



Estela Alexandra

Domingos Vicente

Medidas para Mitigar as Emissões da Combustão

Doméstica de Biomassa



**Estela Alexandra
Domingos Vicente**

**Medidas para Mitigar as Emissões da Combustão
Doméstica de Biomassa**

Tese 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 da Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e da Doutora Célia dos Anjos Alves, Investigadora Auxiliar no Centro de Estudos do Ambiente e do Mar da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto “Testing and development of air quality mitigation measures in Southern Europe (AIRUSE)” (LIFE 11/ENV/ES/000584), financiado pelo Programa Life+ da Comissão Europeia.

Dedico este trabalho aos meus pais e irmã pelo incansável apoio

o júri

Presidente

Professora Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda
Professora Catedrática do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Vogais

Professora Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes
Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Orientadora)

Professor Doutor Roberto Fraile
Professor Titular da Universidade de Málaga

agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço à Prof. Doutora Teresa Nunes e Doutora Célia Alves pela orientação científica, disponibilidade, partilha de conhecimentos e motivação sem os quais a realização deste trabalho não seria possível.

Deixo também uma palavra de agradecimento ao Prof. Doutor Luís Tarelho pela disponibilidade e ajuda ao nível da execução experimental.

Não poderia deixar de dirigir um especial agradecimento ao Márcio Duarte e à Ana Calvo pela partilha de conhecimentos, pelo apoio, disponibilidade e auxílio prestado e ainda pelo otimismo, amizade e boa disposição.

Agradeço à Sónia Rocha por resolver todas as “pequenas questões” que foram surgindo durante a realização deste trabalho e pela amizade. Agradeço também à Elisabete Teixeira pela ajuda prestada e pelas palavras de incentivo.

Aos meus amigos Diogo, João e Miguel, que me acompanharam ao longo do percurso académico, um grande obrigado por todo o apoio nos momentos menos bons e por estarem sempre comigo. Agradeço ainda à Mariana, que apesar da distância, esteve sempre presente.

Agradeço às pessoas mais importantes da minha vida, os meus pais e a minha irmã, por estarem ao meu lado em todos os momentos, pelo apoio incondicional, pela confiança que depositaram em mim e pela paciência e carinho nesta etapa da minha vida.

Um agradecimento muito especial ao Ricardo, por todo o apoio, carinho e compreensão ao longo destes anos e também pelo encorajamento que sempre me incutiu e por acreditar em mim.

Por fim, ao agradeço ao projeto da Fundação para a Ciência e Tecnologia “*Testing and development of air quality mitigation measures in Southern Europe (AIRUSE)*” (LIFE 11/ENV/ES/000584) que promoveu e financiou o desenvolvimento deste estudo.

palavras-chave

Biomassa, Combustão doméstica, Condições operatórias, Distribuição por tamanhos, Gases de exaustão, PM₁₀, OC, EC.

Resumo

Estima-se que em Portugal sejam anualmente queimadas 2 Mton de biomassa lenhosa a nível residencial, o que contribui para emissões de PM₁₀ que representam 30 % do total emitido pelos diversos setores de atividade. As partículas atmosféricas resultantes da combustão doméstica têm efeitos prejudiciais na saúde pública e causam perturbações na química da atmosfera e no clima. Atendendo às repercussões das emissões e à necessidade de cumprimento das normas legais, é necessário quantificar e caracterizar as emissões provenientes deste setor e avaliar medidas mitigadoras ajustadas aos equipamentos e espécies lenhosas representativos da realidade nacional.

Este trabalho tem por base ensaios efetuados com um recuperador de calor e dois tipos de biomassa (pinheiro e faia) em que foram avaliadas as seguintes variáveis: técnica de ignição, carga de biomassa e grau de clivagem.

Os fatores de emissão (FE) de CO₂ foram similares entre os ensaios realizados. Os FE mais elevados de CO e hidrocarbonetos totais para o pinheiro e a faia foram registados para carga elevada e reduzida, respetivamente. A análise da evolução destes compostos ao longo de um ciclo de combustão permitiu verificar que a etapa inicial de combustão constitui uma fase crítica.

Os maiores FE de PM₁₀ registaram-se com carga reduzida para ambas as madeiras. Verificou-se que a técnica de ignição pelo topo pode reduzir o FE para menos de metade comparativamente com a técnica tradicional. A análise quantitativa do material carbonáceo permitiu aferir que a massa de partículas emitida foi composta maioritariamente por OC e o segundo maior componente foi o EC. A fração de OC na massa das PM₁₀ foi superior na operação com carga elevada e reduzida para o pinheiro e faia, respetivamente. A técnica de ignição pelo topo gerou quantidades substanciais de EC na massa das PM₁₀.

Relativamente ao n° de partículas, os maiores FE e menores diâmetros geométricos médios (d_g) observaram-se para a carga reduzida. Para a condição de operação com carga elevada sem clivagem, foram registados os d_g mais elevados para ambas as madeiras. A distribuição cumulativa por tamanhos das partículas permitiu concluir que as partículas finas submicrométricas são dominantes. Independentemente da condição testada ou combustível, 99% das concentrações numéricas englobam partículas inferiores a 400 nm.

Keywords

Biomass, Residential combustion, Operational conditions, Size distributions, Exhaustion gas, PM₁₀, OC, EC

Abstract

In Portugal, it is estimated that 2 Mton of wood are annually burned in residential wood combustion, which contributes to particulate emissions representing around 30% of the total PM₁₀ emitted by the diverse sectors of activity. The airborne particles arising from residential combustion have harmful effects on public health and cause disturbances in atmospheric chemistry and climate. Taking into account the impact of these emissions and the need for compliance with legal norms, a rigorous quantification and characterization of emissions from this sector is necessary. Moreover, an evaluation of suitable mitigation measures to be applied to old and modern wood-burning appliances representing the national context is needed.

This work is based on experiments carried out with a woodstove and two types of biomass (pine and beech) in which the following variables were evaluated: ignition technique, biomass load and degree of cleavage.

The CO₂ emission factors (EF) were similar for the different tests. The highest CO and total hydrocarbon EF were observed, respectively, for pine and beech, for high and low load. The analysis of these compounds over a combustion cycle has shown that the initial stage of combustion is critical.

The highest PM₁₀ EF was recorded for the operation with the low load for both woods. It was found that the top ignition can decrease the PM₁₀ EF to less than half when compared with the traditional technique. Quantitative analysis of the carbonaceous material showed that the mass of particles emitted was mainly composed of OC, while EC represented a minor fraction. The OC content of PM₁₀ was higher when loading a lower amount of wood, in the case of beech, or when increasing loads, in the case of pine. The top ignition contributed to substantial mass fractions of EC in PM₁₀.

Regarding particle number distributions, it was found that the highest and lowest geometric mean diameters (dg) were recorded with low loads. The highest dg, for both woods, were observed with the high load of non-split wood. The cumulative size distributions allowed concluding that emissions from all tests were dominated by submicron fine particles. In general, regardless of biofuel or condition tested, 99% of the number concentrations encompass particles below 400 nm.

Índice

Preâmbulo	1
1. Introdução.....	5
1.1. O Aerossol Atmosférico	5
1.1.1. Aerossol Carbonáceo.....	6
1.1.1.1. Carbono Elementar	7
1.1.1.2. Carbono Orgânico.....	8
1.1.1.3. Impactes dos Aerossóis.....	9
1.2. Combustão de Biomassa	11
1.2.1. Biomassa.....	13
1.2.1.1. Tipologias de Biomassa	14
1.2.1.2. Composição estrutural da biomassa.....	15
1.2.1.3. Propriedades físicas e químicas da biomassa.....	16
1.2.1.3.1. Propriedades Físicas.....	16
1.2.1.3.2. Propriedades Químicas.....	18
1.2.1.4. Biomassa Lenhosa em Portugal	20
1.2.2. Equipamentos de Combustão	21
1.2.2.1. Lareiras	22
1.2.2.2. Recuperadores de calor/fogões	22
1.2.2.3. Fogões a pellets.....	24
1.2.2.4. Caldeiras	25
1.2.3. Emissões da combustão de biomassa	26
1.2.3.1. Emissões de Combustão Completa	27
1.2.3.2. Emissões de Combustão Incompleta.....	29
1.2.4. Fatores de Emissão de Material Particulado	30
2. Medidas de Mitigação das Emissões da Combustão de Biomassa.....	37
2.1. Medidas Primárias	37
2.1.1. Fornecimento de ar de combustão.....	37
2.1.2. Mistura do ar de combustão e gases de exaustão	38
2.1.3. Temperatura de combustão	39
2.1.4. Conversores catalíticos.....	39
2.2. Medidas Secundárias	40
2.2.1. Ciclones e Multiciclones	41
2.2.2. Precipitadores Eletrostáticos	42
2.2.3. Filtros de Mangas	43
2.2.4. Lavadores	43
2.3. Medidas de Incentivo Público	43

2.4.	Boas Práticas.....	45
3.	Objetivos	49
4.	Metodologia.....	51
4.1.	Infraestrutura de combustão e caracterização de emissões	51
4.1.1.	Equipamento de Combustão.....	51
4.1.2.	Túneis de Diluição.....	53
4.1.3.	Composição dos Gases de Combustão	54
4.1.4.	Amostragem de Partículas.....	55
4.2.	Biomassa Seleccionada.....	59
4.3.	Descrição dos Ensaios Experimentais	60
4.4.	Métodos Analíticos	62
4.4.1.	Análise Gravimétrica.....	62
4.4.2.	Determinação de Carbono	63
4.4.3.	Espectro de Tamanhos das Partículas.....	65
4.5.	Métodos de Cálculo	68
4.5.1.	Consumo de Biomassa	68
4.5.2.	Fatores de Emissão de PM ₁₀ e Compostos de Carbono.....	68
4.5.3.	Fatores de Emissão dos Gases de Exaustão.....	71
4.5.4.	Distribuição das Partículas por Tamanhos	73
5.	Resultados e Discussão.....	79
5.1.	Condições Operatórias e Gases de Exaustão	79
5.2.	Fatores de emissão de CO ₂ , CO e HC.....	86
5.3.	Fatores de emissão de PM ₁₀	90
5.4.	Fração mássica de OC e EC.....	95
5.5.	Concentração numérica de partículas	100
5.6.	Fatores de emissão do número de partículas.....	104
5.7.	Distribuição por tamanhos do aerossol	107
6.	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	115
7.	Referências	119
	Anexo I – Calibração do sistema termo-óptico	127
	Anexo II- Representação esquemática do sistema de amostragem	128
	Anexo III- Evolução das condições operatórias e das concentrações dos gases de exaustão	129
	Anexo IV- Intervalos de tamanhos medidos com a PCASP e índice de refração	137
	Anexo V- Curvas de evolução cumulativa dos diâmetros das partículas.....	139

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Classificações de tipologias de biomassa baseadas nas suas propriedades ou origem. .	15
Tabela 1.2. Conteúdo em lenhina, celulose e hemicelulose para diferentes tipos de biomassa (%m/m) (adaptado de McKendry, 2002).....	16
Tabela 1.3. Teores em voláteis e carbono fixo, de diferentes tipos de biomassa (adaptado de McKendry, 2002).	17
Tabela 1.4. Características da biomassa (adaptado de Obernberger <i>et al.</i> , 2006).	19
Tabela 1.5. Comparação de propriedades dos combustíveis de biomassa e carvão (adaptado de Demirbas, 2004; Saidur <i>et al.</i> , 2011).....	20
Tabela 1.6. Ocupação de algumas espécies arbóreas em Portugal (ICNF, 2013).	20
Tabela 1.7. Fatores de emissão obtidos na queima de espécies arbóreas americanas em fogão catalítico e não catalítico (adaptado de Fine <i>et al.</i> , 2004).	31
Tabela 1.8. Fatores de emissão obtidos na queima de espécies arbóreas utilizando lareiras.	32
Tabela 1.9. Fatores de emissão obtidos na queima de espécies arbóreas portuguesas utilizando diferentes equipamentos de combustão.	33
Tabela 1.10. Fração mássica de OC e EC obtidos na queima de diferentes espécies arbóreas utilizando diferentes equipamentos de combustão.	34
Tabela 4.1. Características da biomassa utilizada nos ensaios de combustão.	60
Tabela 4.2. Descrição dos ensaios de combustão realizados com arranque a quente.	60
Tabela 4.3. Ensaios de combustão realizados para testar a técnica de ignição (arranque a frio).	61
Tabela 4.4. Intervalos de tamanhos de partículas (diâmetro) medidos com a PCASP-X, compreendidos entre 0,10 e 10 μm (para um índice de refração de esferas de látex 1,58-0i).....	67
Tabela 4.5. Densidade e índice de refração real e imaginário de OC e EC (adaptado de Levin <i>et al.</i> (2010)).	74
Tabela 5.1. Rácios OC/EC obtidos na combustão de Pinheiro e Faia para as diferentes condições operatórias.	99
Tabela 5.2. Concentração numérica de partículas emitidas para combustão de Pinheiro e Faia em função da carga utilizada e etapa de combustão.	103
Tabela 5.3. Concentração numérica de partículas emitidas para combustão de Pinheiro e Faia em função da técnica de ignição utilizada e etapa de combustão.	103
Tabela 5.4. Diâmetro geométrico médio (d_g) e desvio padrão geométrico (σ_g) das distribuições do número de partículas para as diferentes cargas testadas e madeiras.	108
Tabela 5.5. Diâmetro geométrico médio (d_g) e desvio padrão geométrico (σ_g) das distribuições do número de partículas para ambas as técnicas de ignição testadas e madeiras.	108
Tabela AIV.1. Intervalo de diâmetros e valor médio de cada um dos canais da sonda PCASP quando se efetua a calibração com esferas de látex e após estimar o índice de refração do aerossol gerado na combustão de faia em condições de operação com carga média.....	137
Tabela AIV.2. Intervalo de diâmetros e valor médio de cada um dos canais da sonda PCASP quando se efetua a calibração com esferas de látex e após estimar o índice de refração do aerossol gerado na combustão de pinheiro em condições de operação com carga média.	138

