

## III-375 - COMBUSTÃO DE MACRÓFITAS GERADAS EM SISTEMAS DE WETLANDS CONSTRUÍDAS

**Thaís de Sá Tojal**<sup>(1)</sup>

Engenheira Química pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

**Armando Lucas Cherem da Cunha**<sup>(2)</sup>

Professor Doutor em Ciências pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

**Jo Dweck**<sup>(3)</sup>

Professor Doutor em Engenharia Química pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

**Marcelo Mendes Viana**<sup>(4)</sup>

Professor Doutor em Engenharia Química pela Escola Politécnica de Universidade de São Paulo.

**Endereço**<sup>(1, 2, 3, 4)</sup>: Centro de Tecnologia. Av. Athos da Silveira Ramos, 149. Bloco E, sala E-201 - Ilha do Fundão. Rio de Janeiro - Brasil - CEP 21941-909 - Tel: (21) 3938-7594/7643 - Ramal 5 - e-mail: [marcelomendes@eq.ufrj.br](mailto:marcelomendes@eq.ufrj.br)

### RESUMO

Na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) de Ponte dos Leites, localizada em Araruama/RJ, é utilizado o sistema de wetlands construídas. Nesses sistemas o tratamento terciário dos efluentes é realizado com auxílio de macrófitas aquáticas, ou seja, plantas que retiram nutrientes dos efluentes para convertê-los em biomassa. Levando em conta a atual conjuntura de crescente busca pela substituição de matérias-primas de origem fóssil por outras de origem renovável é que se viu a oportunidade de aproveitamento energético da biomassa gerada como passivo ambiental. Este trabalho tem como principal proposta o estudo da combustão das macrófitas aquáticas (uma flutuante, a *Salvinia auriculata* e uma emergente, o *Cyperus giganteus*) coletadas na ETE, e como objetivos específicos, as suas caracterizações utilizando determinação de Poder Calorífico Superior (PCS), Análise Imediata, Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Análises Térmicas em ar e o estudo de suas combustões em maior escala utilizando forno programável. Como resultados principais verificou-se que as macrófitas possuem PCS na faixa de 16 MJ kg<sup>-1</sup>, logo apresentam potencial energético que pode ser aproveitado. Os principais óxidos dos elementos químicos presentes nas macrófitas foram o K<sub>2</sub>O, Cl<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub> e CaO, componentes os quais diminuíram o ponto de fusão de suas cinzas residuais geradas nos processos de combustão. A existência de elevados teores de K, Cl e Na deve-se a presença de fases cristalinas como NaCl e KCl, as quais foram identificadas por DRX. Todas as cinzas apresentaram temperaturas de fusão, identificadas por DTA, próximas ao valor teórico de 515°C. De acordo com as análises térmicas, a combustão até 600°C irá maximizar o potencial das macrófitas em gerar energia térmica, uma vez que a decomposição dos carbonatos (processo endotérmico) não irá ocorrer até essa temperatura e, além disso, as cinzas geradas como resíduo irão atuar como um sumidouro de carbono, tornando o seu balanço no meio ambiente negativo, ou seja, parte do carbono assimilado por fotossíntese não retornará para atmosfera e ficará sólido na forma de CaCO<sub>3</sub> nas cinzas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Wetlands, Macrófitas, Combustão, Cinzas, DTA, Fusão.

### INTRODUÇÃO

A busca por fontes renováveis e alternativas ao petróleo tem aumentado cada vez mais e nesse contexto a biomassa apresenta enorme potencial pois é um material rico em carbono e que pode ser utilizado alternativamente aos recursos fósseis, além de ser barata e encontrada em grandes quantidades. Atualmente, a biomassa e os resíduos contribuem com até 15% de toda demanda energética mundial (GENOVESE et al., 2006).

