sistema de arrefecimento é constituído por um depósito de água às condições atmosféricas, uma bomba de água, um depósito de amortecimento e uma torre de refrigeração. Este sistema permite ainda a extração de calor do reator através do arrefecimento das sondas de amostragem gasosa.

4.1.1.4 Sistema de amostragem e análise gasosa

O sistema de amostragem e análise gasosa, como ilustrado na Figura 9, é composto por sondas de amostragem distribuídas ao longo do reator. Estas são arrefecidas em banho de gelo para que o equipamento não seja danificado durante a amostragem. Uma descrição pormenorizada do sistema pode ser encontrada em Tarelho (2001). O O_2 é analisado num analisador paramagnético enquanto que outros

gases, como o CO_2 , CO , CH_4 , N_2O , SO_2 , NO , NH_3 são analisados pelo FTIR (Fourier Transform Infra-Red).



Figura 9- Sistema de amostragem e análise gasosa da instalação experimental.

4.1.1.5 Sistema de despoejamento

O reator de leito fluidizado tem associado um sistema de despoejamento que inclui um ciclone e um filtro de mangas, ilustrados na Figura 10, que permitem a amostragem das cinzas volantes, objeto de estudo deste trabalho.

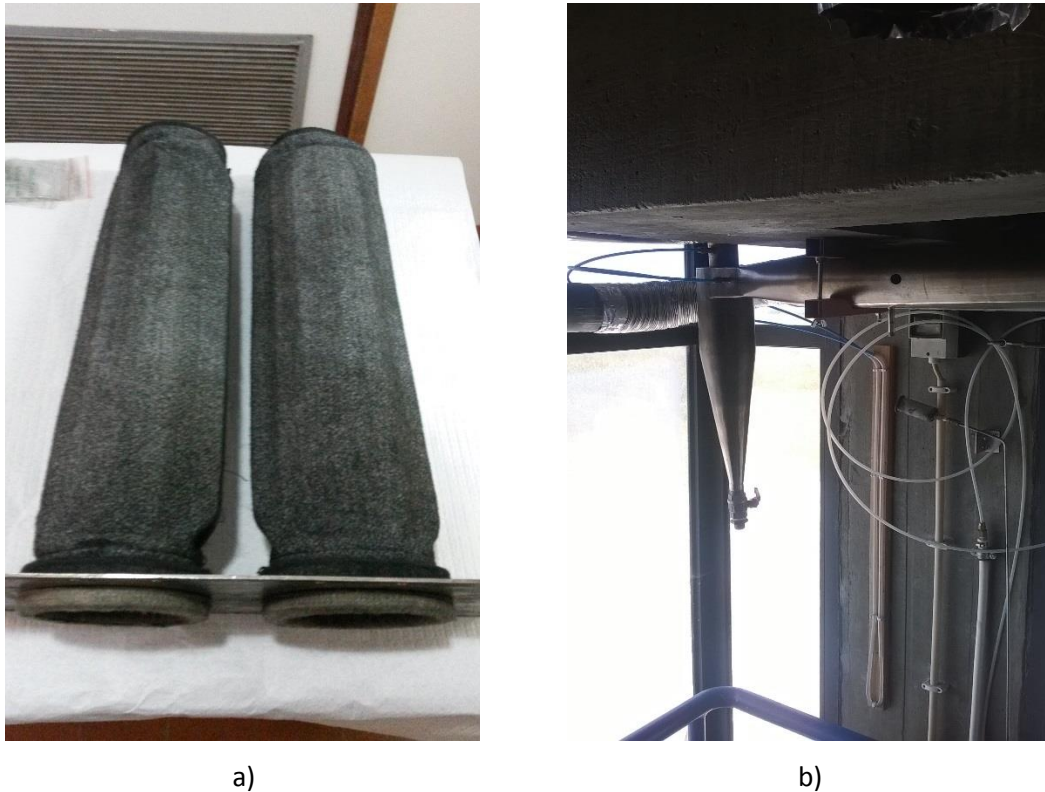


Figura 10- Elementos do sistema de despoejamento: a) filtro de mangas e b) ciclone.

4.1.2 Condições de operação para o reator de leito fluidizado

A operação do reator é realizada em duas fases distintas: a fase de pré-aquecimento e a fase de combustão de biomassa.

A fase de pré-aquecimento decorre até que a temperatura se eleve aos 500°C no leito do reator, atingindo a condição de fluidização. Para tal é necessário uma monitorização contínua da temperatura. É então introduzida uma mistura de gás propano-ar no leito que, com o auxílio de um queimador, permite a ocorrência de combustão e conseqüente aumento da temperatura. Ao atingir os 500°C, é adicionada a biomassa até chegar aos 750°C, temperatura em que se desligam os queimadores auxiliares (o forno elétrico e o gás propano), passando o sistema a operar com a queima de biomassa.

Na Tabela 10 encontram-se os parâmetros operatórios estabelecidos para as experiências de combustão de biomassa realizadas no âmbito da presente dissertação.

Tabela 10- Condições de operação das experiências de combustão realizadas.

Biomassa	Diâmetro (mm)	Caudal biomassa (kg/h)	Temperatura média no leito (°C)	Concentração média de O ₂ nos gases de exaustão (%)
Eucalipto	< 5	3,45	816	5
Pinheiro	< 10	3,01	811	4
Acácia	< 5	3,86	776	4
Casca de pinhão e pinheiro	< 10	3,52	810	6

4.1.3 Biomassa

O local de recolha foi selecionado de modo a que a biomassa utilizada nas experiências de combustão à escala piloto seja idêntica à biomassa que possa ser utilizada à escala industrial. Este estudo envolveu três tipos de biomassas puras (eucalipto, acácia e pinheiro) e uma mistura (casca de pinhão e pinheiro).

Toda a biomassa sofreu um tratamento antes das experiências de combustão. Foi seca, triturada e crivada para que o seu tamanho fosse o adequado ao sistema de alimentação do reator de leito fluidizado borbulhante à escala piloto, estando estas representadas na Figura 11. As biomassas usadas nas experiências foram sujeitas a uma análise imediata e elementar (Tabela 11).

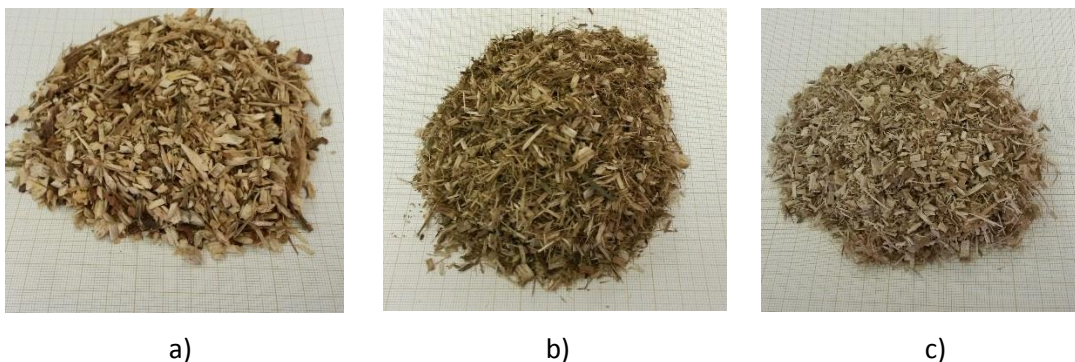


Figura 11- Biomassas utilizadas nas experiências de combustão: a) pinheiro, b) acácia e c) eucalipto.

Tabela 11 – Análise imediata e elementar dos combustíveis utilizados nas experiências de combustão (Determinadas seguindo as normas europeias: CEN/TS 14774-1; CEN/TS 14775; CEN/TS 15104 e CEN/TS 15289).

		Eucalipto	Pinheiro	Acácia	Casca de pinhão e pinheiro
Análise					
imediate	Humidade	10,98	12,67	11,99	11,21
(%, btq)					
	Cinza	2,87	1,23	1,62	1,30
	C	43,99	48,48	46,91	49,30
Análise elementar	H	7,94	6,30	6,15	6,59
(%, bs)					
	O	47,12	43,76	44,43	42,00
	N	0,03	0,15	0,89	0,30
	S	nd	nd	nd	nd

nd – não detetado

4.1.4 Amostragem

A amostragem das cinzas volantes provenientes do processo de combustão de biomassa foi efetuada em diferentes pontos ao longo do sistema de operação: i) antes do ciclone, ii) depois do ciclone e iii) depois do filtro de mangas. Para o caso do eucalipto, pinheiro e para a mistura, as amostragens foram realizadas em paralelo, i.e. para o mesmo período de tempo foram amostradas cinzas antes do ciclone e após o ciclone (série 1), e ainda após o ciclone e após o filtro de mangas (série 2). No caso da acácia, não foi possível efetuar amostragens em paralelo. A colheita de amostras ocorreu antes e após o ciclone e após o filtro de mangas.

Para a amostragem de cinzas volantes foi utilizado um sistema de aquisição de dados e controlo da marca Tecora (Figura 12). As partículas amostradas são as PM_{2,5} (partículas com diâmetro inferior a 2,5 µm). As temperaturas (Tabela 12) nas condutas dos equipamentos de despoeiramento também foram registadas para cada um dos ensaios experimentais. Após todas as amostragens, os filtros foram pesados e guardados num congelador para garantir a preservação das amostras para posteriores análises.



Figura 12- Amostrador de partículas.

Tabela 12 – Temperaturas registadas para os equipamentos de despoejamento durante as amostragens.

	Temperatura (°C)	
	Ciclone	Filtro de mangas
Eucalipto	162,5	125,5
Pinheiro	162,1	105,9
Acácia	70,4	51,2
Casca de pinhão e pinheiro	117,2	71,3

4.2 Cinza resultante da combustão de biomassa em leito fluidizado

As cinzas volantes recolhidas durante as experiências de combustão foram sujeitas a várias determinações analíticas como a massa total de partículas, os carbonatos, o carbono elementar, o carbono orgânico e constituintes inorgânicos.