Lista de Figuras

Figura 1.1. Perda de massa durante a combustão de biomassa em função do tempo (adaptado de Loo e Koppejan, 2008)	12
Figura 1.2. Consumo de energia primária em Portugal, em 2009 (a) (adaptado de IEA, 2011) e em 2011 (b) (adaptado de IEA, 2013).....	14
Figura 1.3. Distribuição da floresta Portuguesa (%) (adaptado de ICNF, 2013).....	21
Figura 1.4. Fogão de combustão avançada (a) e Fogão de armazenamento de calor (b) (CMHC, 2008)	24
Figura 1.5. Caldeira “over-fire” (a) e caldeira “under-fire” (b) (Loo e Koppejan, 2008)	26
Figura 4.1. Instalação experimental: (a) Conduta de entrada do ar de combustão, (b) Conduta de exaustão com isolamento térmico, (c) Túnel de diluição, (d) Sensor de fluxo mássico, (e) Grelha de combustão.....	52
Figura 4.2. Túnel de diluição (a) Conduta do túnel, (b) Seção de saída (1) e entrada (2) do efluente no túnel de diluição.	53
Figura 4.3. Túnel de diluição para amostragem da PCASP-X.	54
Figura 4.4. Sistema de amostragem e análise dos gases de exaustão e respetivo sistema de aquisição de dados.....	55
Figura 4.5. Sistema de amostragem de PM ₁₀ : 1) Sonda de amostragem de material particulado, 2) Ponto de diluição do efluente amostrado com ar comprimido.	56
Figura 4.6. Impactor em cascata (TCR Tecora).	57
Figura 4.7. Filtros amostrados com o impactor em cascata ilustrativos dos três tamanhos de corte: partículas de tamanho superior a 10 µm (a), partículas com tamanho entre 2,5 a 10 µm (b), e partículas de tamanho inferior a 2,5 µm (c).	57
Figura 4.8. Sistema de diluição do efluente amostrado no primeiro túnel de diluição: (A) corresponde ao sistema venturi, (1) e (2) correspondem a pontos de injeção de ar comprimido.	58
Figura 4.9. Sistema de amostragem de partículas (a) e de aquisição de dados (b) para determinação da distribuição por tamanhos do aerossol gerado na combustão.....	58
Figura 4.10. Espécies arbóreas utilizadas nos ensaios de combustão (a) <i>Pinus pinaster</i> , (b) <i>Fagus sylvatica</i>	59
Figura 4.11. Ilustração da introdução de uma carga de combustível no leito incandescente de carbonizado.	61
Figura 4.12. Ilustração da técnica utilizada para a realização dos ensaios de teste da técnica de ignição pelo topo.....	62
Figura 4.13. Representação esquemática do sistema termo-ótico para determinação de OC e EC (Cerqueira <i>et al.</i> , 2004).....	63
Figura 4.14. Termograma representativo do protocolo de temperatura (Fonte: Martins, 2012)	64
Figura 4.15. Detalhe do forno de quartzo utilizado no sistema termo-ótico (Fonte: Afonso <i>et al.</i> , 1998 adaptado de Castro, 1997)	65
Figura 4.16. Ajuste dos dados experimentais através da aplicação de um polinómio de 6º grau.....	68
Figura 5.1. Evolução da massa de combustível na grelha e entrada de ar de combustão durante a queima de um lote de pinheiro com carga elevada.....	80

Figura 5.2. Evolução da massa de combustível na grelha e entrada de ar de combustão durante a queima de um lote de pinheiro com carga reduzida.	81
Figura 5.3. Evolução das concentrações de CO e HCT durante a queima de um lote de pinheiro com carga média.	83
Figura 5.4. Evolução das concentrações de O ₂ e CO ₂ durante a combustão de um lote de pinheiro com carga média.	84
Figura 5.5. Evolução das concentrações de CO, O ₂ e CO ₂ durante a queima de um lote de pinheiro com (a) carga reduzida e (b) carga elevada.	85
Figura 5.6. Evolução da temperatura na câmara de combustão e saída da chaminé durante a queima em condições de carga média para (a) pinheiro e (b) faia.	86
Figura 5.7. Fatores de emissão de CO ₂ (g.kg ⁻¹ de biomassa, bs) da combustão de faia e pinheiro em função da condição operatória.	87
Figura 5.8. Fatores de emissão de CO (g.kg ⁻¹ de biomassa, bs) da combustão de faia e pinheiro em função da condição operatória.	88
Figura 5.9. Fatores de emissão de HCT (expressos como CH ₄) (g.kg ⁻¹ de biomassa, btq) da combustão de faia e pinheiro em função da condição operatória.	88
Figura 5.10. Fatores de emissão de PM ₁₀ (g.kg ⁻¹ de biomassa, bs) resultantes da queima de Pinheiro em função da condição operatória.	91
Figura 5.11. Fatores de emissão de PM ₁₀ (g.kg ⁻¹ de biomassa, bs) resultantes da queima de Faia em função da condição operatória.	92
Figura 5.12. Fração mássica (%) de matéria carbonosa (carbono orgânico + carbono elementar) nas amostras de PM ₁₀ resultantes da queima de pinheiro em função da condição operatória.	97
Figura 5.13. Fração mássica (%) de matéria carbonosa (carbono orgânico + carbono elementar) nas amostras de PM ₁₀ resultantes da queima de Faia em função da condição operatória.	97
Figura 5.14. Evolução da concentração numérica de partículas durante as fases do processo de combustão (técnica de ignição pela base, queima de pinheiro).	100
Figura 5.15. Evolução da concentração numérica de partículas e temperatura em função do tempo de ensaio (técnica de ignição pela base, pinheiro).	104
Figura 5.16. Fatores de emissão globais (Nº partículas.kg ⁻¹ biomassa) resultantes da queima de Pinheiro e Faia em função da condição operatória.	105
Figura 5.17. Evolução das distribuições por tamanho do número de partículas durante a combustão de pinheiro utilizando a carga média.	110
Figura 5.18. Evolução das distribuições por tamanho do número de partículas durante a combustão de faia utilizando a carga média.	110
Figura 5.19. Curva de distribuição cumulativa por tamanho do número de partículas para queima de pinheiro em condições de carga média.	111
Figura 5.20. Curva de distribuição cumulativa global por tamanho do número de partículas para a queima de pinheiro em condições de carga média, reduzida e elevada SC.	112
Figura 5.21. Curva de distribuição cumulativa global por tamanho do número de partículas para a queima de pinheiro utilizando a técnica de ignição pelo topo e pela base.	112
Figura 5.22. Curva de distribuição cumulativa por tamanho do número de partículas para a combustão de faia em condições de carga média.	113
Figura 5.23. Curvas da distribuição cumulativa global por tamanho do número de partículas, para a combustão de faia e pinheiro, em condições de carga média.	114

Figura AI.1. Correlação entre as concentrações dos padrões e as concentrações medidas no analisador.	127
Figura AII.1. Representação esquemática da instalação experimental.	128
Figura AIII.1. Evolução das variáveis operacionais e das concentrações de O ₂ , CO, CO ₂ e HCT, durante a combustão de um lote de madeira de faia e pinheiro em condições de carga reduzida..	130
Figura AIII.2. Evolução das variáveis operacionais e das concentrações de O ₂ , CO, CO ₂ e HCT, durante a combustão de um lote de madeira de faia e pinheiro em condições de carga média.....	131
Figura AIII.3. Evolução das variáveis operacionais e das concentrações de O ₂ , CO, CO ₂ e HCT, durante a combustão de um lote de madeira de faia e pinheiro em condições de carga elevada. ..	132
Figura AIII.4. Evolução das variáveis operacionais e das concentrações de O ₂ , CO, CO ₂ e HCT, durante a combustão de um lote de madeira de faia e pinheiro em condições de carga elevada SC.	134
Figura AIII.5. Evolução das variáveis operacionais e das concentrações de O ₂ , CO, CO ₂ e HCT, durante a combustão de um lote de madeira de faia e pinheiro utilizando a técnica de ignição pela base.....	135
Figura AIII.6. Evolução das variáveis operacionais e das concentrações de O ₂ , CO, CO ₂ e HCT, durante a combustão de um lote de madeira de faia e pinheiro utilizando a técnica de ignição pelo topo.....	136
Figura AV.1. Curva de distribuição cumulativa por tamanho do número de partículas para a combustão de pinheiro em condições de carga reduzida.....	139
Figura AV.2. Curva de distribuição cumulativa por tamanho do número de partículas para a combustão de pinheiro em condições de carga elevada SC.	139
Figura AV.3. Curva de de distribuição cumulativa por tamanho do número de partículas para a combustão de pinheiro utilizando a técnica de ignição pela base.	140
Figura AV.4. Curva de distribuição cumulativa por tamanho do número de partículas para a combustão de pinheiro utilizando a técnica de ignição pelo topo.	140

Lista de Abreviaturas

AOP	Aerossol orgânico primário
AOS	Aerossol orgânico secundário
BC	Carbono negro (<i>Black carbon</i>)
bs	Base seca
bssc	Base seca sem cinzas
btq	Base tal e qual
CAFE	Programa <i>Clean Air For Europe</i>
CC	Carbono Carbonatado
CMD	<i>Count Median Diameter</i>
COV	Compostos orgânicos voláteis
COVNM	Compostos orgânicos voláteis não metano
d_g	Diâmetro geométrico médio
EC	Carbono elementar (<i>Elemental carbon</i>)
EUA	Estados Unidos da América
FE	Fatores de emissão
GEE	Gás efeito de estufa
GSD	<i>Geometric Standard Deviation</i>
HAP	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
HC	Hidrocarbonetos
HCT	Hidrocarbonetos totais
MOP	Matéria orgânica particulada
NCN	Núcleos de condensação de nuvens
OC	Carbono orgânico (<i>Organic carbon</i>)
PCASP	<i>Passive Cavity Aerosol Spectrometer Probe</i>
PCDDs	dibenzo- <i>p</i> -dioxinas
PCDFs	dibenzofuranos policlorados
PM	Material particulado
PM_{tot}	Matéria particulada total
PTS	Partículas totais em suspensão
TC	Carbono total (<i>Total carbon</i>)
σ_g	Desvio padrão geométrico
apud	citado por, segundo
e.g.	por exemplo (do latim <i>exempli gratia</i>)
et al	e outros (do latim <i>et aliae</i> ou <i>et alii</i>)
etc.	e outras coisas mais (do latim <i>et caetera</i>)
i.e.	isto é (do latim <i>id est</i>)

Lista de Símbolos Químicos

Al	Alumínio
As	Arsênio
C	Carbono
Ca	Cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
Cd	Cádmio
CH ₄	Metano
Cl	Cloro
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
Cr	Crômio
Cu	Cobre
F	Flúor
Fe	Ferro
H	Hidrogénio
HCl	Ácido clorídrico
HCN	Cianeto de hidrogénio
HF	Fluoreto de hidrogénio
Hg	Merúrio
HNCO	Isocianato de hidrogénio
H ₂	Hidrogénio
H ₂ O	Água
H ₂ S	Ácido sulfídrico
K	Potássio
KCl	Cloreto de potássio
K ₂ SO ₄	Sulfato de potássio
Mg	Magnésio
MgCO ₃	Carbonato de magnésio
Mn	Manganês
N	Azoto
Na	Sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NH ₃	Amónia
Ni	Níquel
NO	Óxido nítrico
NO _x	Óxidos de azoto

NO ₂	Dióxido de azoto
N ₂	Azoto
N ₂ O	Óxido nitroso
O	Oxigénio
O ₂	Oxigénio
P	Fósforo
Pb	Chumbo
S	Enxofre
Si	Silício
SO _x	Óxidos de enxofre
SO ₂	Dióxido de enxofre
SO ₃	Óxido sulfúrico
Ti	Titânio
V	Vanádio
Zn	Zinco

Preâmbulo

A poluição atmosférica passou a integrar os problemas para a saúde pública de forma incontestável na década de 70, quando se estabeleceu a relação entre as doenças cardiopulmonares e as concentrações elevadas de material particulado (PM). O estabelecimento desta relação foi possível devido aos episódios bem documentados de aumento da morbidade e mortalidade causados por eventos extremos de poluição atmosférica. No entanto, permaneceu a discórdia relativamente aos níveis de exposição e tipo de PM com efeito na saúde humana (Pope e Dockery, 2006)

A degradação do ambiente atmosférico, induzida pelo desenvolvimento industrial e económico, tornou-se mais evidente no século XX, quando a atmosfera, elemento recetor da grande quantidade de poluentes emitidos (antropogénicos e naturais), se converteu num elemento claramente afetado (Calvo, 2009). A crença de que a poluição do recurso ar era um fenómeno característico dos grandes centros urbanos e regiões industrializadas foi abandonada, tornando-se claro que a poluição atmosférica é um problema ambiental transfronteiriço e com efeitos múltiplos que prejudicam a saúde humana e o ambiente.