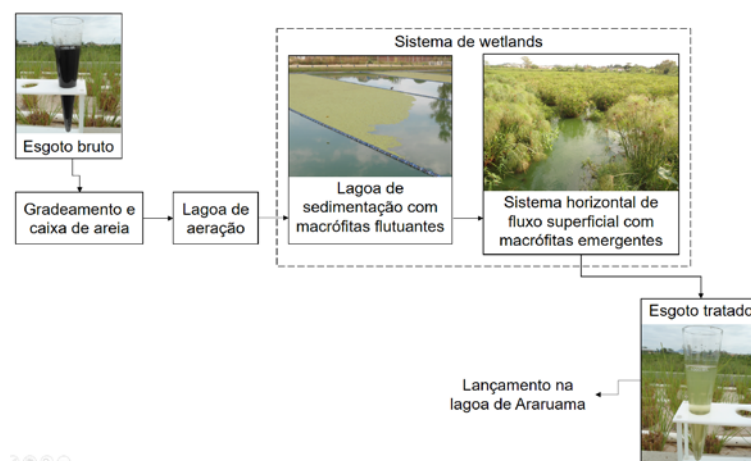
Devido à grande biodiversidade existente em seu território, o Brasil possui uma enorme variedade de resíduos agrícolas e agroindustriais cujo processamento seria de grande interesse econômico. Como por exemplo, os resíduos provenientes de indústrias de papel e celulose, palhada de atividades agrícolas e as plantas geradas em Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) operando sob o sistema de wetlands.

Nesse último exemplo, é importante frisar que existem ETEs que utilizam a tecnologia de wetland construídas, as quais são definidas como sistemas artificiais de transição entre o ambiente aquático e o terrestre, onde a remoção de nutrientes e poluentes da água é feita de forma controlada com auxílio de macrófitas, ou seja, plantas aquáticas que assimilam nutrientes dos esgotos para convertê-los em biomassa (PREUSSLER, 2014; POÇAS, 2015).

Deste modo, essas estações isoladamente já são consideradas um modelo em termos de sustentabilidade, por não utilizarem produtos químicos nas etapas de o tratamento. Entretanto, são geradas centenas de quilos de biomassa semanalmente com a poda das plantas para manutenção das lagoas. Esse é exatamente o caso da ETE Ponte dos Leites, em Araruama. Apesar de ceder grande parte desses resíduos para que outra empresa realize um processo de compostagem, a ETE poderia reduzir seus próprios gastos, utilizando um percentual dessa biomassa para aproveitamento energético. Essa problemática serviu, então, como principal motivação deste estudo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A coleta das macrófitas foi realizada em 25 de agosto de 2016, na ETE Ponte dos Leites, localizada em Araruama/RJ. A Figura 1 apresenta um fluxograma dos processos de tratamento de efluentes utilizados na ETE de Ponte dos Leites.



**Figura 1: Fluxograma dos processos de tratamento de efluentes da ETE Ponte dos Leites**

Coletaram-se amostras de dois tipos de macrófitas aquáticas diferentes: uma flutuante, a *Salvinia auriculata* (SA), que foi coletada na lagoa de sedimentação, e uma emergente, o *Cyperus giganteus* (CG), que foi coletado no sistema horizontal de fluxo superficial da ETE. No caso da macrófita emergente, o caule (CGC) e a folha (CGF) foram armazenados separadamente. As macrófitas foram lavadas e secas em estufa a 80°C até massa constante, depois foram moídas em um processador e passadas em peneira ABNT 60 para que ficassem na forma de pó.

Apesar do otimismo quanto às potencialidades do aproveitamento energético da biomassa, essa forma de utilização pode apresentar problemas uma vez que a biomassa é um combustível altamente heterogêneo e possui inúmeras origens. Levando isso em consideração a sua caracterização é necessária para prever, de forma confiável, o seu comportamento como combustível. Assim sendo, neste trabalho a caracterização das macrófitas foi realizada com auxílio das seguintes técnicas: Poder Calorífico Superior (PCS), análise imediata (percentuais de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas), Fluorescência da Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX) e análises térmicas em ar.

O PCS foi medido em duplicata por bomba calorimétrica de modo a avaliar a quantidade de energia liberada ( $\text{MJ kg}^{-1}$ ) na queima da biomassa. O experimento foi realizado no Laboratório de Ensaio de Compósitos do Núcleo de Biocombustíveis, Petróleo e seus Derivados na UFRJ. Utilizou-se uma bomba calorimétrica da marca IKA C200, massa de amostra de cerca de 500 mg e O<sub>2</sub> (pureza 99,95%) a 30 bar de pressão.