4.2.1 Determinação gravimétrica

Antes da amostragem, os filtros de fibra de quartzo (47 mm, Pall®) foram calcinados (4 h a 500°C) e depois pesados numa balança analítica de alta sensibilidade (modelo RADWAG MYA5/2Y/F) (Figura 13). Os filtros eram devidamente guardados e identificados num porta filtros (Analyslide® Petri Dish - Pall Corporation). Depois de amostrados, os filtros eram novamente pesados. Esta pesagem era considerada válida quando fossem realizadas 6 pesagens consecutivas com uma variação menor do que 2 µg. É de salientar que todas as pesagens foram efetuadas em condições de temperatura e humidade controladas para minimizar possíveis erros (com uma temperatura entre os 22°C e os 25°C, e com uma humidade relativa entre 30% e 35%)

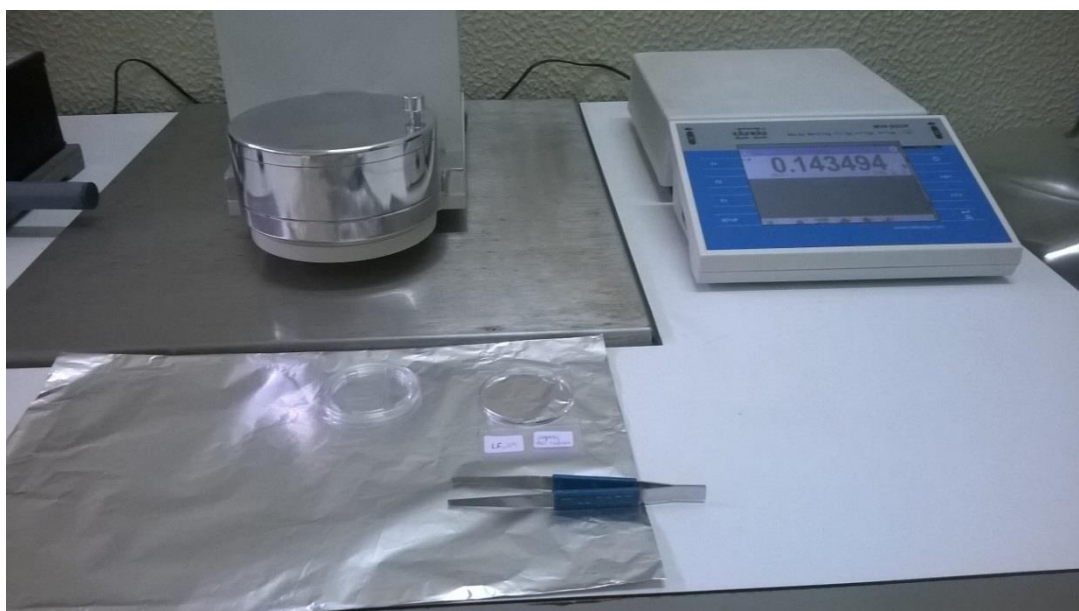
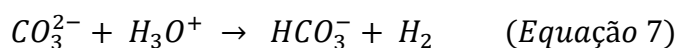


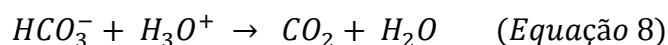
Figura 13- Balança analítica usada para determinação da massa de filtros e material particulado.

4.2.2 Determinação de carbonatos

O método de quantificação de carbonatos consiste numa reação em meio ácido com o auxílio de ácido fosfórico (H_3PO_4) a 20%, de forma a deslocar o equilíbrio gás/líquido (CO_2 /água) no sentido da libertação de CO_2 dos carbonatos, o qual é quantificado através de um analisador de infravermelhos. O uso do H_3PO_4 está relacionado com o facto de este ser pouco volátil, e conseqüentemente minimizar a deterioração dos elementos do sistema de análise a jusante da célula de reação. Quando adicionado o ácido, acontecem as seguintes reações:



e



A Figura 14 representa a relação existente entre o pH e as concentrações relativas das três formas possíveis, que podem aparecer durante as reações acima descritas, o ácido carbónico (H_2CO_3), hidrogenocarbonato (HCO_3^-) e ainda o ião carbonato (CO_3^{2-}).

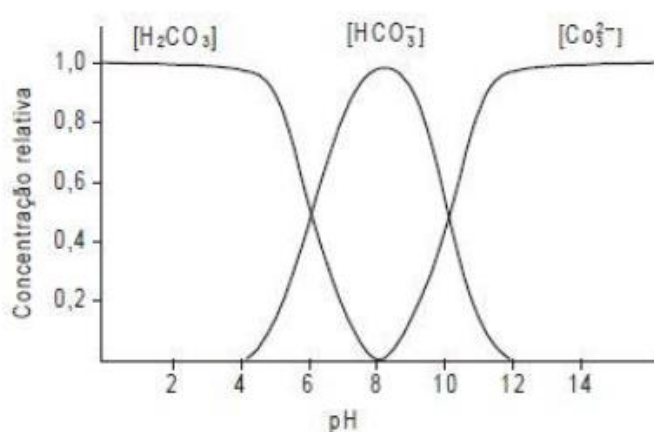


Figura 14- Curvas de distribuição do ácido carbónico, do hidrogenocarbonato e do ião bicarbonato em função do pH.

Pode observar-se, na Figura 14, que com o aumento do pH a concentração do CO_3^{2-} também aumenta em relação às outras duas espécies. Se ocorrer o contrário, isto é diminuição do pH (com a adição de uma solução ácida), a espécie predominante é o H_2CO_3 .

O sistema é composto por quatro elementos essenciais: um analisador de CO_2 , um medidor de caudal mássico, uma célula de reação e um computador para a aquisição de dados. Este método, desenvolvido no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, possui um borbulhador, onde é colocado um volume H_3PO_4 , ligado a dois tubos; um permite a entrada de gás no sistema e o outro é para a saída de gás. A montante de sistema existe um filtro para impedir a passagem de gotículas evitando assim uma possível danificação do analisador de CO_2 (Figura 15).

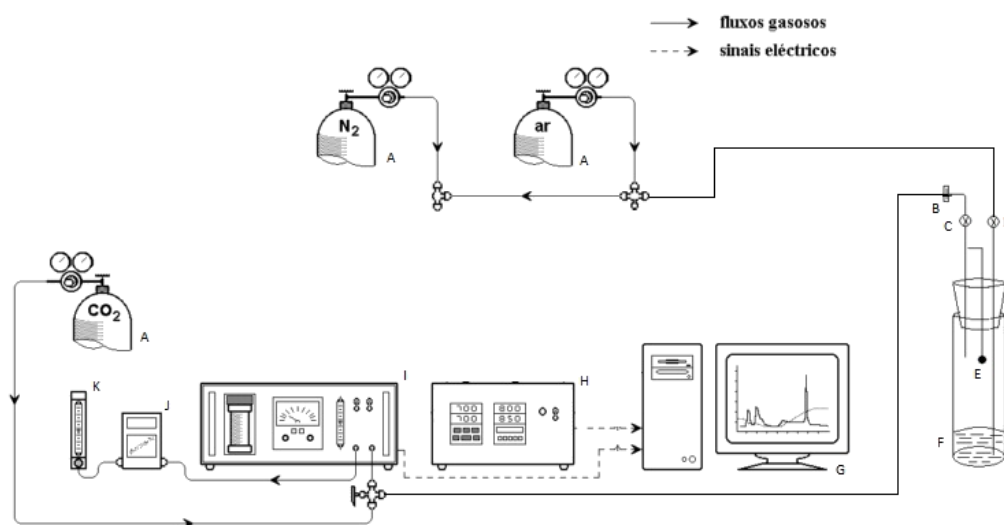


Figura 15- Representação esquemática do sistema de análise de carbonatos (adaptado de Cerqueira et al. 2004).

Legenda: A-garrafas de gás; B-filtro de teflon; C-saída de ar; D-entrada de gases; E-porta amostra; F-zona de contacto entre filtro e H_3PO_4 ; G-computador; H-analisador de temperatura; I-analisador de CO_2 .

Após colocar 15 mL de H_3PO_4 no borbulhador limpo, este é vedado por uma rolha que possui um porta-amostra onde é colocada a amostra (1 par de círculos cortados com um vazador com um diâmetro de 9 mm). A esta rolha estão ligados os dois tubos acima referidos, um para a entrada de azoto (N_2) e outro para a saída de gases para o analisador. Após se colocar a amostra no porta-amostra, é feita a purga do sistema com N_2 até não haver vestígios de CO_2 . Depois, deixa-se cair a amostra no H_3PO_4 , esperando cerca de dois minutos, tempo estabelecido para a ocorrência de reação. Por fim, é de novo aberta a linha de N_2 de modo a que o CO_2 libertado da reação da amostra com o ácido seja arrastado e lido pelo analisador. A montante do sistema existe um filtro de teflon para impedir que, durante o borbulhamento, gotículas de ácido sejam arrastadas para o analisador de CO_2 , podendo levar à danificação do equipamento. O caudal de N_2 foi de aproximadamente 200 L/min. O valor utilizado condiciona o sinal obtido, uma vez que o pico gráfico é influenciado pela velocidade com que o gás chega ao analisador. O gás de arraste deve ter velocidade suficiente para formar um pico visível na aquisição de dados. Por outro lado, o caudal

deve ser regulado porque, durante a purga, gotículas de ácido podem atingir o filtro e assim deteriorar a amostra antes de ocorrer a reação.

O analisador de CO₂ foi calibrado diariamente com garrafas padrão de CO₂ de concentrações conhecidas, 45; 81; 345,9 e 809 ppm, para se definir o zero do aparelho.

4.2.3 Acidificação de amostras

A acidificação das amostras antes das análises no termo-ótico tem como objetivo eliminar a presença de carbonatos para que estes não sejam quantificados como EC ou OC. Se as amostras não forem acidificadas, os carbonatos poderão evoluir ao longo do processo de análise, influenciando a quantificação. A probabilidade dos carbonatos evoluírem para CO₂ é máxima à temperatura de 600°C.

Após cortar círculos das amostras com a ajuda de um vazador com 9 mm de diâmetro, estes são colocados, durante 4 horas, num exsicador contendo uma atmosfera ácida provocada a partir de vapores de HCl (a 6 molar) para eliminar os carbonatos. Após este tempo, os círculos são transferidos para um exsicador que contém NaOH, durante 24 horas, para neutralizar o ácido. Esta parte do procedimento serve para proteger o analisador de CO₂, pois o HCl é altamente corrosivo, podendo levar à danificação de equipamento.