O crescente interesse em melhorar a qualidade do ar, quer pelo público em geral quer pelos governos individuais, levou ao desenvolvimento da tarefa complexa que é a investigação em poluição atmosférica (Calvo *et al.*, 2013) e à implementação de instrumentos auxiliares na mitigação das concentrações dos poluentes atmosféricos tendo como objetivo a melhoria da qualidade do ar. Assim, com o intuito de proteger a saúde pública, os governos e as organizações internacionais têm estabelecido padrões de qualidade do ar ambiente em relação aos vários poluentes atmosféricos. Neste contexto foi implementada a diretiva de avaliação e gestão de qualidade do ar ambiente na Europa (Diretiva nº 2008/50/CE) inserida no programa CAFE (*Clean Air For Europe*). Um dos objetivos da diretiva é a implementação de planos e programas de qualidade do ar, através da proposta de medidas que permitam a redução da concentração dos poluentes atmosféricos de forma a cumprir os requisitos legais, quando se verifique que as concentrações dos poluentes ultrapassaram os limites permitidos. A diretiva salienta que, de forma a proteger a saúde humana e o ambiente na sua globalidade, é de extrema importância combater as emissões de poluentes na origem e identificar e implementar as medidas mais eficazes de redução de emissões a nível local, nacional e comunitário.

As emissões de partículas têm sido identificadas como um problema crítico de poluição atmosférica devido aos efeitos na saúde humana associados a concentrações elevadas. Os efeitos prejudiciais das partículas na saúde humana são influenciados pelas propriedades físicas e químicas incluindo o tamanho, área superficial, composição química, solubilidade e estrutura (Lamberg *et al.*, 2011). Dos diferentes efeitos sobre a saúde destacam-se a morbidade e mortalidade cardiovasculares (McCracken *et al.*, 2012) e cardiorrespiratórias (Nevalainen e Pekkanen, 1998). O mecanismo

envolve a penetração dos constituintes das partículas através dos pulmões até à circulação sanguínea, através da qual chegam a órgãos como o coração, onde se depositam e acumulam no tecido cardíaco, podendo provocar arritmia cardíaca e morte (Neas, 2000).

As emissões de partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 μm (PM_{10}) são atualmente um tópico preocupante na União Europeia, isto porque, o valor limite fixado para as concentrações de PM_{10} , de 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, a não exceder mais de 35 vezes no ano civil, é frequentemente ultrapassado na maioria das regiões urbanas na Europa (Borrego *et al.*, 2010). Assim, é necessário analisar as causas na origem destas excedências.

A investigação do fenómeno da poluição atmosférica é uma tarefa que exige conhecimentos de todos os fatores e processos envolvidos nomeadamente da emissão de poluentes, do transporte, das transformações químicas e físicas e deposição dos poluentes, e dos seus efeitos. Todos estes processos devem ser considerados de diferentes perspetivas e em várias escalas, tanto espacial como temporal (Calvo *et al.*, 2013).

Atualmente, a maioria dos países desenvolvidos sofrem de uma forte dependência face aos combustíveis fósseis. Neste contexto, têm surgido políticas ambientais que encorajam a utilização de biomassa como fonte de energia renovável (*e.g.* Khan *et al.*, 2009; Saidur *et al.*, 2011). No entanto, vários estudos realizados apontam o setor da combustão doméstica de biomassa como uma fonte importante de matéria particulada no ar ambiente (*e.g.* Borrego *et al.*, 2010; Gonçalves *et al.*, 2012). A biomassa é amplamente utilizada, uma vez que apresenta inúmeras vantagens. Entre estas contam-se a sua disponibilidade, o seu custo, os benefícios para a economia local, bem como o facto de possibilitar a redução da dependência face aos combustíveis fósseis e da emissão de gases com efeito de estufa (Amorim *et al.*, 2013; McKendry, 2002; Saidur *et al.*, 2011; Williams *et al.*, 2012).

Apesar das vantagens reconhecidas, a combustão doméstica é uma grande fonte de poluição atmosférica já que contribui para a libertação de elevadas quantidades de poluentes tóxicos com efeitos prejudiciais na saúde pública (McCracken *et al.*, 2012) e capazes de perturbar a química da atmosfera e o clima (Calvo *et al.*, 2013).

Estima-se que, em Portugal, sejam anualmente queimadas 2 Mton de biomassa lenhosa na combustão residencial, o que contribui para emissões de $\text{PM}_{2,5}$ (partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 μm) que representam 30% do total emitido pelos diversos setores de atividade (Gonçalves *et al.*, 2012).

A queima de biomassa para aquecimento residencial foi identificada como uma das principais fontes de poluição atmosférica, não apenas em Portugal, mas em toda a Europa, principalmente no inverno (Gelencsér *et al.*, 2007). A dispersão e diluição das emissões de material particulado dependem das condições meteorológicas. Os problemas associados a este setor verificam-se particularmente nos períodos de inverno, não só por ser o período no qual a combustão residencial de

biomassa é mais utilizada, mas também devido às condições meteorológicas de estagnação. Nestas condições, a combustão residencial de biomassa pode resultar em níveis locais de material particulado comparáveis a zonas de elevado tráfego. As emissões deste setor são geradas a poucos metros acima do solo. Assim, as emissões não têm tempo de diluir, oxidar e reagir quimicamente antes da exposição da população (Tissari, 2008).

Embora vários estudos realcem a importância do setor da combustão doméstica de biomassa na concentração de partículas na atmosfera, são escassos os estudos que utilizam uma abordagem *bottom-up* para o cálculo das emissões deste setor, isto porque, a informação necessária para a sua aplicação (quantidade de biomassa, número de equipamentos, etc.) é inexistente (Pastorello *et al.*, 2011).

É portanto necessário proceder à quantificação e caracterização das emissões provenientes deste setor. Este estudo revela-se essencial não só na investigação e proposta de medidas de mitigação para reduzir as emissões e melhorar a qualidade do ar, mas também para a investigação dos processos atmosféricos e na aplicação de modelos no recetor para estimar a contribuição das diversas fontes para os níveis de poluição atmosférica. Neste contexto, para a obtenção de dados que se adequem à realidade da área de estudo, é crucial que as quantificações englobem as espécies de biomassa lenhosas mais representativas, tipos de equipamentos e condições de operação com vista à formação de uma base de dados nacional completa.

Esta dissertação encontra-se organizada em 6 capítulos. No capítulo introdutório, faz-se uma abordagem geral sobre os aerossóis atmosféricos, sendo apresentada uma descrição mais detalhada acerca do aerossol carbonoso, da sua origem e transformação, dos seus efeitos no ambiente e na saúde pública. No referido capítulo são também discutidos tópicos relacionados com o processo de combustão, sendo dada ênfase aos equipamentos e tipos de biomassa utilizados no setor residencial e respetivas emissões. No segundo capítulo é efetuada uma compilação de algumas medidas, primárias e secundárias, para mitigar as emissões deste setor. São também discutidas medidas de incentivo público e procedimentos vantajosos a adotar. No terceiro capítulo apresentam-se os objetivos do presente trabalho. No quarto capítulo descrevem-se a infraestrutura experimental, os detalhes experimentais e as metodologias de cálculo e análíticas utilizadas. No quinto capítulo são apresentados e discutidos, detalhadamente, os resultados da composição do gás de exaustão e do aerossol carbonoso, bem como dos respetivos fatores de emissão. No sexto e último capítulo, são expostas as conclusões gerais e sugeridas estratégias de investigação para o futuro.

1. Introdução

No presente capítulo, faz-se uma abordagem geral sobre os aerossóis atmosféricos, sendo apresentada uma descrição mais detalhada acerca do aerossol carbonoso, da sua origem e transformação, dos seus efeitos no ambiente e na saúde pública. São também discutidos tópicos relacionados com o processo de combustão, sendo dada ênfase aos equipamentos e tipos de biomassa utilizados no setor residencial e respetivas emissões.

1.1. O Aerossol Atmosférico

O aerossol atmosférico é definido como a suspensão de partículas líquidas ou sólidas num gás (Hinds, 1999; Seinfeld e Pandis, 1998) e pode apresentar vários tamanhos e origens (Alves, 2001; Alves *et al.*, 2006). As partículas em suspensão no ar podem ser de vários tipos: partículas resultantes da ressuspensão do solo, fumo resultantes das atividades industriais, processos fotoquímicos, spray marinho e nuvens atmosféricas de gotículas de água ou de gelo. Estas partículas suspensas no ar são exemplos de aerossóis.

Dependendo da sua origem, os aerossóis podem ser naturais ou antropogénicos. As principais fontes de material particulado antropogénico na atmosfera em áreas urbanas e industriais são o tráfego (emissões de escape, abrasão da superfície da estrada, travagem e desgaste de pneus, ressuspensão de partículas de estradas pavimentadas), diferentes atividades industriais (as emissões associadas aos processos de produção de energia, refinarias de petróleo, mineração), construção (escavações, movimento de solo, demolição) e as emissões de habitação (aquecimento, confeção de alimentos). Nas áreas rurais, por outro lado, as principais fontes de aerossóis são a queima de biomassa e as emissões devido a várias atividades agrícolas (Calvo *et al.*, 2013).

Os aerossóis podem ainda ser classificados em aerossóis primários e aerossóis secundários atendendo ao processo de formação que lhes deu origem. Os aerossóis primários são emitidos diretamente para a atmosfera, na forma sólida ou líquida, pelas fontes já enumeradas. Os aerossóis secundários resultam de mecanismos de nucleação e condensação de precursores gasosos (Alves, 2005; Pöschl, 2005). Entre os últimos podem distinguir-se os aerossóis de sulfato, nitrato e aerossóis orgânicos secundários (Alves, 2005, 2001).

O estudo do aerossol atmosférico é uma disciplina complexa que requer uma investigação intensiva para a sua compreensão. O interesse crescente pelo estudo do aerossol atmosférico deve-se à consciencialização da sua influência sobre o clima, sobre a saúde humana e sobre os ecossistemas (Calvo, 2009).

Os aerossóis estão incluídos entre os principais vetores da poluição e da radioatividade atmosférica (Alves, 2005) desempenhando um papel importante na propagação de organismos biológicos, materiais reprodutivos e agentes patogênicos (bactérias, pólen, esporos, vírus, etc), e podem causar ou aumentar a incidência de doenças respiratórias, cardiovasculares, infecciosas e alérgicas (Pöschl, 2005). As partículas de aerossol dispersam e absorvem a radiação solar e terrestre, estão envolvidas na formação de nuvens e precipitação, afetam a abundância e distribuição dos gases atmosféricos por reações químicas heterogêneas e outros processos multifásicos (Gelencsér, 2004; Pöschl, 2011; Seinfeld e Pandis, 1998). Participam ainda, noutros fenómenos naturais que abrangem as permutas entre o oceano e a troposfera e as eventuais modificações na camada de ozono (Alves, 2005).

1.1.1. Aerossol Carbonáceo

O aerossol carbonoso tornou-se num dos tópicos de eleição no campo das ciências atmosféricas. A importância do aerossol carbonoso, em conjunto com a sua complexidade extrema, bem como dificuldades teóricas e experimentais associadas à caracterização das suas propriedades e os efeitos atmosféricos, contribuíram para o sucesso deste tópico de investigação. Alguns aspetos da investigação deste tipo de aerossol têm sido explorados ao longo de várias décadas. No entanto, o reconhecimento da sua importância remonta apenas ao início de 1990 (Gelencsér, 2004).

O aerossol atmosférico carbonáceo constitui uma fração importante das partículas atmosféricas. Para a região central da Europa foram determinadas as frações mássicas de carbono total (TC) em amostras de PM_{2,5}. Obtiveram-se rácios de 40±20 % para áreas urbanas, 30±10 % para áreas rurais e 20±10 % para áreas alpinas. Verificou-se que a fração mássica de TC diminui entre 20 a 40 % de áreas urbanas para rurais e de áreas rurais para alpinas (Pöschl, 2005). A fração carbonosa pode representar mais de 70% da massa de PM₁ (partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 1 µm) (Calvo *et al.*, 2013).

As partículas carbonáceas são geralmente divididas em duas categorias: carbono orgânico (OC) e carbono elementar (EC) (Molnár *et al.*, 1999). Para além destas duas frações, por vezes o aerossol carbonoso apresenta também na sua constituição uma fração de materiais inorgânicos, constituída essencialmente por carbonatos (CC) (Alves, 2001; Sanchez de la Campa *et al.*, 2009). O carbono presente como carbonatos encontra-se sobretudo na forma de carbonato de cálcio (CaCO₃) e carbonato de magnésio (MgCO₃), encontrando-se geralmente nas partículas de diâmetro superior a 1 µm resultantes da ressuspensão de solo (Calvo *et al.*, 2013; Calvo, 2013, 2009). Esta fração está presente em concentrações reduzidas comparativamente ao OC e EC, compreendendo menos de 5% do carbono particulado total presente na massa de aerossol (Sánchez de la Campa *et al.*, 2009).

Em Portugal, estima-se que mais de 80% da massa de aerossol carbonoso atmosférico resulte do setor da combustão residencial de biomassa (Gelencsér *et al.*, 2007). Os aerossóis gerados por este setor são constituídos principalmente por OC e EC. Os componentes inorgânicos representam uma fração minoritária (Calvo *et al.*, 2013).

1.1.1.1. Carbono Elementar

O carbono elementar (EC), também designado de carbono negro (BC) ou carbono grafítico, tem uma estrutura química semelhante à grafite. Contrariamente ao OC, o EC é exclusivamente de origem primária, sendo formado apenas durante a degradação térmica de material orgânico na presença de uma mistura gasosa contendo oxigénio (Alves, 2001; Sanchez de la Campa *et al.*, 2009; Seinfeld e Pandis, 1998). O EC apresenta tempos de residência na atmosfera de cerca de 6 dias e pode ser transportado em centenas ou milhares de quilómetros da sua fonte. Por esta razão, o EC está também presente em regiões de fundo, embora em menores concentrações (Sánchez de la Campa *et al.*, 2009).