As análises imediatas foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas da Escola de Química da UFRJ. Utilizou-se um equipamento de análise térmica da TA Instruments, modelo SDT Q600, sendo proposto um método termogravimétrico com os seguintes parâmetros de análise: rampa de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente até 600°C em atmosfera de nitrogênio (100 mL min<sup>-1</sup>), seguida de uma isoterma de 60 minutos. Mudança do gás de arraste para ar (100 mL min<sup>-1</sup>) e nova rampa de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup> da temperatura de 600°C até 1000°C. Foram colocados no equipamento um cadinho de alumina vazio e outro com cerca de 5 a 10 mg de amostra. Utilizando-se os dados da curva TG foram obtidos diretamente os percentuais de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas.

As análises de FRX foram realizadas no Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio da Escola de Química da UFRJ. Utilizou-se um espectrômetro da Rigaku, modelo Primini, aplicando o método Qualitative Analysis com varredura completa.

As análises de FRX foram realizadas no Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio da Escola de Química da UFRJ. Utilizou-se um difratômetro da Rigaku, modelo Miniflex II, com tubo de raios X de Cu e monocromador, para análise de estrutura cristalina. O ensaio foi realizado pelo método do pó (Powder Diffraction), operando com as seguintes condições: raio X de 40 kV/20 mA; varredura de 5° a 80° 2θ; step de 0,02°. A interpretação qualitativa do difratograma gerado por esta análise foi efetuada no software MDI Jade 5, usando a base de dados PDF02 (ICDD, 2006) para comparação com o resultado obtido.

As análises térmicas foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas da Escola de Química da UFRJ. Utilizou-se um equipamento da TA Instruments, modelo SDT Q600, sendo realizada uma metodologia com os seguintes parâmetros de análise: razão de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente até 1000°C e vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> de ar. Foram colocados no equipamento um cadinho de alumina vazio e outro com cerca de 5 a 10 mg de amostra. Realizaram-se também ensaios em branco utilizando atmosfera de ar, com ambos os cadinhos de alumina vazios para que as análises pudessem ser corrigidas.

Visando verificar o comportamento térmico da combustão das macrófitas em maior escala, foi utilizado um forno programável, equipado com termopar e balança externa, o que possibilitou a medição em tempo real das temperaturas e massas nos processamentos realizados. Utilizou-se cerca de 2,5 g de macrófita em cadinho de porcelana, o qual foi inserido no forno. O forno foi programado para uma análise dinâmica utilizando uma razão de aquecimento 20°C min<sup>-1</sup> até 800°C, em atmosfera de ar ambiente. A entrada de ar no forno ocorreu pelos orifícios localizados em suas partes traseira e inferior.

Visando verificar as temperaturas de fusão das cinzas geradas nos processos de combustão, logo após o resfriamento do forno, os cadinhos foram retirados e as cinzas residuais foram removidas dos mesmos por meio de raspagem, foram pulverizadas e guardadas em sacos plásticos para posterior análise térmica. As análises térmicas das cinzas foram realizadas em cadinhos de alumina, utilizando como parâmetros: razão de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente até 1000°C, em atmosfera de N<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup>).

## RESULTADOS

### a) Caracterizações

- PCS

Os resultados obtidos de PCS para as macrófitas SA, CGC e CGF são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1: Resultados de PCS para as macrófitas.**

Macrófita	SA	CGC	CGF
PCS (MJ kg <sup>-1</sup> )	15,90	16,24	15,40
	15,89	16,28	15,29
Média (MJ kg <sup>-1</sup> )	15,90	16,26	15,35

- Análise imediata

Na Tabela 2 são apresentados os resultados das análises imediatas na forma de percentuais para todas as macrófitas.

**Tabela 2: Resultados das análises imediatas para as macrófitas.**

Macrófita	SA	CGC	CGF
Umidade (%)	7,6	8,4	8,5
Material volátil (%)	53,7	61,4	59,8
Carbono fixo (%)	25,0	24,9	22,5
Cinzas (%)	13,7	5,3	9,2
Total (%)	100,0	100,0	100,0

- FRX

A Tabela 3 apresenta os teores de óxidos para os elementos químicos presentes nas macrófitas, os quais foram normalizados para 100%, levando em consideração as suas respectivas perdas ao fogo.