4.2.4 Determinação de carbono elementar e carbono orgânico

Um dos objetivos da amostragem de partículas é a quantificação de OC, EC e consequentemente carbono total (TC). A quantificação de OC e EC é feita recorrendo ao método termo-ótico desenvolvido no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, ilustrado na Figura 16.



Figura 16 - Sistema de análise de carbono elementar e carbono orgânico.

Este método baseia-se na volatilização do carbono, nas suas diferentes formas, e nas diferentes fases de aquecimento. As diversas formas de carbono são convertidas a CO_2 e a sua quantificação é feita posteriormente, através de um analisador de CO_2 de infravermelho não dispersivo. O sistema de análise, representado esquematicamente na Figura 17, é composto por um tubo de quartzo (B) com duas zonas de aquecimento (B1 e B2) e dois termopares (E1 e E2) que permitem o controlo da temperatura, um laser (C) e o respetivo detetor (C1) que está conectado a um transdutor (C3). Associado a este laser há ainda um *chopper* (C2) que tem como função suprimir possíveis interferências causadas por outras fontes luminosas. O sistema inclui um analisador de infravermelhos (D) que permite quantificar o carbono convertido a CO_2 , aquando do seu aquecimento controlado pelo forno (E). A este forno estão associados diferentes programas de temperatura e um computador para a aquisição contínua de dados. Para controlar os caudais de gases (N_2 e O_2) é usado um medidor de caudal mássico (F).

O filtro é cortado com a ajuda de um vazador com diâmetro de 9 mm, sendo retirado um par de círculos para análise. As análises são feitas com o par ou com um círculo de cada vez, dependendo da carga de material particulado. Durante o processo de análise existem duas fases distintas. Numa primeira fase, a amostra é colocada na primeira zona de aquecimento do tubo de quartzo (numa atmosfera inerte, sem a

presença de O_2). O sistema é fechado e este é varrido com o gás de arraste, N_2 , sendo feita a purga para remover qualquer vestígio de CO_2 . Seguidamente, dá-se início ao processo de aquecimento controlado através do programa de temperaturas para o forno 1. É nesta fase que há a volatilização dos compostos orgânicos carbonosos. Estes compostos, com a ajuda de um catalisador, o óxido cúprico (CuO), são oxidados já no segundo forno. Aquando do decorrer da volatilização há também a pirólise de alguma fração de carbono. Este fenómeno é visível na observação do laser, havendo a diminuição da intensidade da luz devido à absorção do mesmo por parte do carbono pirolisado. Numa segunda fase, há entrada de ar. A atmosfera, composta por N_2 e ar, torna-se oxidante, provocando desta forma a oxidação e a volatilização do EC, o qual é convertido em CO_2 . Através do controlo do sinal do laser é feita a distinção entre o EC e o pirolisado. É considerado carbono pirolítico (PC) todo aquele que é libertado entre o momento em que a atmosfera do primeiro forno se torna oxidante e o momento em que o sinal do laser recupera para o seu valor inicial. Todo o carbono que é libertado após este acontecimento é considerado como EC. No forno 2, a temperatura é mantida constante ($850^\circ C$), sob atmosfera oxidante (O_2 e ar). Desta forma, ocorre oxidação dos compostos de carbono, transformando-os em CO_2 que é posteriormente contabilizado no analisador de CO_2 .

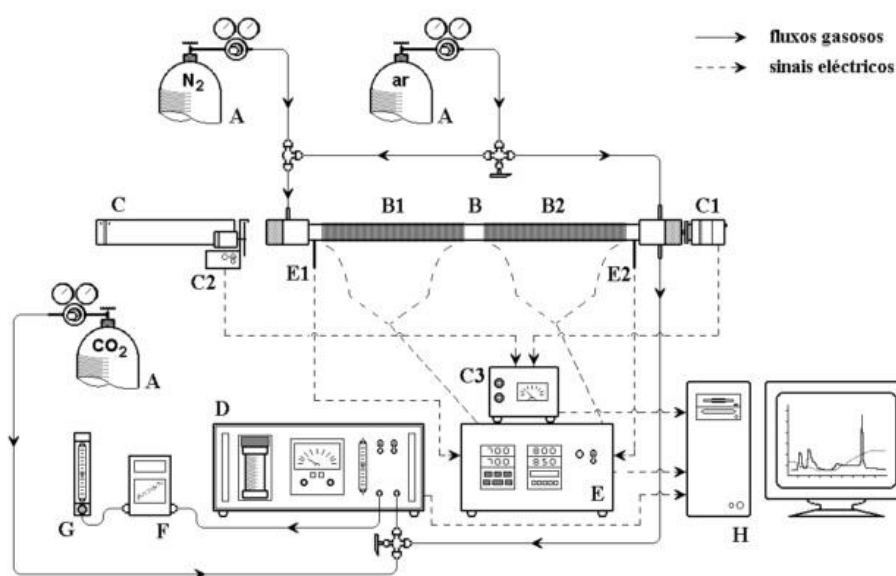


Figura 17 – Representação esquemática do sistema de análise termo-ótica (Afonso et al. 1998).

Legenda: A - garrafa de gás; B - forno de quartzo; C - laser; C1 - detetor; C2 - pulsador; C3 - transdutor; D - analisador de CO_2 ; E - controlador de temperatura; E1/E2 - termopares; F - medidor de fluxo mássico; G - rotâmetro; H - computador.

Na figura 18 pode observar-se com pormenor o interior do tubo de quartzo, onde são colocadas as amostras a analisar.

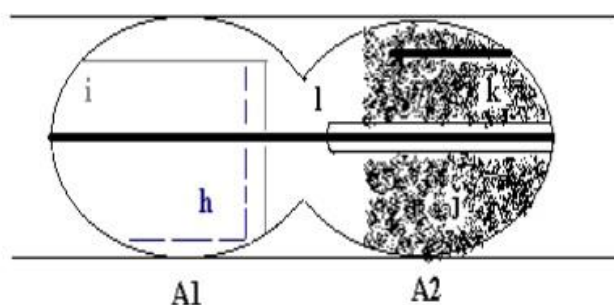


Figura 18- Representação esquemática do interior do forno de quartzo (adaptado de Afonso et al. 1998).

Legenda: A1- zona 1 de aquecimento; A2- zona 2 de aquecimento; h- filtro de fibra de quartzo com partículas para analisar; i- tubo de quartzo para colocar o filtro; j- enchimento de ácido cúprico; k- tubo perfurado que permite fornecer O₂ à zona 2 de aquecimento; l- vareta de quartzo.

O analisador de CO₂ foi calibrado diariamente com garrafas de CO₂ com concentrações conhecidas (45; 81; 349,5; 809 e 2675,9 ppm). A reprodutibilidade do sistema foi verificada com a análise de padrões de hidrogenoftalato de potássio (Equação 9). O medidor de caudal mássico foi também verificado e calibrado (Equação 10).

$$y = 0,8671 * x + 4,5931 \quad (\text{Equação 9})$$

e

$$y = 0,9587 * x - 2,1398 \quad (\text{Equação 10})$$

4.2.5 Análise de constituintes inorgânicos

A análise dos elementos inorgânicos foi realizada por espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP-AES) e por espectroscopia de massa por plasma induzido (ICP-MS). No caso da ICP-AES, as amostras são submetidas a altas temperaturas, provocando uma elevada quantidade de colisões e a consequente ionização dos átomos. Uma vez no estado superior de energia, os átomos voltam ao seu estado fundamental, emitindo energia. A intensidade da radiação emitida, num dado comprimento de onda, é medida e usada para determinar a concentração dos elementos em estudo. Esta técnica serviu para determinar os elementos maioritários.

Na ICP-MS, a amostra, normalmente sob forma líquida, é bombeada para um nebulizador, onde é convertida num aerossol com argon. As gotículas presentes no aerossol são separadas das gotas maiores para uma câmara de pulverização. O aerossol fino sai da câmara de pulverização e é transportado para o maçarico de plasma através de um injetor. Após ser introduzido no plasma, é dirigido para o espectrómetro de massa. Uma vez extraídos os iões da massa, estes são encaminhados para uma câmara de vácuo onde há a formação de feixes de iões a analisar. A leitura é realizada de forma sequência, à medida que os iões chegam ao detetor. Com esta técnica foram analisados os elementos minoritários.

Para a determinação dos elementos, as amostras foram sujeitas a uma digestão com ácido (1,25 mL HNO₃: 2,5 mL HF: 1,25 mL HClO₄), seguindo o método proposto por Querol et al. (2001). O erro analítico encontra-se numa gama de 3-5% para a técnica de ICP-AES e <10% para a técnica de ICP-MS. O limite de deteção para os elementos analisados é de 0,01 ng/m³.

5 Apresentação e discussão dos resultados

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos durante o trabalho experimental desenvolvido. Numa primeira fase é apresentada informação sobre a granulometria do material particulado presente nos gases de combustão de biomassa, e a escolha da gama de tamanho de partículas objeto de estudo deste trabalho. Numa fase posterior são apresentados os resultados relativos à caracterização das cinzas volantes.

5.1 Granulometria

O material particulado, sobretudo fino, emitido durante a combustão de biomassa representa um poluente com efeitos prejudiciais para a saúde humana e para o ambiente em geral. Com o intuito de perceber qual a distribuição de tamanho de partículas características da emissão durante a combustão de biomassa em leito fluidizado, realizou-se uma experiência que envolveu a combustão de uma mistura de casca de pinhão (25%) e pinheiro (75%). Nesta experiência utilizou-se um impactor que possibilita a amostragem sequencial em três filtros de partículas com diâmetros em três gamas de tamanho: inferior a 2,5 μm , entre 2,5 e 10 μm e superior a 10 μm . As $\text{PM}_{2,5}$ (partículas com diâmetro inferior a 2,5 μm) representaram a fração mássica maioritariamente emitida, qualquer que seja o ponto de amostragem na instalação (Figura 19). Na Figura 19, os valores referentes a “Depois FM” referem-se a partículas recolhidas após o filtro de mangas.

Consequentemente, optou-se por selecionar as partículas $\text{PM}_{2,5}$ como objeto deste estudo.