A superfície das partículas de EC apresenta elevada porosidade com elevada capacidade de adsorção de componentes químicos. Esta característica confere-lhe um papel importante no transporte e transformação de poluentes atmosféricos (Alves, 2005, 2001; Martins, 2012; Molnár *et al.*, 1999) e também um certo grau de toxicidade devido ao tamanho submicrométrico que estas partículas apresentam (Knaapen *et al.*, 2004 *apud* Calvo, 2013). Segundo Seinfeld e Pandis (1998), mais de 90% da massa emitida de EC encontra-se em partículas submicrométricas.

A combustão de biomassa é uma fonte dominante de EC com uma emissão anual que pode variar entre 6-9 Tg (Alves, 2005). As concentrações de EC em áreas remotas e rurais variam geralmente de 0,2 a 2,0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e de 1,5 a 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ em áreas urbanas (Seinfeld e Pandis, 1998).

A terminologia EC é usada para referir a fração mais refratária do aerossol carbonoso. Este material carbonoso não volatiliza abaixo de uma determinada temperatura, normalmente cerca de 550 °C. Assim, o termo EC é uma definição operacional com base nas propriedades de volatilidade do material (Seinfeld e Pandis, 1998) sendo a sua utilização mais adequada para descrever as características de reatividade físico-química das partículas carbonáceas (Afonso *et al.*, 1998).

Quando se aplicam métodos óticos para determinar esta fração do aerossol carbonoso é utilizado o termo carbono negro (BC) já que este componente absorve luz visível, infravermelho e ultravioleta próximos (Afonso *et al.*, 1998; Gelencsér, 2004).

Na aplicação de métodos óticos para determinar esta fração do aerossol carbonáceo, o coeficiente de absorção mássica do BC é utilizado para efetuar a conversão da atenuação do feixe luminoso pela absorção por parte do conteúdo em EC dos aerossóis. A concentração de BC relaciona-se com a atenuação da radiação luminosa que atravessa o meio filtrante amostrado. A utilização do termo BC

é utilizada portanto, para referir processos atmosféricos que envolvam interação com radiação (Afonso *et al.*, 1998).

Ao longo deste trabalho, a denominação EC ou BC é usada indistintamente, dado que o BC consiste maioritariamente em EC e, por isso, são altamente correlacionados (Martins, 2012).

1.1.1.2. Carbono Orgânico

A componente orgânica das partículas atmosféricas é formada por uma mistura complexa de compostos. Foram identificados centenas de compostos orgânicos que incluem moléculas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos carboxílicos, compostos fenólicos, açúcares, etc. (Alves, 2001, 2008). A terminologia OC refere-se apenas a uma fração da massa de material orgânico presente no material particulado, englobando apenas os átomos de carbono. A restante fração é composta, entre outros, pelos átomos de hidrogénio, oxigénio e azoto que constituem as moléculas dos compostos orgânicos. A conversão do OC em matéria orgânica é efetuada utilizando um fator que geralmente toma valores entre 1,3 e 2,2 (Calvo *et al.*, 2013; Calvo, 2009). O fator de conversão a utilizar depende do tipo de aerossol amostrado, da sua origem e do seu grau de envelhecimento (Calvo, 2013).

O OC pode ser emitido diretamente para a atmosfera, por fontes naturais ou antrópicas (OC primário), ou ser formado a partir de reações que envolvam precursores gasosos orgânicos atmosféricos (OC secundário). Geralmente, a concentração mássica total de aerossol compreende 10-50% de OC em várias regiões do mundo (Sánchez de la Campa *et al.*, 2009).

Uma fração importante do OC é formada por compostos solúveis em água. Esta componente é de elevada importância, uma vez que pode alterar o balanço radiativo da atmosfera e influenciar o ciclo hidrológico (Calvo *et al.*, 2013; Calvo, 2009).

As principais fontes de partículas e componentes do aerossol orgânico primário (AOP) são a queima natural e antrópica de biomassa (queimadas, aquecimento doméstico, incêndios, etc.), a combustão de combustíveis fósseis (doméstica, industrial, de tráfego), e suspensões de solo e poeiras relacionadas com o tráfego ou com o transporte pelo vento, materiais biológicos (restos de plantas e animais, microrganismos, pólen, esporos, etc.), spray marinho e spray de outras águas superficiais com compostos orgânicos dissolvidos (Pöschl, 2005).

Os aerossóis orgânicos secundários (AOS) são formados através de reações de foto-oxidação de compostos orgânicos voláteis (COV) de origem natural e antropogénica (Gelencsér *et al.*, 2007), podendo representar mais de 90% do OC, mesmo em áreas urbanas (Calvo *et al.*, 2013). A formação de novas partículas de aerossol, a partir da conversão gás-partícula, decorre geralmente através da

nucleação de aglomerados moleculares e crescimento subsequente, por condensação das moléculas de vapor condensáveis (Pöschl, 2005).

1.1.1.3. Impactes dos Aerossóis

Os aerossóis exercem diversos efeitos, sobretudo sobre o clima e a saúde. Os efeitos dos aerossóis no clima são geralmente classificados em diretos e indiretos. A classificação é efetuada com base no balanço radiativo do sistema climático. Os balanços radiativos consistem em mudanças nos fluxos de energia da radiação solar (intensidade máxima na gama do espectro da luz visível) e radiação terrestre (intensidade máxima na gama do espectro do infravermelho) na atmosfera. Estes efeitos são induzidos por mudanças naturais ou antropogénicas na composição da atmosfera, propriedades da superfície da Terra ou atividade solar. Balanços negativos, como a dispersão e a reflexão da radiação solar pelos aerossóis, tendem a arrefecer a superfície da Terra. Por outro lado, os balanços positivos, como a absorção da radiação terrestre pelos gases com efeito de estufa (GEE) e nuvens, tendem a aquecê-la (Pöschl, 2005).

O EC, embora apresente uma contribuição reduzida para a massa de aerossol, é o constituinte atmosférico que tem a maior absorção específica de radiação solar incidente, contribuindo significativamente para o balanço radiativo (Calvo *et al.*, 2013; Sánchez de la Campa *et al.*, 2009). O carbono orgânico, por sua vez, contribui principalmente para a dispersão da radiação solar (Gelencsér, 2004; Sánchez de la Campa *et al.*, 2009).

Os efeitos diretos, que resultam da dispersão e absorção da radiação pelas partículas de aerossol, em particular as de tamanho comparável aos comprimentos de onda da luz visível, contribuem para a degradação da visibilidade. Os aerossóis influenciam indiretamente o clima ao atuarem como núcleos de condensação de nuvens (NCN) e núcleos de formação de gelo. Interferem, assim, com os padrões de formação de nuvens e precipitação. As propriedades óticas, relevantes para os efeitos diretos e indiretos, são determinados pelo tamanho da partícula de aerossol, estrutura e composição química (Pöschl, 2005). As partículas finas, PM_{2,5}, são as principais responsáveis pela dispersão da luz visível, causando redução da visibilidade. O sulfato de amónia, o ácido sulfúrico, a matéria orgânica particulada e o EC são considerados os aerossóis antropogénicos de maior efeito na redução da visibilidade, devido à sua capacidade de dispersar e absorver a radiação no espectro visível (Calvo, 2009).

O carácter higroscópico dos aerossóis afeta, de forma considerável, a capacidade das partículas atuarem como NCN. Para a formação das nuvens na atmosfera, a presença de partículas é essencial, uma vez que a condensação de vapor de água ocorre exclusivamente sobre elas (Calvo, 2009). No entanto, a capacidade do aerossol carbonoso servir como NCN foi, durante muitos anos,

negligenciada, pois este era considerado hidrofóbico. As medições das partículas carbonáceas que validavam este comportamento eram efetuadas durante ou logo após a sua emissão, verificando-se que a sua composição consistia em carbono negro grafítico e hidrocarbonetos, os quais não são solúveis em água e que, portanto, não atraem o vapor de água. No entanto, durante o transporte a longas distâncias, ocorre a oxidação dos orgânicos particulados primários e condensação de compostos gasosos oxigenados secundários conferindo, ao aerossol carbonáceo, características hidrofílicas (Alves *et al.*, 2006; Carvalho *et al.*, 2006).

São inúmeros os estudos epidemiológicos que destacam a correlação significativa entre a exposição a material particulado atmosférico e diversos efeitos adversos na saúde (*e.g.* Arbex *et al.*, 2004; McCracken *et al.*, 2012; Neas, 2000). O perigo causado pelas partículas inaladas depende da sua composição química e do local do sistema respiratório onde se depositam. A deposição pode ocorrer através de diferentes mecanismos nomeadamente impacção, sedimentação, difusão e intercepção (Hinds, 1999). A zona de deposição no sistema respiratório depende de fatores como as características das partículas, tamanho, forma e densidade, bem como da taxa de respiração, oral e nasal, do indivíduo (Calvo, 2009).

As propriedades aerodinâmicas das partículas regulam a sua deposição no sistema respiratório. De acordo com a dimensão granulométrica, pode efetuar-se a divisão das partículas em três classes principais: a fração inalável, a fração torácica e a fração respirável. A distinção entre as frações é efetuada de acordo com o local de deposição das partículas inaladas no trato respiratório. A fração inalável corresponde à fração de partículas retida nas vias superiores do sistema respiratório. A fração torácica é constituída pelas partículas retidas depois da laringe. A fração respirável é composta pelas partículas inaladas capazes de penetrar até à região alveolar (Hinds, 1999). As partículas ultrafinas (diâmetro da partícula < 100 nm) são particularmente prejudiciais para a saúde humana, uma vez que apresentam um tamanho suficientemente pequeno para penetrarem nas membranas do trato respiratório e entrarem na circulação sanguínea ou serem transportadas pelos nervos olfativos até ao cérebro (Pöschl, 2005).

A relação existente entre a exposição a matéria particulada e os seus efeitos adversos na saúde não pode ser determinada apenas através do estudo da concentração mássica de PM, uma vez que existem parâmetros químicos (especação, metais, etc.), físicos (tamanho, área superficial, etc.) e biológicos que se devem ter em conta. As partículas de EC, compostos orgânicos como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), sulfatos e nitratos, e metais como arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), ferro (Fe), zinco (Zn) e níquel (Ni), apresentam uma especial perigosidade para a saúde (Calvo, 2009).

A deposição da matéria particulada, onde se destaca carbono negro, contribui para o enegrecimento das superfícies, provocando problemas de deterioração, com consequentes

implicações de restauro e conservação (Martins, 2012; Pöschl, 2005). O património edificado pode também sofrer danos devido ao fenómeno das chuvas ácidas resultantes da incorporação de espécies ácidas na água da chuva e posterior deposição com a precipitação. Para além dos importantes impactes sobre os materiais de construção, as chuvas ácidas afetam também os ecossistemas. Os ecossistemas marinhos e terrestres são influenciados quer pela deposição húmida, quer pela deposição seca de contaminantes ácidos que contribuem para a acidificação dos solos e massas de água, com efeitos adversos sobre a economia local, uma vez que afetam o rendimento agrícola ou podem provocar a destruição de culturas. Entre os efeitos do aerossol atmosférico conta-se também a eutrofização de massas de água pela deposição de nitratos que afeta os ecossistemas aquáticos. Os metais, que fazem parte da composição das partículas atmosféricas, quando depositados sobre a superfície, podem funcionar como inibidores da assimilação de nutrientes por parte das plantas (Calvo, 2009).

1.2. Combustão de Biomassa

A combustão é uma reação onde o combustível reage com o oxigénio, resultando deste processo químico a produção de energia térmica (Loo e Koppejan, 2008; Rogge *et al.*, 1998). Para que a combustão ocorra são necessários três elementos fundamentais: um combustível, um oxidante e uma fonte de calor (Vogel, 2005). Idealmente, os produtos da combustão deveriam consistir em água, dióxido de carbono e cinza. No entanto, na prática verifica-se também a presença de outros produtos, resultantes da combustão incompleta, como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de azoto (NO_x), fumo e fuligem (Ndiema *et al.*, 1998).

O processo de combustão pode ser descrito em três etapas principais nomeadamente a ignição, combustão com chama e combustão sem chama (Arbex *et al.*, 2004; Calvo *et al.*, 2011; Gonçalves, 2011; Tarelho *et al.*, 2011). A primeira etapa corresponde ao aquecimento acompanhado pela secagem da biomassa e passos iniciais de desvolatilização, sem a existência de chama visível. A segunda etapa é caracterizada pela desvolatilização e combustão dos voláteis e carbonizado observando-se a presença de chama vigorosa. A terceira e última etapa corresponde à combustão do carbonizado durante a qual quase não existe chama visível (Calvo *et al.*, 2011; Nord-Larsen *et al.*, 2011; Tarelho *et al.*, 2011). A taxa de desvolatilização é influenciada pela temperatura, tempo de residência, tamanho e tipo de combustível utilizado. A temperatura final atingida pelo combustível está diretamente relacionada com a quantidade de material volátil libertada (Abreu, 2009 *apud* Martins, 2012).

A fase de ignição, que compreende a secagem e aquecimento do combustível, necessita de energia térmica para ocorrer, enquanto a combustão com chama e a combustão do carbonizado

produzem calor (Tissari, 2008). Na queima de combustíveis de madeira, as reações de combustão ocorrem principalmente entre os produtos gasosos de combustão. No entanto, a combustão do carbonizado é composta principalmente por reações entre os gases e o carbono na superfície do carbonizado sólido (Tissari, 2008).