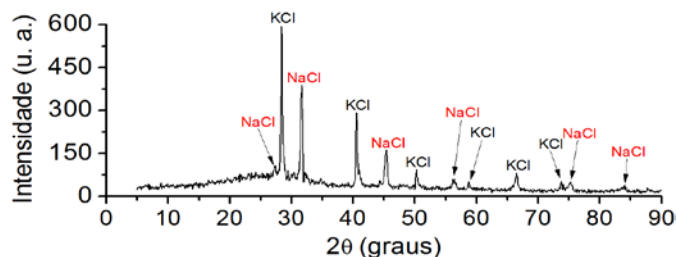
**Tabela 3: Teores de óxidos\* para os elementos químicos\*\* presentes nas macrófitas.**

	SA	CGC	CGF
K <sub>2</sub> O (%)	1,93	0,59	1,99
Cl (%)	1,89	0,49	1,10
Na <sub>2</sub> O (%)	1,36	0,40	0,88
SiO <sub>2</sub> (%)	0,86	0,29	1,10
CaO (%)	0,79	0,37	0,69
SO <sub>3</sub> (%)	0,87	0,09	0,70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,75	0,11	0,71
MgO	0,45	0,09	0,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,56	0,03	0,32
MnO	0,65	0,02	0,19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,25	0,07	0,31
Elementos traços	0,01	0,01	0,01
Perda ao fogo	89,63	97,44	91,58
Total	100,00	100,00	100,00

\*Exceto Cl, Br e I. \*\*O equipamento de FRX utilizado não tem sensibilidade para medir C, H e O.

- DRX

A Figura 2 apresenta a curva DRX para a macrófita SA.



**Figura 2: Curva DRX para macrófita SA.**

- Análises térmicas em ar

A Figura 3 apresenta as curvas TG, DTG e DTA para as macrófitas analisadas em atmosfera de ar.