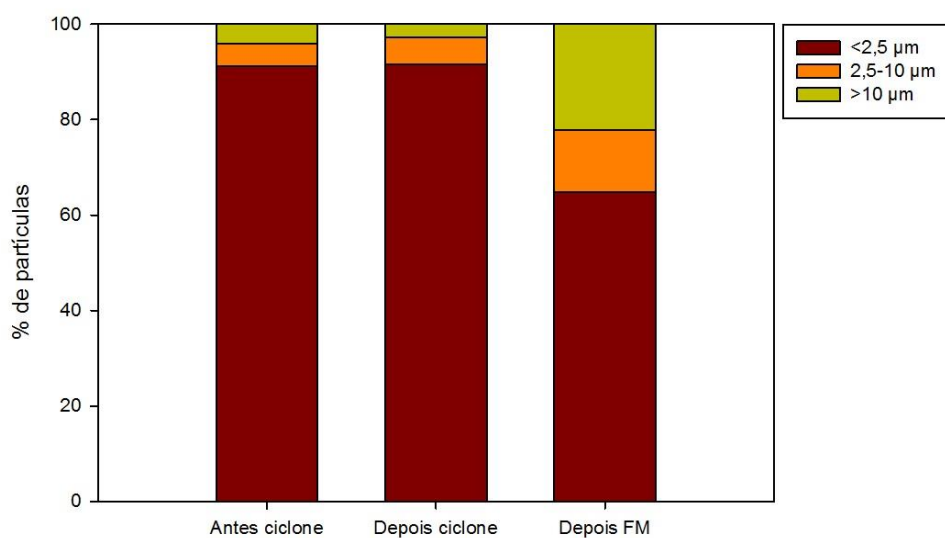


Figura 19 – Distribuição granulométrica das amostras de cinzas recolhidas nos gases de combustão do leito fluidizado.

5.2 Caracterização das cinzas volantes

Para a caracterização das partículas $PM_{2.5}$ foram efetuados vários tipos de análises, conforme descrito na metodologia (Capítulo 4), de forma a melhor compreender a sua composição.

Nas legendas das figuras com resultados, a referência “Casca pinhão+PN” refere-se à mistura de casca de pinhão e pinheiro, e “FM” refere-se a filtro de mangas.

5.2.1 Eficiência de remoção, concentrações e fatores de emissão de $PM_{2,5}$

O filtro de mangas apresentou eficiências de remoção entre 93,0% e 97,0%, (Figura 20). O ciclone tem uma baixa eficiência de remoção, dado que é indicado para a remoção de partículas mais grosseiras.

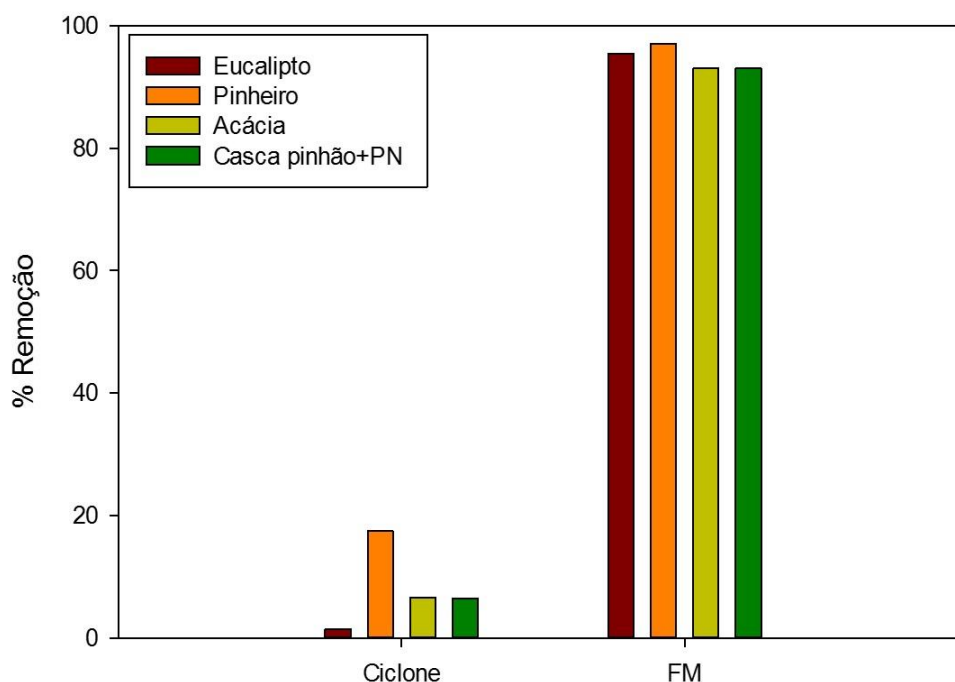


Figura 20 – Eficiência de remoção de $PM_{2,5}$ no ciclone e no filtro de mangas, durante a combustão de diferentes tipos de biomassa no reator piloto de leito fluidizado.

A concentração de partículas a montante do ciclone variou entre $50,4 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ e $89,9 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$; a jusante do ciclone encontra-se na gama de $40,6$ a $87,1 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$, e a jusante do filtro de mangas esteve entre $1,2$ e $6,2 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ (Figura 21). As concentrações mais altas foram registadas durante a combustão com estequiometria mais baixa (acácia), enquanto as concentrações mais baixas foram observadas a jusante do filtro de mangas durante combustão de eucalipto.

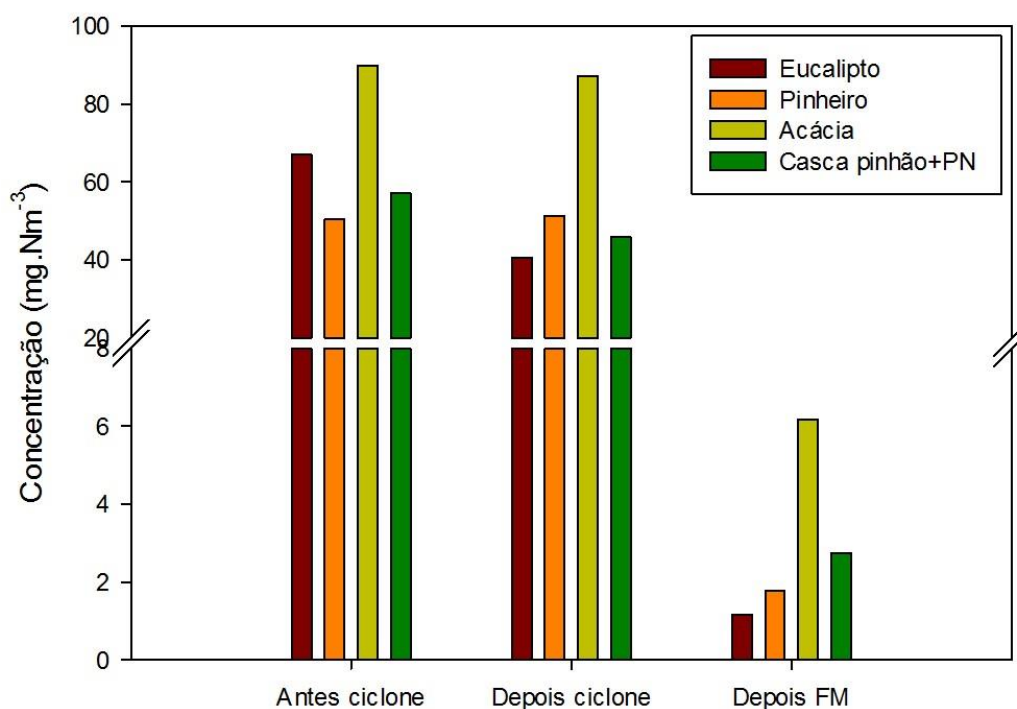


Figura 21 – Concentração de PM_{2,5} em diferentes localizações durante a combustão de diferentes tipos de biomassa no reactor piloto de leito fluidizado.

A Portaria nº 675/2009 refere que o valor limite de emissão (VLE) para partículas é de 150 mg·Nm⁻³. Comparando com os valores obtidos, verifica-se que para todos os pontos de amostragem, os valores se encontram abaixo do VLE.

Num estudo realizado por Garcia-Maraver et al. (2014) em leito fluidizado com utilização de pellets de pinheiro, foram obtidos valores entre 50 mg·Nm⁻³ e 100 mg·Nm⁻³. No presente estudo registaram-se valores para o pinheiro de 50,4 mg·Nm⁻³, 51,4 mg·Nm⁻³ e 1,8 mg·Nm⁻³, a montante e a jusante do ciclone e a jusante do filtro de mangas, respetivamente. Os valores máximos para o presente estudo, obtidos a montante e jusante do ciclone, são próximos dos valores mínimos dos pellets. A diferença pode ser explicada quer pela utilização de biocombustíveis com características distintas, quer pelas variações nas condições operatórias dos sistemas de combustão.

Relativamente aos fatores de emissão, estes são calculados através da Equação 1:

$$FE \left(\frac{mg}{kg}, bs \right) = \frac{\text{concentração} * Q * \Delta t}{kg \text{ biomassa consumida}} \quad (\text{Equação 11})$$

onde Q é o caudal de ar (m^3/min), em condições PTN (Pressão e Temperatura Normais, 1.013×10^5 Pa e 273 K) e Δt (min) é o tempo de amostragem. Como seria de esperar, é a jusante do filtro de mangas que se registam os menores valores de fatores de emissão (Figura 22). Os fatores de emissão variam entre $11,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $31,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a montante do ciclone, entre $11,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $17,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ jusante do ciclone e entre $0,18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $0,93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a jusante do filtro de mangas. A mistura da casca de pinhão e pinheiro é o biocombustível que apresenta valores mais elevados de emissão nos pontos de amostragem a montante e a jusante do ciclone. As emissões mais elevadas a jusante do filtro de mangas foram obtidas durante a combustão de acácia.