Haykırı-Açma (2003) analisou as características de combustão de amostras de biomassa. No seu estudo aferiu que depois do primeiro pico, correspondente à libertação de humidade, ocorrem pequenas perdas na massa de amostra devido à desadsorção de gases adsorvidos. Existe, posteriormente, uma perda súbita da massa das amostras a temperaturas entre 180 a 230 °C, as quais atribuiu à libertação de alguns compostos e à ignição. Na região de queima rápida, verificou que a velocidade de perda de massa se processa rapidamente até ao seu valor máximo, sofrendo uma redução a temperaturas entre cerca de 330 °C e 430 °C. Pequenas perdas de massa prosseguem até cerca de 1000 °C, indicando a combustão lenta do resíduo parcialmente carbonizado.

A Figura 1.1. apresenta o comportamento da biomassa durante as diferentes fases do processo de combustão. Inicialmente observa-se uma perda de massa ligeira, correspondente à fase de secagem, com a duração aproximada de 0,75 s. De seguida, na fase de desvolatilização e combustão gasosa, observa-se uma taxa elevada de consumo de massa que ocorre num reduzido intervalo de tempo. Na última fase, que corresponde à oxidação do carbonizado, verifica-se a perda lenta de massa durante um longo intervalo de tempo.

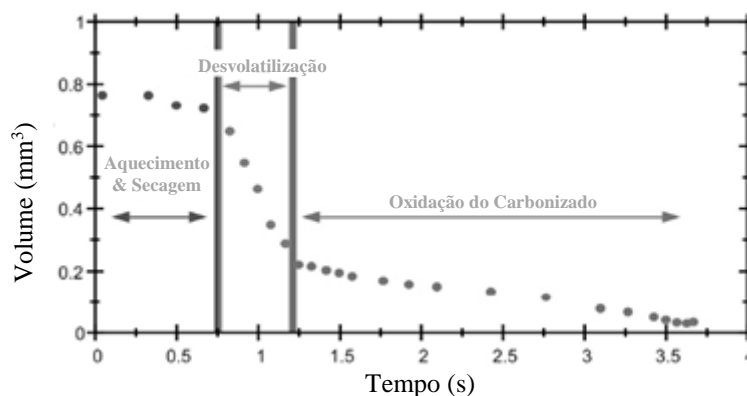


Figura 1.1. Perda de massa durante a combustão de biomassa em função do tempo (adaptado de Loo e Koppejan, 2008)

As emissões resultantes da combustão de qualquer combustível dependem diretamente da composição do combustível, bem como das condições de combustão (Demirbas, 2004; Rogge *et al.*, 1998), as quais são influenciadas pelo tipo de equipamento utilizado. Assim, nos subcapítulos que se seguem faz-se uma análise dos parâmetros que influenciam o processo de combustão, nomeadamente as características da biomassa (estruturais, físicas e químicas), bem como uma caracterização dos

equipamentos de combustão que podem ser encontrados no mercado. Por fim, e depois de explorados os parâmetros que influenciam as emissões, é apresentada uma compilação dos fatores de emissão reportados na bibliografia.

1.2.1. Biomassa

Na Diretiva 2001/77/CE de 27 Setembro de 2001, a biomassa é definida como “a fração biodegradável de produtos e resíduos da agricultura, da floresta e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos”. A biomassa é, portanto, o nome dado a qualquer matéria orgânica derivada de plantas, algas, material orgânico resultante de processos agrícolas, florestais ou industriais e resíduos humanos e animais (Saidur *et al.*, 2011).

Estima-se que na Europa cerca de 10% da produção de energia primária provenha da biomassa (Nord-Larsen *et al.*, 2011), verificando-se um aumento no interesse pela sua utilização como fonte de energia nos últimos 10 anos. Este interesse surge como resultado de três fatores principais: i) desenvolvimento tecnológico na área da conversão e a produção de culturas energéticas que possibilita a utilização da biomassa com menor custo e com maior eficiência de conversão; ii) políticas de redução de excedentes alimentares serviram de estímulo ao aparecimento de plantações de culturas energéticas; iii) ameaça representada pelas alterações climáticas, devido aos níveis elevados de emissões de gases de efeito estufa, estimulou o uso de fontes de energia renováveis (McKendry, 2002).

Devido ao declínio das reservas de petróleo, notório nas flutuações do preço do barril nos últimos anos, bem como aos problemas de sustentabilidade ambiental associados ao uso de combustíveis fósseis e ainda à dependência energética externa, é necessária a combinação de fontes de energia alternativas com a inclusão de fontes renováveis. A biomassa surge neste contexto como uma fonte de energia limpa e renovável. A meta da União Europeia é aumentar o seu uso, já que oferece um potencial notável e uma opção razoável para reduzir as emissões de gases com efeito estufa (Saidur *et al.*, 2011), bem como uma maior independência energética relativamente aos combustíveis fósseis (CE, 2008).

Em Portugal, no ano de 2009 (Figura 1.2.(a)), o consumo de energia primária proveniente de fontes renováveis representou 20,6% do consumo total, ao passo que o petróleo constituiu 49,5%. A análise da (Figura 1.2.(b)), relativa ao ano de 2011, permite verificar uma redução da dependência do petróleo, uma vez que, entre 2009 e 2011, existiu uma redução do seu consumo de 1,9%. O consumo de energia primária proveniente de fontes renováveis, nas quais se inclui a biomassa e resíduos, sofreu um incremento face à contribuição verificada em 2009. No entanto, é necessário

considerar que o intervalo de tempo analisado corresponde a um período de crise económica e, portanto, a retração no consumo de combustíveis fósseis pode estar associada a este fator.

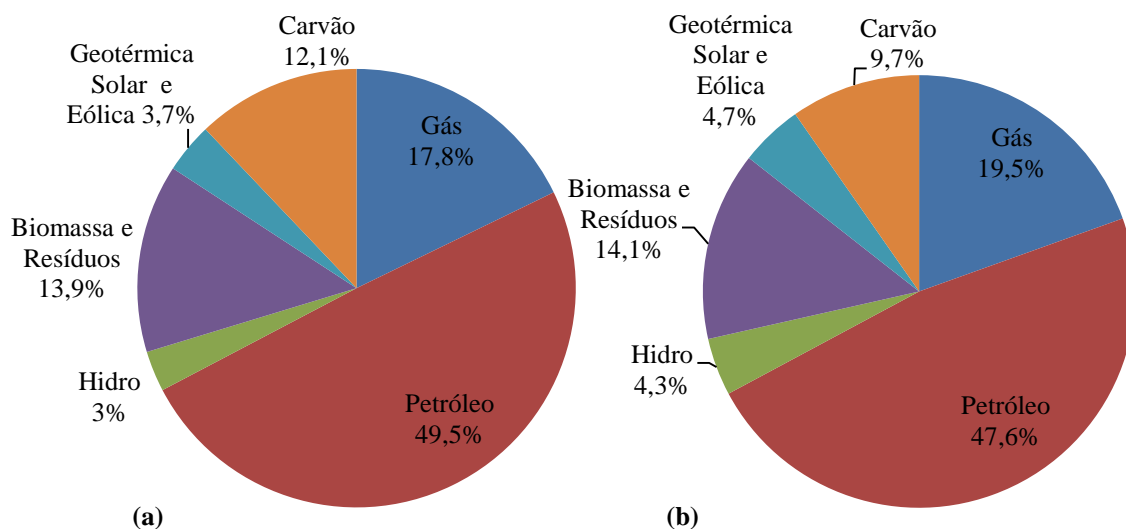


Figura 1.2. Consumo de energia primária em Portugal, em 2009 (a) (adaptado de IEA, 2011) e em 2011 (b) (adaptado de IEA, 2013).

1.2.1.1. Tipologias de Biomassa

Um dos problemas quando se pretende distinguir os diferentes tipos de biomassa prende-se com o facto de não existir um sistema de classificação mundialmente aceite. A distinção entre tipos de biomassa pode realizar-se de acordo com as propriedades ou com a origem. Na Tabela 1.1. estão compiladas algumas classificações que podem ser encontradas na literatura.

Uma classificação recente, baseada na origem dos biocombustíveis, consta na norma europeia de biocombustíveis sólidos (CEN TC 335). Na Norma Europeia 14961-1 (EN 14961-1) a subdivisão foi efetuada nas seguintes categorias: biomassa lenhosa (lascas de madeira, pellets, troncos, etc.), biomassa herbácea (*e.g.* produção de cereais e subprodutos), biomassa de origem frutícola e misturas ou combinações de biomassa (Khan *et al.*, 2009).

Ao longo dos próximos sub-tópicos será dado enfoque à biomassa lenhosa, uma vez que é a categoria utilizada nos equipamentos de combustão residencial para aquecimento.

Tabela 1.1. Classificações de tipologias de biomassa baseadas nas suas propriedades ou origem.

Classificações baseadas nas propriedades da biomassa			Classificação baseada na origem da biomassa
McKendry <i>et al.</i> , 2002	Vassilev <i>et al.</i> , 2010	Khan <i>et al.</i> , 2009	Khan <i>et al.</i> , 2009
Plantas lenhosas	Madeira e biomassa lenhosa	Madeira e biomassa lenhosa (<i>hardwood</i> e <i>softwood</i>)	Resíduos Primários (resíduos de plantações agrícolas e florestas)
	Biomassa contaminada e resíduos de biomassa industrial (semi-biomassa)	Derivados (p.ex. resíduos gerados pela indústria do papel)	
Herbáceas/ervas	Herbácea e biomassa agrícola (subdividido em gramíneas e flores, palhas e outros)	Combustíveis herbáceos	Resíduos Secundários (processamento ou produção de alimentos ou materiais de biomassa)
	Resíduos de biomassa humanos e animais (ossos, adubos e outros)	Resíduos	
Plantas aquáticas	Biomassa Aquática	Aquáticos (micro e macroalgas, p.ex.)	Resíduos Terciários (madeira e resíduos resultantes de demolição, etc.)
Adubos	Misturas de biomassa (misturas das variedades acima referidas)	Culturas energéticas (desenvolvidas para valorização energética)	Culturas energéticas (desenvolvidas para valorização energética)

1.2.1.2. Composição estrutural da biomassa

Estruturalmente a biomassa é composta maioritariamente por celulose (40-50%), hemicelulose (20-30%) e lenhina (20-30%) (Rogge *et al.*, 1998). Enquanto a celulose e a hemicelulose são macromoléculas construídas por diferentes açúcares, a lenhina é um polímero irregular composto por unidades de fenilpropano (Schultz e Taylor, 1989 *apud* Khan *et al.*, 2009). A combinação de celulose, hemicelulose e lenhina compreende cerca de metade do material vegetal produzido por fotossíntese e representa o recurso renovável orgânico mais abundante na Terra (Saidur *et al.*, 2011).

A biomassa arbórea pode ser dividida em “*hardwood*” e “*softwood*”. O termo “*hardwood*” é utilizado para biomassa arbórea de folha caduca, como o carvalho e a nogueira. O termo “*softwood*” é usado para designar a biomassa das coníferas, como o pinheiro (Houck *et al.*, 2008a). A principal

diferença entre “*softwoods*” e “*hardwoods*” verifica-se ao nível das estruturas do anel aromático da lenhina (Asmadi *et al.*, 2011 *apud* Duarte, 2011), embora os teores em lenhina, celulose e hemicelulose também se mostrem distintos entre os dois tipos de árvores (McKendry, 2002) (Tabela 1.2.).

As características de combustão da biomassa destas categorias são também diferentes. A “*hardwood*” proporciona queimas mais longas, é mais densa e seca mais lentamente. A “*softwood*” apresenta maior poder calorífico, porque contém mais resina a qual possui cerca do dobro do poder calorífico comparativamente à celulose e lenhina (Houck *et al.*, 2008a).

Tabela 1.2. Conteúdo em lenhina, celulose e hemicelulose para diferentes tipos de biomassa (%m/m) (adaptado de McKendry, 2002).

Biomassa	Lenhina (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)
"Softwood"	27-30	35-40	25-30
"Hardwood"	20-25	45-50	20-25

1.2.1.3. Propriedades físicas e químicas da biomassa

As plantas dependem de certos processos fundamentais para o crescimento e reprodução, mas evoluíram para se acomodarem numa grande diversidade de ecossistemas e condições ambientais (Jenkins *et al.*, 1998). Os perfis de emissão são influenciados pelas características da biomassa queimada. No entanto, é importante lembrar que a composição da biomassa lenhosa apresenta também variações dentro da mesma espécie arbórea, dependendo do local de crescimento e do processo de tratamento efetuado após o seu corte (Oberberger *et al.*, 2006).

1.2.1.3.1. Propriedades Físicas

A percentagem de material volátil, carbono fixo, poder calorífico, conteúdo em cinzas e humidade constituem parâmetros importantes no estudo do processo de combustão da biomassa.

O conteúdo de voláteis, de um combustível sólido, é a porção libertada como gás (incluindo humidade) por aquecimento. O teor de carbono fixo é definido como a massa remanescente após a libertação de voláteis, excluindo as cinzas e humidade. Estes parâmetros proporcionam uma medida da facilidade com que a biomassa pode sofrer ignição (McKendry, 2002) e influenciam o poder

calorífico da biomassa de forma proporcional (Saidur *et al.*, 2011). Na Tabela 1.3. é feita a comparação entre biomassa lenhosa e herbácea relativamente aos teores em voláteis e carbono fixo.