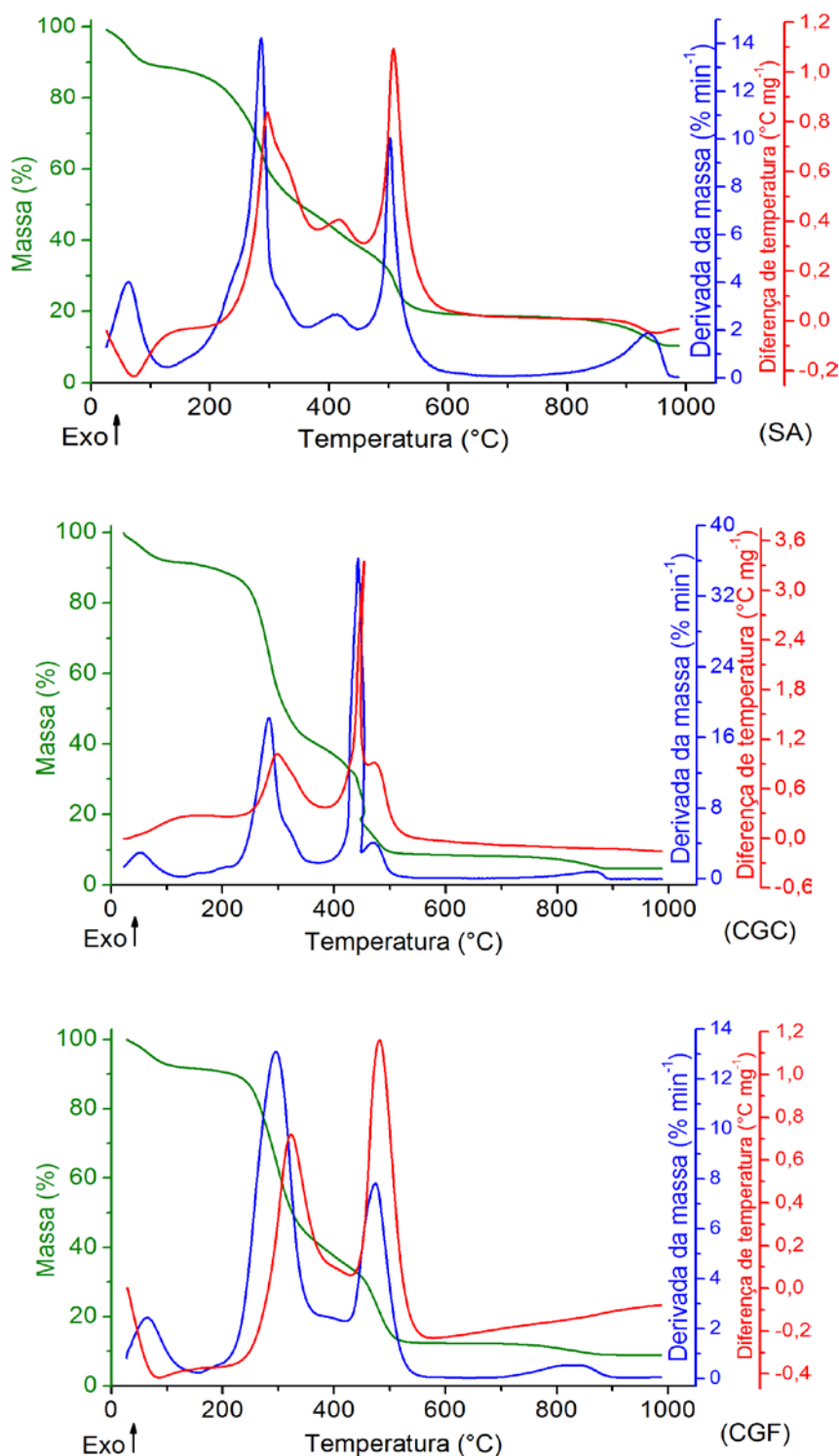
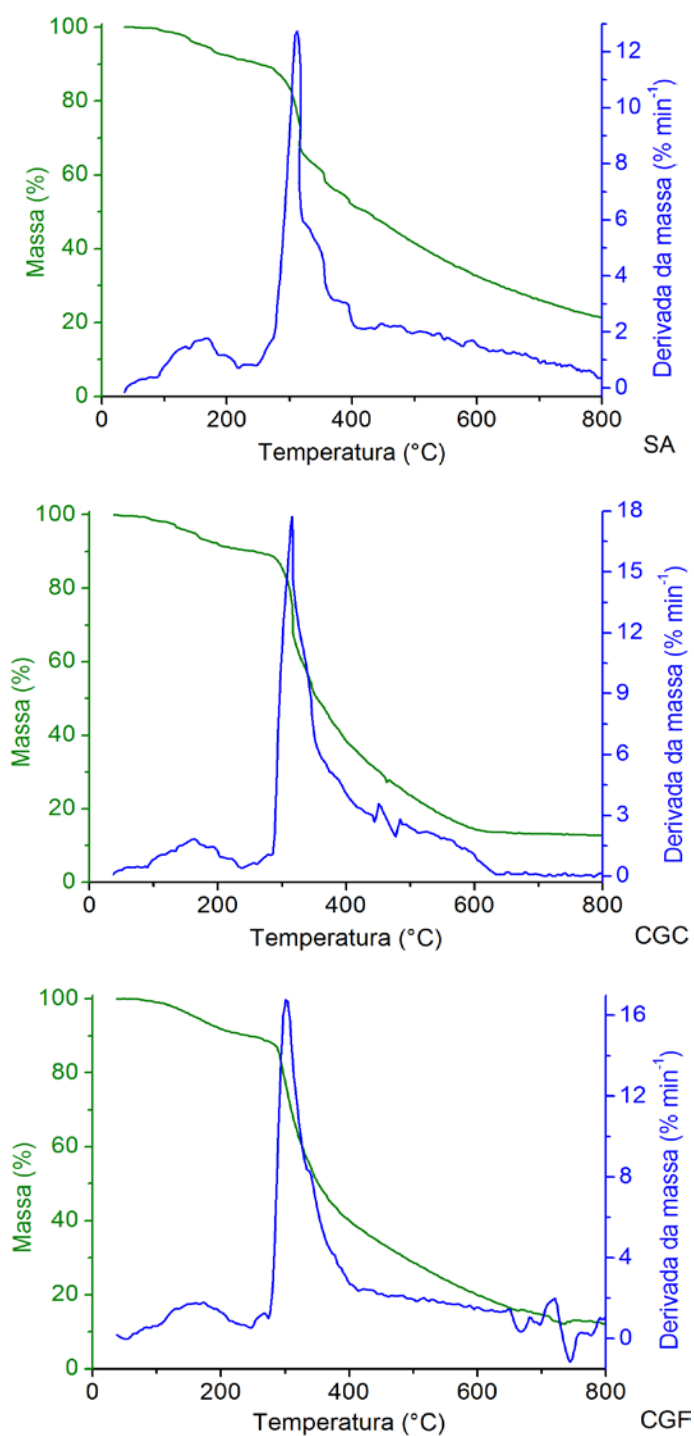


Figura 3: Curvas TG, DTG e DTA das macrófitas SA, CGC e CGF analisadas em atmosfera de ar.