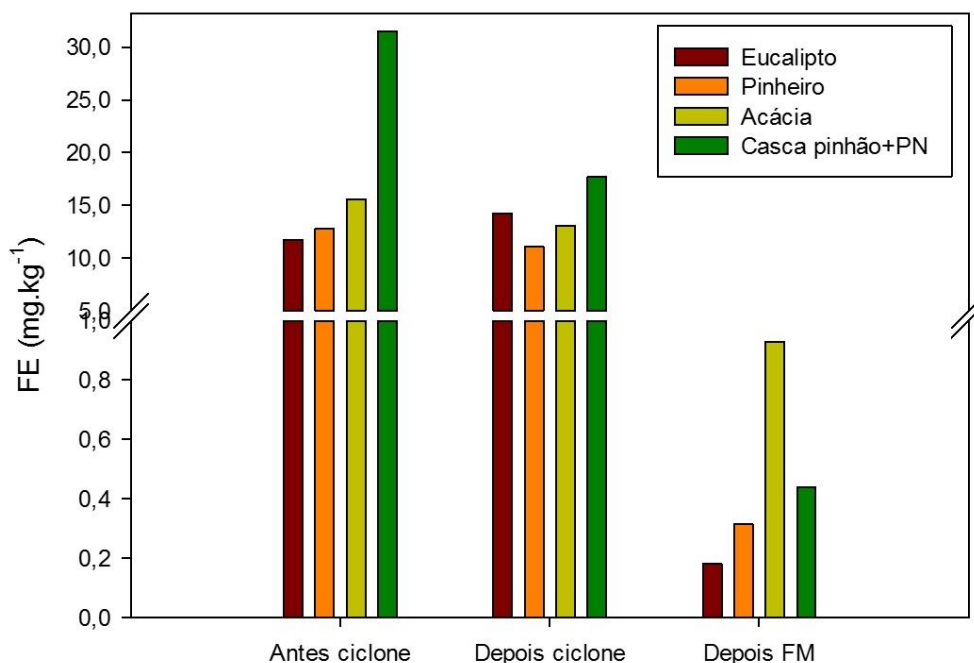


Figura 22 – Fatores de emissão de $PM_{2,5}$ para as diferentes biomassas e pontos de amostragem.

No estudo realizado por Calvo et al. (2013), onde o combustível era biomassa florestal (60%) e lamas (40%), e onde foi usado o mesmo reator à escala piloto,

obtiveram-se fatores de emissão a montante do ciclone de $4,0 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ e a jusante do ciclone de $3,7 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Já no estudo de Vicente et al. (2015), onde a instalação usada para a realização da experiência foi também a mesma do presente trabalho, as emissões para o pinheiro variaram entre $16,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $29,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, enquanto que para o eucalipto oscilaram entre $33,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $55,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. A diferença entre valores de Calvo et al. (2013) e os obtidos nos dois estudos mais recentes explica-se com a composição do combustível. De facto, o teor em cinzas apresentado por Calvo et al. (2013) é de 1,41 (%m/m) para o resíduo florestal e de 57,41 (%m/m) para as lamas, o que terá certamente influenciado a emissão de material particulado. Por outro lado, no estudo de Vicente et al. (2015), os fatores de emissão para o pinheiro variam na gama de $16,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a $29,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, enquanto que para o eucalipto os valores oscilam entre $33,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $55,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Estes valores superam os agora obtidos, uma vez que para o pinheiro a variação dos fatores de emissão se encontra entre $0,31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (para o filtro de mangas) e $12,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $11,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (para antes e depois do ciclone, respetivamente). Em ensaios de combustão doméstica de acácia, Gonçalves et al. (2011) verificam valores de emissão mais elevados para a lareira ($0,84 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $21,7 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) do que para o recuperador de calor ($1,66 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $16,0 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

5.2.2 Balanços mássicos

Os balanços mássicos (Figura 23) tentam reconstituir a massa de material particulado a partir da composição química detalhada das partículas resultantes da combustão de cada biomassa utilizada nas diferentes experiências de combustão no reator de leito fluidizado à escala piloto. A matéria orgânica (MO) foi estimada aplicando um fator multiplicativo às concentrações mássicas de OC, para ter em conta a contribuição de outros átomos, além do carbono. Foi adotado um fator de 1,55, de acordo com o sugerido por Calvo et al. (2013). Os elementos químicos foram convertidos aos correspondentes óxidos. Os elementos analisados foram então Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pr, Rb, S, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Ti, Tm, U, V, W, Y, Zn, Zr, sendo que estes foram convertidos nos seguintes óxidos: Al_2O_3 , Al_2O_3 , As_2O_3 ,

Au₂O, B₂O₃, BaO, BeO, CO₂, CaO, CeO₂, Ce₂O₃, CoO, Cr₂O₃, Cs₂O, CuO, Dy₂O₃, Er₂O₃, EuO, Eu₂O₃, FeO, Fe₂O₃, Ga₂O₃, Gd₂O₃, GeO₂, H₂O, HfO₂, Ho₂O₃, K₂O, La₂O₃, Li₂O, Lu₂O₃, MgO, MnO, MnO₂, Mn₃O₄, MoO₃, Na₂O, Nb₂O₅, Nd₂O₃, NiO, P₂O₅, PbO, Pr₂O₃, Rb₂O, SO₃, Sb₂O₃, Sc₂O₃, SiO₂, Sm₂O₃, SnO₂, SrO, Ta₂O₅, Tb₂O₃, ThO₂, TiO₂, Ti₂O₃, Tm₂O₃, UO₂, U₃O₈, V₂O₅, WO₃, Y₂O₃, Yb₂O₃, ZnO, ZrO₂.

A componente maioritária das PM_{2,5} resultantes da combustão de eucalipto é a inorgânica (óxidos). Os óxidos de elementos constituem uma fração mássica variável entre 48,1% e 55,1% (m/m). A matéria orgânica representa de 0,65% a 3,04% (m/m), os carbonatos constituem 0,51% a 1,15% (m/m) e, por último, o carbono elementar compõe uma fração residual entre 0,18% e 0,58% (m/m). O arrefecimento do efluente provocado pelo ciclone pode contribuir para a condensação de alguns elementos voláteis, pelo que, à saída deste equipamento de despoeiramento, podem ser registadas concentrações mais elevadas de alguns constituintes do que à entrada. Quando comparado com o estudo de Vicente et al. (2015), verifica-se uma distribuição de frações semelhante com predominância de constituintes inorgânicos. Os rácios OC/EC são relativamente próximos, sendo que os valores relatados pelo estudo acima mencionado variam na gama de 0,8 a 2,0, e nesta dissertação oscilam entre 1,2 e 3,3. A semelhança na composição da biomassa e idênticas condições operatórias no mesmo sistema de combustão justificam a proximidade de valores.

No caso da combustão de pinheiro, as PM_{2,5} apresentam uma elevada percentagem de elementos inorgânicos que variam na gama de 19,0% a 48,8% (m/m). O carbono elementar constitui também uma componente maioritária (23,6-35,8% m/m). A matéria orgânica (1,74-22,7% m/m) e os carbonatos (0,11-0,70 %m/m) constituem as frações mássicas minoritárias. O aumento de percentagem de PM_{2,5} a jusante do ciclone na série 1 pode ser justificado da mesma forma que no caso do eucalipto. A diferença de temperaturas entre a conduta onde é feita a amostragem e o leito pode contribuir para a condensação de elementos voláteis. No estudo efetuado por Vicente et al. (2015), onde é realizada combustão de pinheiro num fogão de lenha, foram obtidos rácios de OC/EC de 1,1 a 6,1. No presente trabalho, os rácios OC/EC obtidos variaram entre 0,11 e 0,41. Para uma combustão mais eficiente a altas temperaturas, os valores de EC são, por norma, significativamente superiores aos de OC.

Para a acácia, há claramente uma fração maioritária de elementos inorgânicos, que varia numa gama de 32,8% e 36,6% (m/m), seguida da fração de carbono elementar entre 12,7% e 23,2% (m/m), da fração de matéria orgânica entre 1,87% e 5,88% (m/m) e, por fim, os carbonatos, com uma fração muito pequena, que varia entre 0,077% e 0,18% (m/m). No estudo realizado por Gonçalves et al. (2011), com equipamentos de combustão domésticos (lareira e recuperador de calor tradicional), verificou-se que o OC representa a fração mássica maioritárias da matéria particulada emitida, enquanto o EC constitui uma percentagem minoritária, o que explica elevados rácios de OC/EC, característicos das emissões de combustão ineficiente de biomassa. Fernandes et al. (2011) obtiveram também rácios OC/EC elevados nas emissões resultantes da combustão em sistemas como lareira e fogões a lenha. As temperaturas mais elevadas e condições de combustão mais eficientes alcançadas no presente estudo, conduziram a frações mássicas de EC mais abundantes do que as de OC, e, conseqüentemente, a rácios de OC/EC baixos (0,2-0,3). A diferença entre rácios dos vários estudos pode ser explicada pelo facto de serem usados sistemas de combustão com eficiências claramente distintas. Por norma, como os sistemas de fogão e lareira atingem temperaturas mais baixas do que no leito fluidizado, a combustão torna-se incompleta havendo predominância de OC em relação ao EC. O sistema de leito fluidizado opera a altas temperaturas.

Ao contrário do que se tem vindo a verificar para outras biomassas, no caso da mistura casca de pinhão e pinheiro, a fração maioritária nas $PM_{2,5}$ emitidas corresponde ao carbono elementar (3,2-42,9 %m/m), seguindo-se a fração dos óxidos (23,1-30,1 %m/m), a matéria orgânica (2,5-26,6 %m/m) e, por último, a fração de carbonatos (0,052-0,41 %m/m). É visível em ambas as séries de ensaios que a quantidade de $PM_{2,5}$ diminui de um ponto de amostragem para o outro. Isto indica que houve eficiência de remoção do equipamento. A elevada fração de matéria orgânica a jusante do filtro de mangas pode ser explicado devido à condensação de compostos orgânicos voláteis ou ainda por partículas finas enriquecidas em matéria orgânica que tenham sido arrastadas no gás. Isto acontece porque as temperaturas junto ao filtro de mangas são bem mais baixas do que as temperatura do leito. Os rácios OC/EC variam entre 0,01 e 4,5. A elevada diferença entre os valores resulta do facto dos compostos orgânicos voláteis condensarem pela diferença de temperaturas no leito e

na conduta do filtro de mangas, fazendo com que os compostos se depositem sobre partículas já existentes.

Um dos fatores que condiciona as proporções relativas entre o OC e o EC é o sistema de combustão utilizado. Para as mesmas biomassas, sistemas de combustão diferentes proporcionam distintas condições operatórias e, conseqüentemente, vias de formação de material carbonáceo também distintas. O poder calorífico e a composição imediata e elementar da biomassa podem condicionar igualmente as emissões de material carbonáceo. Partículas enriquecidas em matéria orgânica que possam ser arrastadas pela corrente gasosa e ainda a diferença de temperaturas entre o leito e as condutas onde são amostradas as partículas também são fatores determinantes para a caracterização do material particulado.