Tabela 1.3. Teores em voláteis e carbono fixo, de diferentes tipos de biomassa (adaptado de McKendry, 2002).

	Voláteis (% m/m)	Carbono Fixo (% m/m)
<i>Madeira</i>	82	17
<i>Cevada</i>	59	21
<i>Trigo</i>	46	18

O poder calorífico da biomassa pode ser definido pelo poder calorífico superior, que traduz o conteúdo em energia em base seca, ou pelo poder calorífico inferior, que é calculado subtraindo ao anterior a energia necessária para evaporar a humidade do combustível. O poder calorífico traduz a quantidade de energia libertada na forma de calor durante o processo de combustão (Quirino *et al.*, 2005). Quanto maior a densidade do material lenhoso maior o poder calorífico por unidade volumétrica.

A decomposição química de um combustível de biomassa, quer por um processo termoquímico quer bioquímico, produz um resíduo sólido. Quando este resíduo é produzido pela combustão é designado por "cinza" (McKendry, 2002). A cinza constitui a fração inorgânica não combustível presente na composição da biomassa. Esta fração permanece após a sua combustão e pode variar entre 0,5% base seca (bs), em combustíveis provenientes de biomassa limpa, e 12%, no caso de biomassa do tipo de cereais e palha (Jenkins *et al.*, 1998). As cinzas produzidas durante o processo de combustão possuem uma fração reduzida de material orgânico (carbonizado), sendo maioritariamente constituídas por material inorgânico. O material inorgânico da biomassa é constituído pela fração inerente ao combustível e pela fração que é adicionada através das etapas de processamento do combustível que podem conduzir à incorporação de solo no combustível (Khan *et al.*, 2009). A cinza resultante da combustão da biomassa pode causar problemas na ignição e durante a combustão (Saidur *et al.*, 2011) e contribuir para problemas operacionais. A temperatura de fusão da cinza, que depende dos seus constituintes, é um parâmetro importante, uma vez que a temperatura de controlo do processo deve ser definida a fim de evitar a formação de escórias que resultam em incrustações e depósitos nas tubagens (Khan *et al.*, 2009). Por outro lado, teores elevados de cinzas resultam em custos operacionais elevados, já que é necessária a implementação de um sistema de despoeiramento (McKendry, 2002), e ainda, em poder calorífico do combustível mais reduzido (Khan *et al.*, 2009). Os resultados obtidos, em ensaios realizados com 11 combustíveis pelletizados com teores de cinza distintos num fogão permitiram observar uma correlação linear entre o teor em cinza das pellets e as emissões de PM₁₀. A análise química revelou que o aumento do teor de cinza

no combustível levou a um incremento não apenas de cinzas volantes, mas também de produtos de combustão incompleta (EC e OC) (Hytönen *et al.*, 2006). Fernandes *et al.*, (2011), em ensaios de combustão de biomassa lenhosa realizados com biomassa característica de Portugal, verificaram também a influência do teor em cinza do combustível nas emissões de material particulado.

O teor de humidade é um parâmetro importante a ter em conta quando se pretende proceder à combustão de biomassa lenhosa. Em combustíveis derivados de biomassa o teor de humidade pode variar numa gama de 10 a 70% (Khan *et al.*, 2009). O teor de humidade é definido como a razão entre a quantidade de água que pode ser removida da amostra e a massa de biomassa, em base seca, multiplicado por 100 e, por definição, pode ser superior a 100%. Se o teor de humidade for muito elevado é necessária uma quantidade de energia elevada para evaporar a água, reduzindo o poder calorífico bem como a eficiência de combustão e aumentando a formação de partículas. Por outro lado, se o teor de humidade for demasiado baixo irá causar condições de queima vigorosas resultando em défice de oxigénio e, conseqüentemente, em combustão incompleta. O teor de humidade ótimo, de forma a reduzir as emissões, para a combustão de biomassa situa-se entre 20 e 30% (Rogge *et al.*, 1998). Estudos realizados demonstram o papel preponderante do teor de humidade do combustível nas emissões. Hytönen *et al.* (2007) realizaram ensaios de combustão utilizando combustível com 10 e 25% de teor de humidade. Os resultados permitiram aferir que menores teores de humidade, apesar de induzirem condições de queima intensa e, conseqüentemente, maiores necessidades de ar de combustão secundário, resultaram em emissões de CO menores comparativamente ao combustível com teor de humidade mais elevado. O teor de humidade afeta também as emissões de material particulado de forma diretamente proporcional (Fernandes *et al.*, 2011).

1.2.1.3.2. Propriedades Químicas

As propriedades químicas dos diferentes tipos de biocombustíveis sólidos afetam a sua utilização térmica e assim o processo de combustão (Oberberger *et al.*, 2006). Os elementos na biomassa podem ser classificadas em elementos maioritários (> 1,0%), minoritários (0,1-1,0%) e traço (<0,1%), de acordo com suas concentrações (Vassilev *et al.*, 2010). O principal constituinte da biomassa é o carbono que tipicamente representa de 30 a 60% (bs) da biomassa. O oxigénio e o hidrogénio representam de 30 a 40% (bs) e 5 a 6% (bs), respetivamente. Elementos como azoto, enxofre e cloro podem também estar presentes na composição da biomassa, embora em quantidades reduzidas, geralmente menos de 1% (bs) (Jenkins *et al.*, 1998). As condições de desenvolvimento da biomassa, tais como os nutrientes disponíveis, a qualidade do solo, fertilizantes e o clima, têm grande influência no conteúdo em potássio, sódio, cloro e fósforo (Saidur *et al.*, 2011). Os elementos estão

presentes em diferentes concentrações, dependendo da origem e tipo de biomassa. A Tabela 1.4. apresenta valores médios obtidos para “*softwoods*” e “*hardwoods*”.

Tabela 1.4. Características da biomassa (adaptado de Obernberger *et al.*, 2006).

Parâmetro	Unidade	Madeira (sem casca)	
		Softwood	Hardwood
Cinza	m/m % (bs)	0,3	0,3
C	m/m % (bssc)	51	49
H	m/m % (bssc)	6,3	6,2
O	m/m % (bssc)	42	44
N	m/m % (bssc)	0,1	0,1
S	m/m % (bssc)	0,02	0,02
Cl	m/m % (bssc)	0,01	0,01
F	m/m % (bssc)	<0,0005	<0,0005
Al	mg.kg ⁻¹ (bs)	100	20
Ca	mg.kg ⁻¹ (bs)	900	1200
Fe	mg.kg ⁻¹ (bs)	25	25
K	mg.kg ⁻¹ (bs)	400	800
Mg	mg.kg ⁻¹ (bs)	150	200
Mn	mg.kg ⁻¹ (bs)	147	83
Na	mg.kg ⁻¹ (bs)	20	50
P	mg.kg ⁻¹ (bs)	60	100
Si	mg.kg ⁻¹ (bs)	150	150
Ti	mg.kg ⁻¹ (bs)	<20	<20
As	mg.kg ⁻¹ (bs)	<0,1	<0,1
Cd	mg.kg ⁻¹ (bs)	0,1	0,1
Cr	mg.kg ⁻¹ (bs)	1	1
Cu	mg.kg ⁻¹ (bs)	2	2
Hg	mg.kg ⁻¹ (bs)	0,02	0,02
Ni	mg.kg ⁻¹ (bs)	0,5	0,5
Pb	mg.kg ⁻¹ (bs)	2	2
V	mg.kg ⁻¹ (bs)	<2	<2
Zn	mg.kg ⁻¹ (bs)	10	10

bssc: base seca sem cinzas

De forma idêntica às propriedades físicas, a composição elementar da biomassa influencia o comportamento da biomassa durante o processo de combustão. Os teores elevados de oxigénio, que os biocombustíveis apresentam comparativamente aos combustíveis fósseis, reduzem o seu poder calorífico. Por outro lado, elevados teores de carbono e hidrogénio, contribuem para o aumento do poder calorífico de um combustível (Khan *et al.*, 2009). A Tabela 1.5. apresenta as diferenças em conteúdo entre combustíveis de biomassa e combustíveis fósseis.

Tabela 1.5. Comparação de propriedades dos combustíveis de biomassa e carvão (adaptado de Demirbas, 2004; Saidur et al., 2011)

Propriedades	Biomassa	Carvão
<i>Conteúdo em C (bs)</i>	42 - 54	65 -85
<i>Conteúdo em O (bs)</i>	35 - 45	02-15
<i>Conteúdo em S (bs)</i>	Max. 0,5	0,5 - 7,5

1.2.1.4. Biomassa Lenhosa em Portugal

Portugal tem uma das maiores áreas florestais da Europa, abrangendo cerca de 35,4% do território (ICNF, 2013). A floresta portuguesa apresenta uma grande variedade de espécies arbóreas. Na Figura 1.3. estão representadas as principais espécies, sendo as mais comuns o pinheiro bravo (*Pinus pinaster*) e o eucalipto (*Eucalyptus globulus*) (Tabela 1.6.).

Tabela 1.6. Ocupação de algumas espécies arbóreas em Portugal (ICNF, 2013).

Nome comum	Nome científico	Classe da espécie	Kha floresta	% Cobertura
Eucalipto	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>Hardwood</i>	812	26
Pinheiro Bravo	<i>Pinus pinaster</i>	<i>Softwood</i>	714	23
Sobreiro	<i>Quercus suber</i>	<i>Hardwood</i>	737	23
Azinheira	<i>Quercus ilex rotundifolia</i>	<i>Hardwood</i>	331	11

A distribuição relativa das espécies florestais é determinada pelo tipo de solo, disponibilidade de água e clima de cada região (Gonçalves, 2011). Em 2010, através de um inquérito telefónico com abrangência nacional, estimou-se que o consumo doméstico de biomassa lenhosa, em Portugal, é de aproximadamente de 2 Mton.ano⁻¹. O mesmo inquérito revelou que a combustão residencial de biomassa é utilizada por 3 milhões e meio de habitantes, correspondendo a 37% da população portuguesa. Este estudo, conduzido para avaliar as práticas de combustão residencial de biomassa, nos 18 distritos de Portugal, permitiu também concluir que nas áreas de Viseu, Bragança e Vila Real, onde o clima é mais severo, a combustão residencial de biomassa é mais utilizada. Em distritos como Viseu, a queima residencial é praticada por 62% da população (Gonçalves *et al.*, 2012).

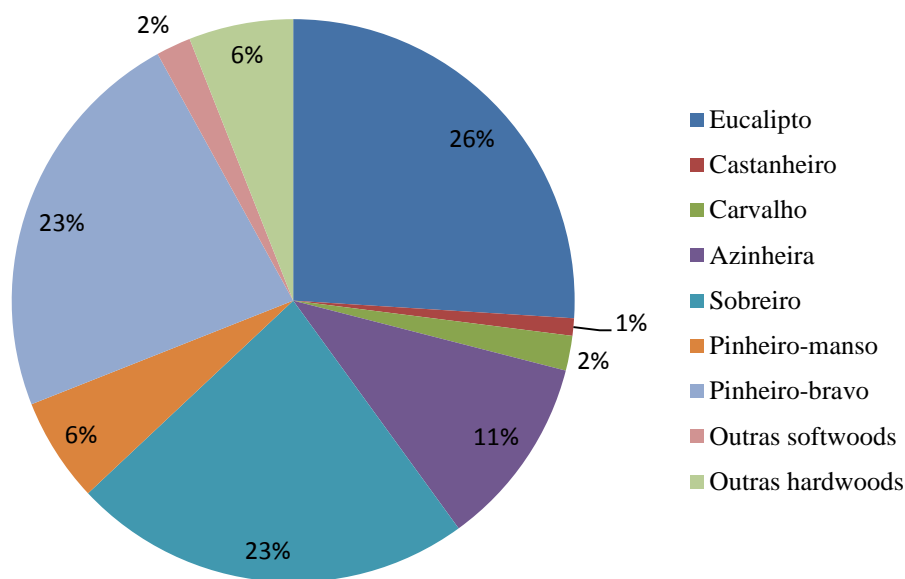


Figura 1.3. Distribuição da floresta Portuguesa (%) (adaptado de ICNF, 2013)

1.2.2. Equipamentos de Combustão

As vantagens económicas da utilização de biomassa como combustível, a garantia de disponibilidade, assim como os custos crescentes dos combustíveis fósseis, levaram ao aumento do número de instalações de sistemas de combustão de biomassa nas residências (Houck *et al.*, 2008b).

Em Portugal, existem no mercado inúmeros equipamentos. Os equipamentos disponíveis podem ser aplicações bastante simples, como lareiras, ou equipamentos de alta eficiência. De acordo com o inquérito recente, levado a cabo com o intuito de avaliar as práticas de combustão doméstica de biomassa em Portugal, as lareiras são utilizadas por 43% da população, enquanto os recuperadores de calor tradicionais representam 44% do número total de equipamentos. A percentagem de

utilização de tecnologias de combustão mais avançadas (e.g. fogões a pellets) é de apenas 7% (Gonçalves *et al.*, 2012).

Os equipamentos modernos de combustão de biomassa atingem níveis de eficiência que permitem a redução de emissões, particularmente os que possuem sistemas automáticos, como fogões a pellets (Boman *et al.*, 2011).

Nesta seção será feita a descrição de alguns dos equipamentos utilizados para o aquecimento habitacional que utilizam como combustível biomassa lenhosa.