b) Combustão em maior escala no forno programável

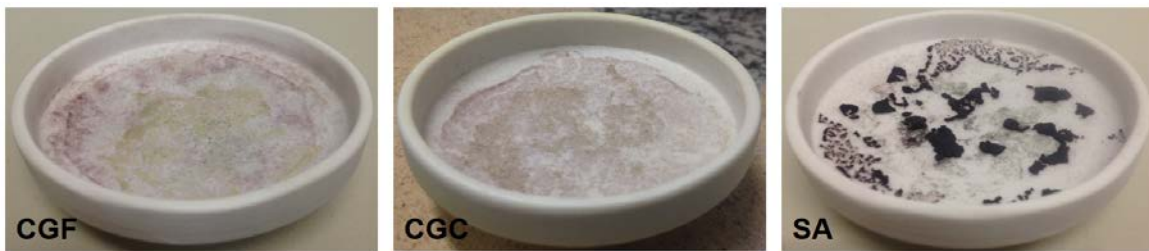
A Figura 4 apresenta as curvas TG e DTG dos processos de combustão das macrófitas SA, CGC e CGF em forno. As curvas TG foram obtidas diretamente pela medição em balança e a curva DTG foi calculada pelo software OriginLab 8.5.



**Figura 4: Curvas TG e DTG para os processos de combustão das macrófitas em maior escala no forno programável.**

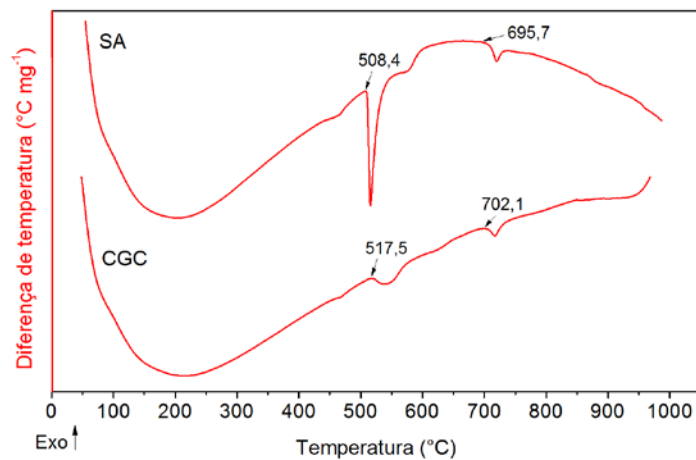
c) Determinação das temperaturas de fusão das cinzas residuais geradas nos processos de combustão

Imagens das cinzas geradas nos processos de combustão das macrófitas no forno programável são apresentadas na Figura 5.



**Figura 5: Cinzas residuais formadas pela combustão das macrófitas em forno até 800°C.**

A Figura 6 apresenta as curvas DTA e as respectivas temperaturas de fusão das cinzas de SA e CGF. A cinzas de CGC incrustaram no cadinho de modo que não foi possível sua retirada e posterior análise.



**Figura 6: Curvas DTA e temperaturas de fusão das cinzas residuais.**

## DISCUSSÕES

### a) Caracterizações

Verificou-se que quanto maior o teor de carbono fixo nas macrófitas, maior foi seu poder calorífico. Altos teores de cinzas diminuíram o poder calorífico, o que pode ser verificado para SA, a qual tem praticamente o mesmo percentual de carbono fixo que o CGC, no entanto o PCS é 0,36 MJ kg<sup>-1</sup> inferior.

As análises de FRX mostraram que os óxidos dos elementos químicos presentes em maiores percentuais nas macrófitas são: K<sub>2</sub>O, Cl, Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, CaO e SO<sub>3</sub>. A presença de sais alcalinos, KCl e NaCl, foram confirmadas por DRX. É bem estabelecido na literatura que concentrações elevadas de metais alcalinos (K e Na) e Cl na biomassa resultam no rápido acúmulo de depósitos nas superfícies de equipamentos de fornos ou caldeiras, os quais inibem a transferência de calor e reduzem a eficiência do equipamento de troca térmica (NIU et al., 2013, ELLED, DAVIDSSON & AMAND, 2010, XU et al., 2013).