Dos resultados sobre a composição química das partículas verifica-se que a soma dos componentes não totaliza os 100% da massa. Estes resultados podem estar relacionados com o facto de algumas componentes não terem sido contabilizados, como por exemplo óxidos associados à sílica. Além disso, consideraram-se alguns óxidos como representativos dos compostos segundos os quais os elementos químicos inorgânicos poderão estar associados, e alguns desses poderão não ser os reais.

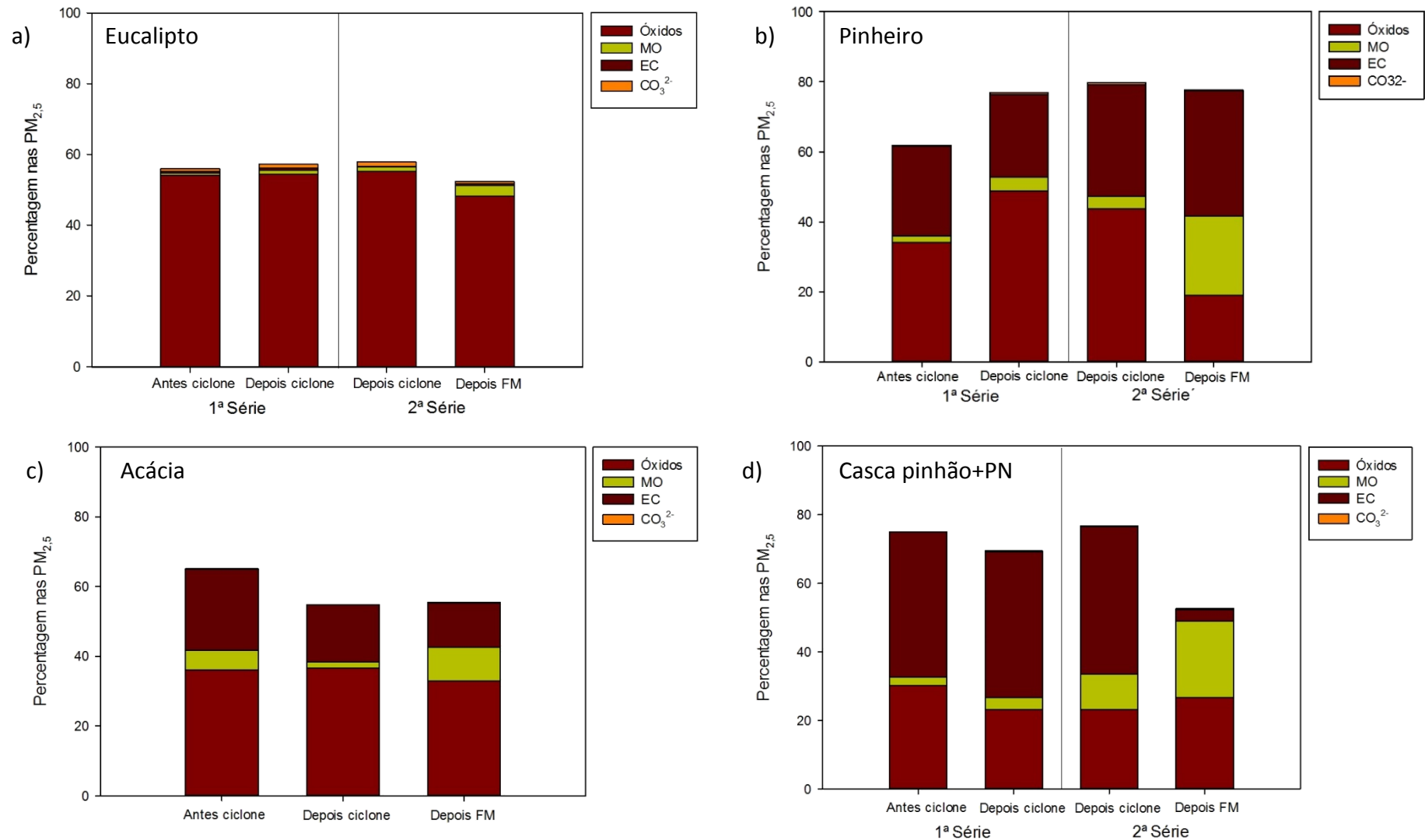


Figura 23 – Composição química da fração PM_{2,5} presente nos gases de exaustão durante a combustão dos diferentes tipos de biomassa no reator de leito fluidizado: a) eucalipto, b) pinheiro, c) acácia e d) mistura de casca de pinhão e pinheiro.

5.2.3 Elementos inorgânicos

Verificou-se, através dos balanços mássicos anteriormente apresentados, que a fração inorgânica é a componente maioritária das $PM_{2,5}$. Nesta secção são apresentados os resultados relativamente à componente inorgânica presente na massa de partículas. Para os gráficos apresentados nesta secção, na legenda deve considerar-se que AC corresponde a montante do ciclone, DC corresponde a jusante do ciclone, DFM corresponde a jusante do filtro de mangas, S1 corresponde à série 1 e, por último, S2 corresponde à série 2.

5.2.3.1 Elementos maioritários

Para o eucalipto (Figura 24), dentro dos elementos maioritários, há alguns que se destacam, como o Ca e o K, com variações entre os 7,5% e os 23,2% (m/m). Para o pinheiro, as percentagens mássicas oscilam entre 6,9% e 13,5% (m/m). Para a mistura de casca de pinhão e pinheiro, o Ca e o K são também elementos representativos com valores entre 3,0% e 6,4% (m/m). No caso da acácia, a estes dois elementos, junta-se o Na, numa gama de valores entre 1,4% e 19,4% (m/m). Comparativamente a Vicente et al. (2015), os elementos Ca, Fe, K, Mg, Na, P e S estão presentes em todas as amostras de ambos os estudos. Salienta-se ainda que é o K que se encontra em maior quantidade no eucalipto, enquanto que para o pinheiro é o Ca. Num estudo realizado por Fernandes & Costa (2012), de combustão doméstica de pellets, os elementos maioritários mais abundantes foram o Ca e o K, como no presente estudo, e ainda o Mg e o P. Noutro estudo realizado por Garcia-Maraver et al. (2014), também com pellets em queima doméstica, é reportado que as $PM_{2,5}$ são compostas por elevadas quantidades de K e Na. Assim, alguns compostos inorgânicos são comuns na emissão de combustão de diferentes biomassas, assim como em diversos sistemas de combustão. Os elementos menos abundantes são o Al e o Fe, em todos os casos, surgindo ainda o P, no caso das emissões da combustão de acácia.

A combustão de pellets e madeira em caldeiras ou fogões com modernas tecnologias proporciona condições favoráveis de combustão a altas temperaturas (> 900°C), uma boa percentagem de O_2 , e uma boa mistura de gases e ar na câmara de combustão (Bølling et al. 2009). Isto leva a que a combustão seja quase completa,

sendo as emissões de material particulado predominantes em elementos inorgânicos. Os elementos mais comuns são o K, o Na e o P. A combustão de resíduos de biomassa florestal a uma escala industrial produz cinzas volantes ricas em Ca, K e S (Tarelho et al. 2015).

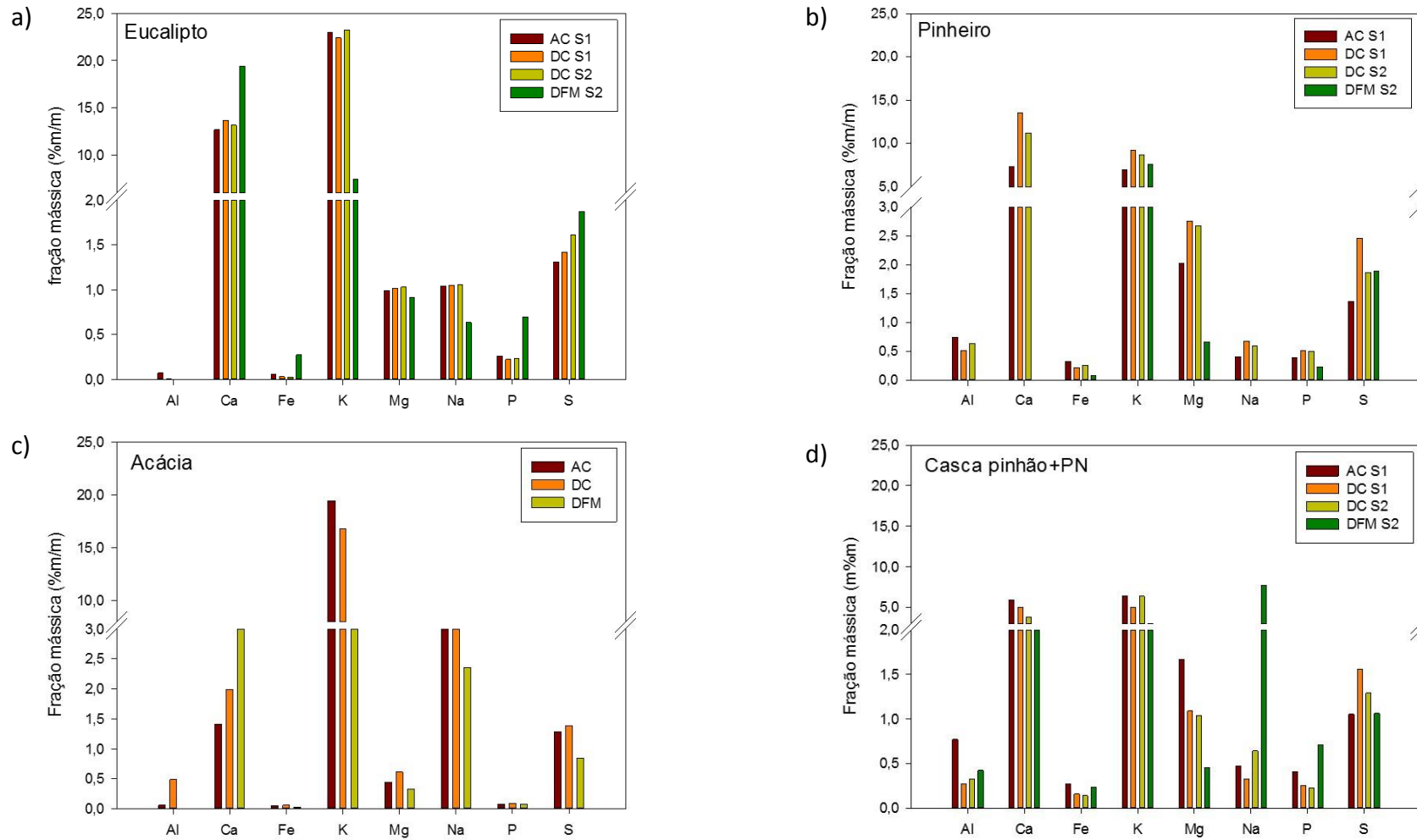


Figura 24 – Frações mássicas dos elementos maioritários na fração PM_{2,5} presente nos gases de exaustão durante a combustão dos diferentes tipos de biomassa no reator de leito fluidizado: a) eucalipto, b) pinheiro, c) acácia e d) mistura de casca de pinhão e pinheiro.