1.2.2.1. Lareiras

Alguns autores não consideram as lareiras como fontes locais de calor, uma vez que têm uma eficiência térmica baixa (-10 a 10%). Alguns documentos referem que, devido às grandes quantidades de ar de combustão que usam, a maioria das lareiras consomem mais energia do que a que produzem, se a temperatura exterior for inferior a 0 °C (EPA, 2009; Loo e Koppejan, 2008). O mecanismo de transferência de calor nas lareiras abertas é a radiação, sendo grande parte do calor perdido pela chaminé (Loo e Koppejan, 2008). Nas lareiras é importante garantir um correto dimensionamento da fornalha, para que o calor seja projetado para o local a aquecer, e da chaminé para que exista uma tiragem adequada dos gases de exaustão. A lareira parcialmente fechada, que inclui uma porta de vidro com intuito de reduzir a ingestão de ar, permite uma melhoria na eficiência, comparativamente às lareiras abertas (Trozzi *et al.*, 2009). As lareiras apresentam elevadas taxas de combustão, pois operam com elevado excesso de ar, e apresentam elevadas emissões de material particulado. Estas podem ser explicadas pela relação inversamente proporcional entre as emissões de material particulado e as taxas de combustão de biomassa (Fernandes *et al.*, 2011).

1.2.2.2. Recuperadores de calor/fogões

Os recuperadores de calor ou fogões a lenha são equipamentos fechados, nos quais o calor é transferido para as imediações por radiação, principalmente através da porta de vidro (Trozzi *et al.*, 2009). No entanto, dado que o recuperador é colocado dentro da parede com todas as superfícies de transferência de calor cobertas, o mecanismo de transferência de calor mais importante é a convecção natural. Embora utilizem as duas formas de transferência de calor, os recuperadores de calor são geralmente classificados em radiantes ou circulantes (convecção), dependendo do modo predominante de transferência de calor. As paredes e a câmara de combustão estão forradas com materiais resistentes e apresentam geralmente uma grade no centro da câmara de combustão. O ar de

combustão é normalmente fornecido como ar primário e secundário e é controlado através de válvulas manuais (Loo e Koppejan, 2008).

Dentro desta categoria podem distinguir-se os fogões catalíticos e não catalíticos, os fogões de combustão avançada e os fogões de alvenaria/armazenamento de calor.

A incorporação da tecnologia catalítica nos sistemas de combustão surgiu nos anos 80, de forma a melhorar a eficiência de combustão e reduzir a formação de alcatrões. A tecnologia é similar à utilizada na exaustão dos veículos e permite a oxidação dos produtos de combustão a temperaturas inferiores às normais (EPA, 1989). O catalisador consiste num material cerâmico ou metálico em forma de favo de mel, que promove a oxidação dos poluentes na passagem dos gases de combustão pelo catalisador (EPA, 2009). No entanto, esta tecnologia apresenta algumas desvantagens para o utilizador, uma vez que é necessário substituir o catalisador com alguma periodicidade, pois este deteriora-se com o tempo. Os catalisadores podem sofrer inativação caso seja utilizado o tipo errado de combustível (como carvão ou madeira tratada) e podem ainda partir devido a choque mecânico ou térmico (EPA, 1989).

Os fogões não catalíticos incluem equipamentos que, apesar de não incorporarem um catalisador, permitem uma melhoria da eficiência de combustão ao compreenderem uma câmara de combustão secundária. Os produtos de combustão incompleta, formados na câmara de combustão primária, são oxidados na câmara de combustão secundária, onde é fornecido ar de combustão secundário que pode ser pré aquecido. O dimensionamento deste tipo de equipamento é efetuado de forma a atingir temperaturas elevadas na câmara de combustão, aumentar a turbulência para melhor mistura de ar/combustível e aumentar o tempo de residência dos gases na câmara de combustão (CMHC, 2008; EPA, 1989).

Os fogões de combustão avançada (Figura 1.4. (a)) são caracterizados por entradas múltiplas de ar e pré aquecimento do ar de combustão secundário através da permuta de calor com os gases de combustão quentes. Este dimensionamento permite atingir eficiências de combustão de cerca de 70% e permite a redução das emissões de monóxido de carbono (CO), compostos orgânicos voláteis não metano (COVNM) e partículas totais em suspensão (PTS) comparativamente com os fogões convencionais (Trozzi *et al.*, 2009).

Os fogões de alvenaria ou de armazenamento de calor (Figura 1.4. (b)) são fabricados em materiais que acumulam calor, como produtos de alvenaria ou materiais cerâmicos (Trozzi *et al.*, 2009). Estes equipamentos limitam a entrada de ar e a temperatura de combustão é bastante elevada. Durante a combustão de biomassa, o calor é libertado, principalmente por radiação, através da porta de vidro da frente. Nestes equipamentos, a biomassa queima rapidamente a taxas de combustão elevadas, Grande parte da energia térmica é retida na massa de pedra existente no fogão, o qual

continua a radiar o calor armazenado durante um período longo de tempo (1 a 2 dias) (Loo e Koppejan, 2008).

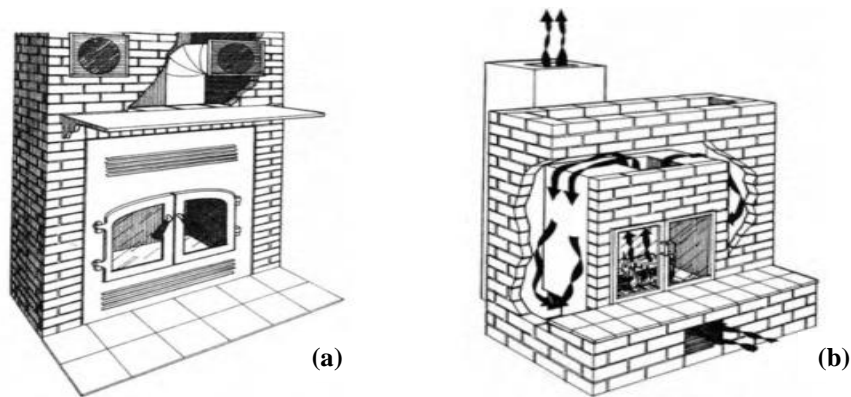


Figura 1.4. Fogão de combustão avançada (a) e Fogão de armazenamento de calor (b) (CMHC, 2008)

1.2.2.3. Fogões a pellets

Os queimadores de pellets para uso em caldeiras de aquecimento central foram desenvolvidos na década de 1990 e atualmente possuem uma parcela significativa do mercado de aquecimento doméstico. Na Áustria, Alemanha e Dinamarca, estes são os equipamentos mais comuns (Loo e Koppejan, 2008).

Os fogões a pellets apresentam geralmente um sistema de programação, um sistema de segurança, um sistema de ignição automática e um depósito de pellets interno. São equipamentos dimensionados para o aquecimento por radiação, através da porta frontal, e convecção forçada, através de ventiladores. O transporte do combustível do armazenamento até à entrada da câmara de combustão pode ser efetuada através um parafuso sem fim, caindo o combustível por gravidade através do canal de alimentação no queimador. A velocidade da alimentação é programada em função do nível de potência selecionado (Loo e Koppejan, 2008).

A entrada de ar primário encontra-se na base do equipamento e é efetuada através de um tubo até à grelha. O ar secundário é geralmente pré-aquecido e injetado através de pequenos orifícios. A parte inferior da grelha permite que as cinzas produzidas durante a combustão caiam por gravidade através desta. A velocidade do ventilador e a velocidade de alimentação de combustível variam de acordo com a potência requerida (Fiedler, 2004).

Dependendo da forma como os pellets são fornecidos ao queimador, podem ser distinguidos três tipos de queimadores: queimadores alimentados pelo topo, alimentados pela base e alimentados horizontalmente. A alimentação do queimador pelo topo apresenta a vantagem de existir separação

entre o armazenamento dos pellets e a zona de combustão, reduzindo os riscos de queima na parte posterior da fornalha (Fiedler, 2004; Loo e Koppejan, 2008).

1.2.2.4. Caldeiras

As caldeiras são geralmente instaladas numa zona técnica da habitação, como a garagem ou a cave, por exemplo, e são conectadas ao circuito de aquecimento, como a radiadores ou piso radiante. Os sistemas de aquecimento central utilizam uma rede de condutas de circulação de água para distribuir o calor por todas as divisões de uma habitação. Esta tecnologia foi amplamente utilizada no passado. No entanto, atualmente, o aumento da eficiência energética das habitações conduziu à preferência pela utilização de equipamentos com eficiências de combustão elevadas (CMHC, 2008). A caldeira pode ser ligada a um tanque de armazenamento de calor que consiste num reservatório de água. O tanque permite que a caldeira funcione com uma saída de calor regular, em vez de ser operada intermitentemente. Com um tanque de armazenamento, as condições de combustão aproximam-se das ideais, levando a emissões mais baixas e maior eficiência (Johansson *et al.*, 2004). Existem vários tipos de caldeiras para combustão de lenha, nomeadamente caldeiras “over-fire”, caldeiras “under-fire” e caldeiras “downdraught” (Loo e Koppejan, 2008).

As caldeiras “over-fire” (Figura 1.5. (a)) são as mais simples e baratas no mercado. A combustão tem lugar em todo o lote de combustível, sendo similar à que ocorre em fogões. A caldeira é normalmente equipada com uma entrada de ar primário abaixo da grade e entrada de ar secundário acima do lote de combustível, na zona de combustão de gás. O combustível é alimentado manualmente através da porta superior e as cinzas removidas pela porta inferior. É utilizada ventilação natural para operar a caldeira (Loo e Koppejan, 2008). A eficiência varia geralmente entre 50 e 65%, dependendo do dimensionamento do equipamento e carga. As emissões de poluentes resultantes de combustão incompleta do combustível podem ser elevadas, especialmente se a caldeira for operada com baixa carga (Trozzi *et al.*, 2009).

Nas caldeiras “under-fire” (Figura 1.5. (b)) a câmara de combustão é seccionada. A primeira câmara é utilizada para armazenar o combustível e para combustão e desvolatilização parcial de uma pequena quantidade deste último. Apenas uma parte do combustível, na parte inferior da câmara, sofre combustão. A combustão final tem lugar numa câmara separada. Normalmente é utilizada ventilação natural, mas, em alguns casos, este tipo de caldeiras pode incorporar um ventilador. Os custos de investimento são cerca do dobro comparativamente com as caldeiras “over-fire” (Loo e Koppejan, 2008). A combustão é mais estável devido à alimentação gravítica do combustível no leito de combustão, o que resulta em maior eficiência energética, cerca de 60 a 70%, e emissões mais reduzidas comparativamente com as caldeiras “over-fire” (Trozzi *et al.*, 2009).

As caldeiras “downdraught” são as mais inovadoras no setor da combustão de biomassa lenhosa. O ar de combustão secundário é introduzido na grade ou na câmara de combustão secundária e a combustão final tem lugar a temperaturas elevadas. Como a resistência dos gases de combustão é elevada é necessário a incorporação de um ventilador de ar para a combustão ou para os gases de combustão. O ventilador permite também a introdução e distribuição do ar de combustão primário e secundário na câmara de combustão (Loo e Koppejan, 2008).

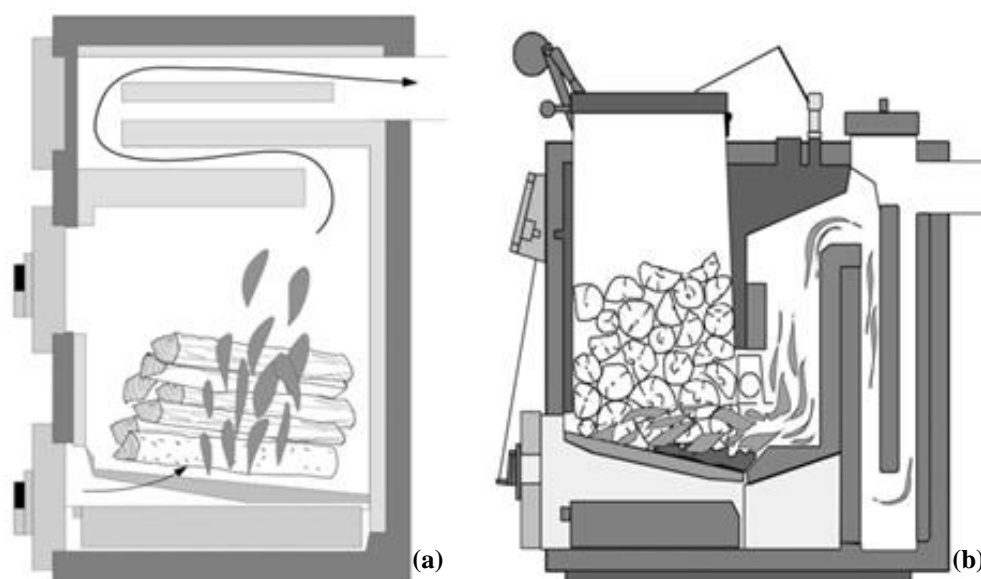


Figura 1.5. Caldeira “over-fire” (a) e caldeira “under-fire” (b) (Loo e Koppejan, 2008)

1.2.3. Emissões da combustão de biomassa

A principal desvantagem decorrente da combustão de biomassa, particularmente em aplicações de pequena escala, tais como lareiras, fogões e caldeiras, é o seu elevado nível de emissões provenientes da combustão incompleta em comparação com aplicações de combustão de combustíveis fósseis (Loo e Koppejan, 2008).

A importância das emissões de gases e de partículas que provêm da conversão da energia química, a partir de biomassa, em energia térmica, prende-se com o facto de estas poderem afetar gravemente a saúde pública (Schmidl *et al.*, 2011). A composição e quantidade de emissões são determinadas pelas condições de combustão, fornecimento de oxigénio, temperatura e composição do combustível (Koppmann *et al.*, 2005).