As análises térmicas em atmosfera de ar mostraram que as combustões das macrófitas apresentaram comportamento bastante parecido e estão relacionadas com as seguintes transformações: (i) Perda de água livre entre 60°C e 140°C, identificada pelo pico DTG e pico DTA endotérmico; (ii) Combustão da fração orgânica entre 200°C e 600°C, identificada pelos picos DTG e picos DTA exotérmicos. Logo após a perda de água livre existem duas fases principais de significativa perda de massa, as quais terminam respectivamente em 400°C e 600°C. Nessas duas etapas, ocorre uma combustão quase completa dos compostos orgânicos iniciais (primeiro estágio) e dos materiais pirolisados formados durante a primeira etapa (segundo estágio), nos quais uma grande quantidade de energia é liberada, a qual é identificada pelos dois picos exotérmicos na curva DTA. Como pode ser visto, o pico DTA do primeiro estágio inicia-se após seu pico DTG correspondente, o que indica que a perda de massa no início dessa etapa ocorre pela liberação de voláteis e de pirólise do material orgânico

presente, ambas com características endotérmicas. O fenômeno exotérmico é observado somente quando ocorre a combustão dos gases liberados (DWECK, 2008). Nesses dois estágios principais de combustão ocorrem as decomposições da hemicelulose, celulose e lignina, formando gases que são queimados, seguida da combustão do produto sólido formado, o char. Devido aos diferentes teores de hemicelulose, celulose e lignina, as curvas DTG e DTA variaram na quantidade de picos na faixa de 200°C a 600°C; (iii) Perda de CO<sub>2</sub> devido a decomposição dos carbonatos de magnésio e cálcio entre 750°C e 950°C, identificada pelo pico DTG e pico DTA endotérmico. Segundo Vassilev, Baxter e Vassileva (2013), a decomposição do carbonato de cálcio presente na fração mineral de biomassa ocorre de forma intensa, o que pode ser visualizado pelos picos DTG e picos DTA endotérmicos das análises realizadas.

No tratamento térmico das macrófitas por combustão, observou-se por análise térmica que a decomposição dos carbonatos ocorre em temperaturas acima de 700°C, liberando o carbono, estocado pela planta na forma mineral, como CO<sub>2</sub> gasoso. A combustão até 600°C irá maximizar o potencial das macrófitas em gerar energia térmica uma vez que, de acordo com as curvas DTA em ar apresentadas na Figura 3, o seu caráter exotérmico já terá finalizado e não será computado o pico endotérmico de decomposição dos carbonatos, o qual retirará energia do sistema. No caso da queima dessas macrófitas até 600°C, as cinzas geradas como resíduo irão atuar como um sumidouro de carbono, tornando o balanço negativo, ou seja, parte do carbono assimilado por fotossíntese não retornará para atmosfera e ficará na forma sólida nas cinzas, constituindo, caso seja disposto em aterro sanitário ou no solo, um sedimento de carbonatos de Ca e Mg.

#### b) Combustão em maior escala no forno programável

No forno foram utilizadas 2,5 g de cada macrófita, um valor de massa bem superior aos 5-10 mg das análises realizadas no aparelho de análise térmica, por essa razão as curvas TG e DTG apresentadas na Figura 4 deslocaram-se para direita e os fenômenos térmicos aconteceram em maiores temperaturas. De modo geral pode-se verificar que o comportamento das curvas TG e DTG para as macrófitas foi bastante parecido. Em todas as macrófitas verificou-se que a etapa de perda de água livre e a primeira etapa da combustão (queima dos voláteis) apresentaram picos DTG bastante evidentes, já a segunda etapa de combustão (queima da fração sólida) apresentou pico bem menos evidente. A perda de CO<sub>2</sub> devido a decomposição de carbonatos não ocorreu para nenhuma macrófita e as cinzas formadas nos processos de combustão apresentaram características distintas formando sólidos rígidos e placas sólidas finas que grudaram na superfície dos cadinhos, confirmando a ocorrência de processos de fusão.

#### c) Determinação das temperaturas de fusão das cinzas residuais geradas nos processos de combustão

Na determinação das temperaturas de fusão das cinzas foram utilizadas as curvas DTA geradas em suas análises térmicas das cinzas e levou-se em consideração que elas, por constituírem sistemas multicomponentes, não possuem temperaturas de fusão específicas como aquelas para sistemas puros ou simples, por exemplo, o NaCl e KCl puros fundem respectivamente em 801°C e 770°C. Assim sendo, essas cinzas podem possuir duas ou mais temperaturas de fusão características, as quais ocorrem em amplas faixas de temperatura (VASSILEV et al., 2013, VASSILEV, BAXTER & VASSILEVA, 2013).