5.2.3.2 Elementos minoritários

Os elementos químicos minoritários representam uma fração muito pequena dos elementos inorgânicos, como se pode observar na Figura 25. Para a fracção PM_{2.5} resultante da combustão dos vários tipos de biomassa, existem elementos em maior abundância em comum, como é o exemplo do Cr, o Zn e o Mn

No estudo realizado por Vicente et al. (2015), é referido que o Cr é o elemento mais abundante, e que a sua presença pode derivar de um problema de corrosão das paredes do reator como resultado da decomposição química do material que se encontra em contacto com os gases de combustão. A deteção de metais pesados, como o Zn e o Cd, é também comum às PM_{2.5} da combustão de todas as biomassas de ambos os trabalhos. Estes elementos mais voláteis vaporizam-se durante o processo de combustão, e depois condensam, aparecendo nas cinzas volantes.

É importante referir que alguns elementos não estão representados na Figura 25, por se encontrarem abaixo do limite de deteção: Li, Be, B, Sc, Ti, Co, Ga, Ge, Se, Nb, Cd, Sb, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Tl, Bi, Th e U.

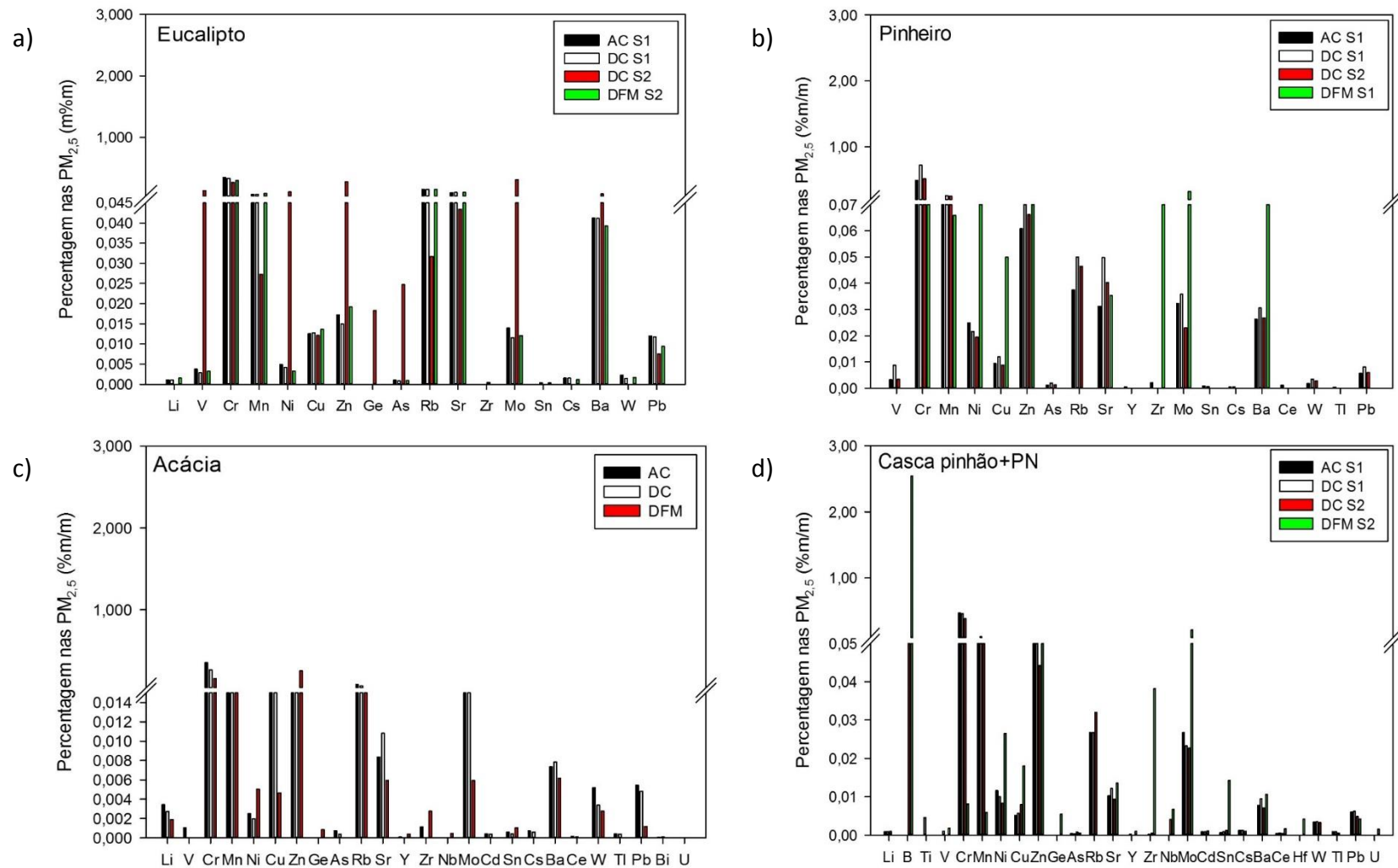


Figura 25 – Frações mássicas dos elementos químicos minoritários na fração PM_{2.5} presente nos gases de exaustão durante a combustão dos diferentes tipos de biomassa no reator de leito fluidizado: a) eucalipto, b) pinheiro, c) acácia e d) mistura de casca de pinhão e pinheiro.

6 Conclusões e sugestões

Neste trabalho pretendeu-se fazer a caracterização das amostras de cinzas volantes recolhidas durante as experiências de combustão em leito fluidizado à escala piloto e perceber como é que as condições de combustão e o tipo de combustível utilizado influenciam a composição dessas cinzas. Neste capítulo serão apresentadas as conclusões do trabalho realizado e algumas sugestões para trabalhos futuros.

6.1 Conclusões finais do trabalho

Neste trabalho foi possível verificar que a composição do combustível e as condições de operação influenciam a composição das cinzas volantes emitidas durante a combustão de biomassa em leito fluidizado.

Mediante a amostragem de partículas com um impactor em cascata, foi observado que é a fração fina, $PM_{2,5}$ (partículas com diâmetro inferior a $2,5 \mu m$), que predomina nas cinzas volantes, constituindo 64,7% a 91,7% (em massa) das partículas totais presentes nos gases de combustão.

Relativamente à remoção de partículas pelos equipamentos de despoejamento existentes na instalação de combustão em leito fluidizado à escala piloto, verificou-se uma elevada eficiência para o filtro de mangas (93,0% - 97,0% (em massa)), enquanto o ciclone é pouco eficaz (1,4% - 17,4% (em massa)).

As concentrações de partículas observadas a montante do ciclone variam entre $50,4 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ e $89,9 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$, a jusante deste despojeador estiveram entre $40,6 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ e $87,1 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$, e a jusante do filtro de mangas os valores situam-se na gama entre $1,2 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ e $6,2 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$. As concentrações de partículas mais altas foram observadas nas experiências de combustão de acácia. Nesta experiência a temperatura do leito e a percentagem de O_2 foram as mais baixas entre todas as experiências realizados. Por outro lado, os valores de emissão de $PM_{2,5}$ mais baixos foram predominantemente observados para o eucalipto, o biocombustível com mais baixa humidade. Nas experiências com esta espécie foram registadas temperaturas de combustão mais elevadas.

Os fatores de emissão de $PM_{2.5}$ variam entre $11,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $31,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a montante do ciclone. A jusante do ciclone, os valores de concentração de partículas variam entre $11,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $17,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Os fatores de emissão de $PM_{2.5}$ mais baixos foram observados a jusante do filtro de mangas, e variaram entre $0,18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $0,93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Tal como verificado para as concentrações de $PM_{2.5}$, os valores mais baixos para os fatores de emissão de $PM_{2.5}$ voltam a ser observados durante combustão de eucalipto. Por sua vez, os valores mais elevados para o fator de emissão de $PM_{2.5}$ foram obtidos na experiência em que foi utilizado como combustível uma mistura de casca de pinhão e pinheiro, onde foi registada a mais elevada percentagem de O_2 .

A fração mássica maioritária das $PM_{2.5}$ resultantes da combustão de eucalipto é constituída por componentes inorgânicos (48,1 - 55,1%). A matéria orgânica representa 0,65% a 3,04% da massa de partículas emitidas. Os rácios OC/EC (1,2 e 3,3) revelam uma clara predominância de material carbonáceo grafítico comparativamente com a matéria orgânica. No que se refere às $PM_{2.5}$ resultantes da combustão de pinheiro os óxidos representam igualmente a fração mássica maioritária (19,0% - 48,8%), seguindo-se do carbono elementar (23,6% - 35,8%). Os rácios OC/EC (0,11 e 0,41) revelam, mais uma vez, que o material carbonáceo é dominado por carbono grafítico. A combustão de acácia conduziu a rácios OC/EC (0,2 e 0,3) semelhantes aos do pinheiro. Por último, a mistura de casca de pinhão e pinheiro produziu os rácios OC/EC mais baixo e mais alto: 0,01 para ciclone e 4,5 para o filtro de mangas, respetivamente. Rácios mais elevados após este último equipamento de despoeiramento resultam da condensação de compostos orgânicos voláteis com o arrefecimento nas condutas ou ainda do arrastamento de partículas finas enriquecidas em matéria orgânica na corrente gasosa. A fração carbonácea representada pelos carbonatos é a menos significativa, exceto para as $PM_{2.5}$ do eucalipto, para os quais o carbono elementar é minoritário. A fração inorgânica é a mais representativa nas $PM_{2.5}$. Os elementos inorgânicos dividem-se em elementos maioritários e minoritários. Os elementos maioritários como o Ca e o K são os mais abundantes, enquanto que o Fe e o Al são os que menos abundantes. Elementos como o Zn, o Cd, o Cr e o Mn destacam-se entre os minoritários.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como trabalho futuro e para uma melhor compreensão do comportamento dos parâmetros operatórios, devem realizar-se mais experiências com a mesma biomassa, mas variando um parâmetro operatório de cada vez. Isto serviria para ter uma melhor percepção de como cada parâmetro operatório influencia as emissões de combustão de cada biomassa.

Experiências com misturas de biomassas são também recomendadas, fazendo variar sucessivamente uma condição operatória, de modo a avaliar quer os fatores de emissão, quer a composição química das cinzas volantes.

7 Referências

Afonso, J., Pio, C. & Oliveira, T. (1998). Avaliação da determinação de carbono orgânico e carbono negro por um método termo óptico. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Almeida, E.M. de A. (2009). Aerossol carbonoso: contribuição para a sua caracterização. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.

Alves, C.A., Vicente, E., Duarte, M., Tarelho, L., Teixeira, E.R., Nunes, T., Colombi, C., Gianelle, V., de la Campa, A.S., de la Rosa, J. (2014). Emissions from the combustion of eucalyptus and pine chips in a fluidized bed reactor. 22nd European Biomass Conference and Exhibition. Hamburgo, Alemanha.

Antunes, F.J.M. & Matos, M.A.A. (2007). Apontamentos de Técnicas de Tratamento de Efluentes Gasosos. Separação Ciclónica. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Arbex, M.A., Cançado, J.E.D., Pereira, L.A. Amador, Braga, A.L.F. & Saldiva, P.H. do N. (2004). Queima de biomassa e efeitos sobre a saúde. (16), 158–175.

Basu, P. (2006). Combustion and gasification in fluidized beds. CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC.

Bølling, A.K., Pagels, J., Yttri, K.E., Barregard, L., Sallsten, G., Schwarze, P.E. & Boman, C. (2009). Health effects of residential wood smoke particles: the importance of combustion conditions and physicochemical particle properties. *Particle and Fibre Toxicology*, 6, 29-49.

Bond, T.C., Streets, D.G., Yarber, K.F., Nelson, S.M., Woo, J.H. & Klimont, Z. (2004). A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal of Geophysical Research*, 109(14), 1–43.

Calvo, A.I., Tarelho, L.A.C., Alves, C.A., Duarte, M. & Nunes, T. (2014). Characterization of operating conditions of two residential wood combustion appliances. *Fuel Processing Technology*, 126, 222–232.

Calvo, A.I., Tarelho, L.A.C., Teixeira, E.R., Alves, C., Nunes, T., Duarte, M., Coz, E., Custodio, D., Castro, A., Artiñano, B. & Fraile, R. (2013). Particulate emissions from the co-combustion of forest biomass and sewage sludge in a bubbling fluidised bed reactor. *Fuel Processing Technology*, 114, 58–68.

Calvo, A.I., Tarelho, L.A.C., Teixeira, E.R., Modolo, R., Alves, C., Nunes, T., Duarte, M., Coz, E., Custódio, D., Castro, A., Artiñano, B. & Fraile, R. (2013). Combustion of forest residues in a bubbling fluidised bed : characterisation of particulate matter emissions. European Aerosol Conference. Praga, República Checa.

Camero, C. & Sowlati, T. (2014). Assessment and optimization of forest biomass supply chains from economic, social and environmental perspectives – A review of literature. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, 62–73.

Cerqueira, M., Pio, C., Afonso, J. & Santos, C. (2004). Níveis de carbono particulado na precipitação: observações efectuadas em Aveiro durante o ano de 2003. Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente.

Chow, J.C. & Watson, J.G. (2002). PM_{2.5} carbonate concentrations at regionally representative Interagency Monitoring of Protected Visual Environment sites. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(21), 8344-8343.

Dahl, O., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R. & Watkins, G. (2009). Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler. *Fuel Processing Technology*, 90(7-8), 871–878.

Decreto Lei nº 78/2004 de 3 de Abril. Diário da República, nº 80 - I Série A, Ministério das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente. Lisboa.

Demirbas, A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30(2), 219–230.

Demirbas, A. (2005). Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31(2), 171–192.

Demirbas, M.F., Balat, M. & Balat, H. (2009). Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. *Energy Conversion and Management*, 50(7), 1746–1760.

Directiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis. *Jornal Oficial da União Europeia*, L140/16.

Eurostat, (2012). Eurostat yearbook 2012- Energy. URL: http://ec.europa.eu/eurostat/en/web/products-statistical-books/-/CH_12_2012. Consultado a: 23 de março de 2015.

Fernandes, A.P., Alves, C.A., Gonçalves, C., Tarelho, L., Pio, C., Schimdl, C. & Bauer, H. (2011). Emission factors from residential combustion appliances burning Portuguese biomass fuels. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(11), 3196–206.

Fernandes, U. & Costa, M. (2012). Particle emissions from a domestic pellets-fired boiler. *Fuel Processing Technology*, 103, 51–56.

Garcia-Maraver, A., Zamorano, M., Fernandes, U., Rabaçal, M. & Costa, M. (2014). Relationship between fuel quality and gaseous and particulate matter emissions in a domestic pellet-fired boiler. *Fuel*, 119, 141–152.

Gonçalves, C., Alves, C., Fernandes, A.P., Monteiro, C., Tarelho, L., Evtyugina, M. & Pio, C. (2011). Organic compounds in PM_{2.5} emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species. *Atmospheric Environment*, 45(27), 4533–4545.

Janhäll, S., Andreae, M.O. & Pöschl, U. (2009). Biomass burning aerosol emissions from vegetation fires: particle number and mass emission factors and size distributions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(4), 17183–17217.

Jenkins, B.M., Baxter, L.L., Jr, T.R.M. & Miles, T.R. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54, 17–46.

Kalembkiewicz, J. & Chmielarz, U. (2012). Ashes from co-combustion of coal and biomass: New industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 69, 109–121.

Khan, A.A., de Jong, W., Jansens, P.J. & Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90, 21–50.

Loo, S. Van & Koppejan, J. (2008). *The handbook of biomass combustion & co-firing*. Earthscan, London.

Martins, Â.P.G. (2012). *Conversão termoquímica de diferentes biomassas em leito fluidizado*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Matos, M.A.A. & Pereira, J.M.A. (2007). *Apontamentos de Técnicas de Tratamento de Efluentes Gasosos. Filtração seca*. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies. *Bioresource Technology*, 83, 47–54.

Nussbaumer, T. (2003). Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction. *Energy and Fuels*, 17(6), 1510–1521.

Portaria nº 675/2009 de 23 de Junho. Diário da República nº 119 - 1ª Série. Ministérios do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, da Economia e da Inovação e da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas. Lisboa.

Portaria nº 677/2009 de 23 de Junho. Diário da República nº 119 - 1ª Série. Ministérios do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, da Economia e da Inovação e da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas. Lisboa.

Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G. & Puig, O. (2001). PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35(36), 6407–6419.

Saidur, R., Abdelaziz, E. a., Demirbas, A., Hossain, M.S. & Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2262–2289.

Tarelho, L.A. da C. (2001). Controlo de emissões gasosas poluentes resultantes da combustão de carvão em leito fluidizado. Tese de Doutoramento. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Tarelho, L.A.C., Neves, D.S.F. & Matos, M.A.A. (2011). Forest biomass waste combustion in a pilot-scale bubbling fluidised bed combustor. *Biomass and Bioenergy*, 35(4), 1511–1523.

Tarelho, L.A.C., Teixeira, E.R., Silva, D.F.R., Modolo, R.C.E., Labrincha, J.A. & Rocha, F. (2015). Characteristics of distinct ash flows in a biomass thermal power plant with bubbling fluidised bed combustor. *Energy*, 1–16.

Turpin, B.J. & Lim, H.-J. (2001). Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass. *Aerosol Science and Technology*, 35(1), 602–610.

Vamvuka, D. & Kakaras, E. (2011). Ash properties and environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends. *Fuel Processing Technology*, 92(3), 570–581.

Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L.K. & Vassileva, C.G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5), pp.913–933.

Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L.K. & Vassileva, C.G. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, 40–76.

Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G. & Morgan, T.J. (2012). An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 94, 1–33.

Vassilev, S. V., Vassileva, C.G. & Baxter, D. (2014). Trace element concentrations and associations in some biomass ashes. *Fuel*, 129, 292–313.

Vicente, E.D., Duarte, M.A., Calvo, A.I., Nunes, T.F., Tarelho, L.A.C., Custódio, D., Colombi, C., Gianelle, V., Sanchez de la Campa, A. & Alves, C.A. (2015). Influence of operating conditions on chemical composition of particulate matter emissions from residential combustion. *Atmospheric Research*, 166, 92–100.

Vicente, E.D., Tarelho, L.A.C., Teixeira, E.R., Duarte, M., Nunes, T., Colombi, C., Gianelle, V., Rocha, G.O. da, Campa, A.S. de la & Alves, C.A. (2015). Emissions From the Combustion of Eucalyptus and Pine Chips in a Fluidised Bed Reactor. *Journal of Environmental Sciences*, 1–13.

Viidanoja, J., Kerminen, V.-M. & Hillamo, R. (2002). Measuring the Size Distribution of Atmospheric Organic and Black Carbon Using Impactor Sampling Coupled with Thermal Carbon Analysis: Method Development and Uncertainties. *Aerosol Science and Technology*, 36(5), 607–616.

Wardoyo, A.Y.P. (2007). Biomass Burning : Particle Emissions , Characteristics , and Airborne Measurments. Tese de doutoramento. School of physical and Chemical Sciences. Queensland University of Technology.

Yin, C., Rosendahl, L.A. & Kær, S.K. (2008). Grate-firing of biomass for heat and power production. *Progress in Energy and Combustion Science*. 34(6). 725–754.