Segundo estudos realizados por Vassilev, Baxter & Vassileva (2013) e Piotrowska et al., (2010), as cinzas resultantes de processos de combustão da biomassa, as quais são compostas majoritariamente por K, Cl, Na e S, possuem ponto de fusão de 515°C. Conforme a Figura 6, todas as cinzas apresentaram temperaturas de fusão iniciais próximas ao valor teórico de 515°C, e isso ocorreu devido aos seus elevados teores de metais alcalinos, cloro e enxofre. A macrófita SA sofreu fusão nas temperaturas de 508,4°C e 695,7°C, já a macrófita CGF sofreu fusão nas temperaturas de 517,5°C e 702,1°C.

## CONCLUSÕES

As macrófitas, de forma geral, apresentaram potencial energético que pode ser aproveitado, possuindo PCS na faixa de 16 MJ kg<sup>-1</sup>, valores os quais variam negativamente conforme o aumento do teor de cinzas de cada uma. Por análise térmica em atmosfera de ar, verificou-se que as macrófitas apresentaram perdas de massa referentes a: água livre, liberação de voláteis com produção de fração sólida pesada, queima da fração sólida pesada e liberação de CO<sub>2</sub> pela decomposição de carbonatos. As cinzas residuais formaram sólidos rígidos e



placas sólidas finas que grudaram na superfície dos cadinhos, indicando a ocorrência de fusão, a qual aconteceu devido aos elevados teores de  $K_2O$ ,  $Cl$ ,  $Na_2O$  e  $SO_3$  nas macrófitas, componentes os quais diminuíram o ponto de fusão das cinzas.

Como as macrófitas são sistemas multicomponentes, suas cinzas possuem temperaturas de fusão que ocorrem em ampla faixa de temperatura. Assim sendo, todas as cinzas apresentaram temperaturas iniciais de fusão próximas ao valor teórico de  $515^\circ C$ , além de outra fusão em torno de  $700^\circ C$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GENOVESE, A. L., UDAETA, M. E. M., GALVAO, L. C. R. Aspectos energéticos da biomassa como recurso no Brasil e no mundo. Encontro de Energia no Meio Rural, an. 6. Campinas, 2006.
2. PREUSSLER, K. H. Avaliação de um sistema de wetlands no tratamento de lixiviado de aterro, 2014. Tese – Programa de Engenharia Civil/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
3. POÇAS, C. D. Utilização da tecnologia de wetlands para tratamento terciário: controle de nutrientes. 2015. Dissertação – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
4. NIU, Y., DU, W., TAN, H., XU, W., LIU, Y., XIONG, Y., HUI, S. Further study on biomass ash characteristics at elevated ashing temperatures: The evolution of K, Cl, S and the ash fusion characteristics. *Bioresource Technology*, v. 129, p. 642-645, 2013.
5. ELLED, A. L., DAVIDSSON, K. O., AMAND, L. E. Sewage sludge as a deposit inhibitor when co-fired with high potassium fuels. *Biomass and Bioenergy*, v. 34, n. 11, p. 1546-1554, 2010.
6. XU, W., NIU, Y., TAN, H., WANG, D., DU, W., HUI, S. A New Agro/Forestry Residues Co-Firing Model in a Large Pulverized Coal Furnace: Technical and Economic Assessments. *Energies*, v. 6, n. 9, p. 4377-4393, 2013.
7. DWECK, J. Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 92, n. 1, p. 129-135, 2008.
8. VASSILEV, S., BAXTER, D., VASSILEVA, C.G. An overview of the behavior of biomass during combustion: Part I. Phase mineral transformation of organic and inorganic matter. *Fuel*, v. 112, p. 391-449, 2013.
9. VASSILEV, S., BAXTER, D., ANDERSEN, L., VASSILEVA, C. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, v. 105, p. 40-76, 2013.
10. PIOTROWSKA, P., ZEVENHOVEN, M., DAVIDSSON, K., HUPA, M., AMAND, L., BARISIC, V. Fate of alkali metals and phosphorus of rapeseed cake in Circulating Fluidized Bed Boiler. Part 1. Combustion with wood. *Energy Fuel*, v. 24, p. 333-45, 2010.