Como resultado do processo de combustão, podem ser distinguidos diferentes tipos de poluentes, nomeadamente os resultantes da combustão completa (NO, NO₂, CO₂ e H₂O), os

resultantes de combustão incompleta (CO, HC, HAP, alcatrão, fuligem, carbono, H₂, HCN, NH₃ e N₂O), partículas de cinzas (KCl, etc.), SO₂, HCl, PCDD / F, Cu, Pb, Zn, Cd, etc. (Nussbaumer, 2008).

1.2.3.1. Emissões de Combustão Completa

Um dos produtos principais resultantes da combustão de biomassa é o CO₂ proveniente do teor de carbono no combustível. No entanto, as emissões de CO₂ resultantes da queima de biomassa são consideradas neutras no que respeita ao efeito de estufa (Loo e Koppejan, 2008). As emissões de CO₂ estão diretamente ligadas à fase da combustão com chama, verificando-se que os níveis de emissão mais elevados ocorrem no momento em que a chama é mais intensa. Verifica-se também que nos momentos em que a variação de massa de combustível é mais acentuada, as concentrações deste gás atingem também as concentrações mais altas (Amorim *et al.*, 2013).

O óxido nítrico (NO) é o principal óxido de azoto formado durante a combustão a alta temperatura, resultando tanto da interação do azoto presente no combustível com o oxigénio do ar de combustão, como da conversão química do azoto atmosférico e oxigénio a altas temperaturas de combustão (Seinfeld e Pandis, 1998). Os óxidos de azoto (NO_x) são formados através de três mecanismos de reação distintos. O primeiro mecanismo consiste na conversão do azoto do combustível maioritariamente em NO e, em menor extensão, em NO₂. Os componentes chave do processo são a amónia (NH₃) e o cianeto de hidrogénio (HCN) que, caso exista O₂ suficiente disponível, serão convertidos principalmente a NO. O segundo mecanismo de formação de NO_x, mecanismo térmico, consiste na reação do azoto presente no ar de combustão com radicais de oxigénio a temperaturas acima de cerca de 1300 °C. A quantidade de NO formada aumenta com o aumento da temperatura. O terceiro mecanismo de formação de NO_x ocorre em condições de baixo teor de O₂, temperaturas acima de cerca de cerca de 1300 °C e na presença de hidrocarbonetos (Loo e Koppejan, 2008; Ndiema *et al.*, 1998; Nussbaumer, 2008; Obernberger *et al.*, 2006). Uma vez que a temperatura da chama, em equipamentos de combustão doméstica de biomassa, se encontra na gama entre os 800 e 1200 °C pode assumir-se que o primeiro mecanismo é o único significativo para formação de NO_x (Ndiema *et al.*, 1998; Obernberger *et al.*, 2006). Portanto, as emissões de NO_x aumentam com o aumento do teor de azoto no combustível. Outras variáveis que se revelam de extrema importância nas emissões deste composto compreendem o dimensionamento da câmara de combustão, temperatura de combustão e tecnologia de combustão aplicada (Obernberger *et al.*, 2006).

As emissões de óxido nitroso (N₂O) são resultado da oxidação completa do azoto do combustível (Loo e Koppejan, 2008). Este gás de efeito estufa é extremamente importante devido ao seu tempo de residência e à sua elevada capacidade de absorção de energia por molécula. Por unidade

de massa o potencial de aquecimento global do N_2O é cerca de 300 vezes maior do que o do CO_2 (Seinfeld e Pandis, 1998).

Os óxidos de enxofre (SO_x) são resultado da oxidação completa de enxofre no combustível. Apesar do dióxido de enxofre (SO_2) ser o principal óxido de enxofre formado, a temperaturas reduzidas pode ser também formado algum trióxido de enxofre (SO_3). O enxofre no combustível não é completamente convertido a SO_x . Uma fração significativa permanece nas cinzas, enquanto uma pequena fração é emitida na forma de sal (K_2SO_4) ou como ácido sulfídrico (H_2S), a temperaturas mais baixas (Loo e Koppejan, 2008). As emissões de SO_2 não são significativas na combustão de biomassa lenhosa, uma vez que geralmente esta categoria de combustível apresenta teores reduzidos de S (Oberberger *et al.*, 2006).

As partículas emitidas podem resultar do arraste de cinzas volantes ou serem formadas por aerossóis originados durante o processo de combustão. Enquanto as cinzas volantes apresentam tamanhos grosseiros (partículas de diâmetro superior a $1 \mu m$), os aerossóis possuem granulometrias submicrométricas (partículas de diâmetro inferior a $1 \mu m$). As cinzas volantes grosseiras resultam do arraste de partículas de combustível e de cinzas do leito de combustível. Os aerossóis resultam de reações entre o K ou Na e o Cl ou S, emitidos na fase gasosa durante a combustão. Subsequentemente por processos de nucleação e de condensação, os precursores gasosos originam partículas submicrométricas. Como estes compostos são caracterizados por reduzidas temperaturas de fusão, os aerossóis podem causar formação de depósitos em caldeiras e corrosão do equipamento (Loo e Koppejan, 2008).

Todos os combustíveis de biomassa virgens contêm metais pesados que permanecem na cinza ou evaporam, aderem à superfície das partículas emitidas para a atmosfera ou ficam retidos nas cinzas volantes. Os combustíveis de biomassa contaminados, tais como madeira pintada, podem conter níveis significativamente mais elevados de metais pesados (Loo e Koppejan, 2008).

Parte do teor de cloro, presente no combustível, é emitida como ácido clorídrico (HCl). O teor de cloro da madeira é muito baixo, no entanto, podem ser encontradas quantidades significativas em biomassa herbácea (*e.g.* palha). O cloro do combustível não é completamente convertido em HCl. A fração principal é retida em sais (KCl, NaCl), por reação com K e Na, enquanto a fração restante é emitida como dioxinas ou outros componentes orgânicos de cloro (Loo e Koppejan, 2008).

1.2.3.2. Emissões de Combustão Incompleta

A conversão do carbono presente no combustível para CO₂ concretiza-se através de várias etapas elementares e de diferentes reações. O monóxido de carbono (CO) é considerado como um bom indicador da qualidade de combustão (Loo e Koppejan, 2008). O monóxido de carbono é produzido quando o fornecimento de ar de combustão é ministrado em menor quantidade do que as necessidades estequiométricas. Sob condições adequadas de temperatura e de concentração de oxigénio, o CO é oxidado a CO₂ (Ndiema *et al.*, 1998). As concentrações de CO mais elevadas ocorrem na fase da combustão sem chama, a fase latente, aumentando à medida que diminui a concentração de CO₂. À medida que o processo de combustão avança, as variações de massa de combustível diminuem e as concentrações de CO aumentam (Amorim *et al.*, 2013).

O metano (CH₄), por ser um GEE direto, é geralmente mencionado separadamente dos outros hidrocarbonetos (Loo e Koppejan, 2008). Para além de GEE, desempenha um papel importante na química da troposfera. Como é um absorvente forte da radiação infravermelha, contribui significativamente para o balanço de vapor de água estratosférico e afeta diretamente a química do ozono estratosférico (Koppmann *et al.*, 2005). A formação de metano durante a combustão da biomassa depende de uma variedade de fatores. Entre os mais influentes no processo, contam-se o dimensionamento do equipamento de combustão, a complexidade da química e tamanho da biomassa e a temperatura de decomposição (Ndiema *et al.*, 1998).

O grupo dos compostos orgânicos voláteis não metano (COVNM) inclui todos os hidrocarbonetos com exceção do CH₄, HAP e outros hidrocarbonetos pesados que condensam e formam as emissões de partículas (Loo e Koppejan, 2008).

Os HAP são geralmente mencionados separadamente de outros hidrocarbonetos devido aos seus efeitos cancerígenos (Loo e Koppejan, 2008). Durante a combustão a elevadas temperaturas e com níveis de oxigénio relativamente baixos, a matéria orgânica presente é, em parte, quebrada em pequenos fragmentos moleculares, principalmente radicais livres, que se recombinaem para formar HAPs à medida que a temperatura diminui (Obaidullah *et al.*, 2012).

As emissões de partículas provenientes da combustão incompleta podem ser fuligem, hidrocarbonetos condensados pesados (alcatrões) ou carbonizado (Loo e Koppejan, 2008). A fuligem é uma mistura complexa que consiste principalmente em carbono elementar (EC) e material orgânico. As partículas de fuligem são formadas no interior da chama, na zona rica em combustível, através de mecanismos complexos. A formação destas partículas tem início durante a desvolatilização e a combustão de compostos voláteis, quando os fragmentos de hidrocarbonetos abandonam as partículas de combustível. Estes fragmentos partem posteriormente em fragmentos mais pequenos que reagem entre si e com os gases da vizinhança formando anéis aromáticos. Estes anéis formam os HAP que, após crescimento, originam as partículas de fuligem (Obaidullah *et al.*,

2012). As partículas de carbonizado podem ser arrastadas nos gases de combustão, devido à baixa densidade específica, quando o caudal de gás de combustão for elevado. Os hidrocarbonetos pesados condensados contribuem em larga extensão para os níveis de emissões de partículas totais em aplicações de combustão de biomassa de pequena escala. De modo idêntico às emissões de CO, as emissões de partículas resultam de temperaturas de combustão demasiado baixas, tempos de residência muito curtos, ou do défice de oxigénio (Loo e Koppejan, 2008).

As dioxinas constituem um grupo que abrange 75 dibenzo-*p*-dioxinas (PCDDs) e dibenzofuranos policlorados (135 PCDFs). Os dois sub-grupos são estruturalmente muito semelhante, diferindo apenas no número e arranjo espacial dos átomos de cloro na molécula. As dioxinas e furanos (PCDD/PCDF = PCDD/F) são um grupo de componentes altamente tóxicos formados na presença de elevadas concentrações de oxigénio, na gama de temperatura entre 180 e 500 °C, na superfície de partículas de cinzas volantes inqueimadas. Para a formação destes compostos é necessário a presença de um catalisador (Cu), carbono, cloro e oxigénio (Loo e Koppejan, 2008; Obernberger *et al.*, 2006). A amónia (NH₃) é formada durante os processos de pirólise e gaseificação que ocorrem para oxidar os componentes contendo azoto (Loo e Koppejan, 2008). A velocidade de aquecimento, a temperatura e o tamanho da biomassa têm efeitos substanciais sobre a conversão primária de azoto nas reações secundárias que influenciam a formação de NH₃, HCN e HNCO e sua interconversão (Williams *et al.*, 2012).

1.2.4. Fatores de Emissão de Material Particulado

Como já foi referido, a combustão residencial de biomassa é uma fonte importante de poluentes gasosos e material particulado (*e.g.* Johansson *et al.*, 2004; McDonald *et al.*, 2000). A consciencialização do papel preponderante da combustão residencial de biomassa na qualidade do ar e a confirmação, por estudos epidemiológicos, dos efeitos do material na saúde humana (Dockery, 2009; McCracken *et al.*, 2012; Neas, 2000) motivaram a realização de diversos estudos com o intuito de quantificar e caraterizar as emissões provenientes deste setor. Este subcapítulo é, portanto, dedicado à compilação e discussão de alguns dos resultados apresentados na literatura.

O estudo de McDonald *et al.* (2000) compreendeu diversos ensaios com o objetivo de caraterizar e quantificar as emissões, gasosas e particuladas, de “*hardwoods*” e “*softwoods*” em dois equipamentos distintos (lareira e recuperador de calor). Os fatores de emissão de PM_{2,5} determinados permitiram avaliar a influência do equipamento utilizado. A combustão na lareira resultou em fatores de emissão médios de 5,1 g.kg⁻¹ (bs) para “*softwoods*” e 5,7 g.kg⁻¹ (bs) para “*hardwoods*”, ao passo que, para o recuperador de calor, a média dos fatores de emissão resultantes da queima de “*hardwoods*” foi de 4,7 g/kg (bs).

Fine *et al.* (2001, 2002) realizaram um conjunto de ensaios de combustão utilizando uma lareira de alvenaria convencional com o intuito de quantificar e caracterizar as emissões de uma grande variedade de biomassa proveniente das espécies arbóreas predominantes nos Estados Unidos. A média obtida para os fatores de emissão de $PM_{2,5}$ dos ensaios da queima de biomassa proveniente do sul e do norte do país foi de $5,3 \text{ g.kg}^{-1}$. Para além dos ensaios realizados com a lareira, os autores estudaram também as emissões de $PM_{2,5}$ resultantes da queima de diversos tipos de biomassa num fogão com catalisador e num fogão não catalítico. Os fatores de emissão médios de $PM_{2,5}$ observados para cada um dos equipamentos variaram entre $0,9\text{-}3,4 \text{ g.kg}^{-1}$ (btq) para o fogão não catalítico e entre $1,2\text{-}2,2 \text{ g.kg}^{-1}$ (btq) para o fogão com catalisador (Fine *et al.*, 2004). Na Tabela 1.7. encontram-se compilados alguns dos fatores de emissão obtidos para diferentes espécies arbóreas consideradas pelos autores. A observação dos resultados permite concluir que, de facto, a tipologia de biomassa lenhosa é um parâmetro que influencia os fatores de emissão.

Tabela 1.7. Fatores de emissão obtidos na queima de espécies arbóreas americanas em fogão catalítico e não catalítico (adaptado de Fine *et al.*, 2004).

Combustível	Catalisador	FE PM_{10} (g.kg^{-1} , bs)
<i>Acer rubrum</i>	Não	$0,9 \pm 0,2$
<i>Pinus taeda</i>	Não	$2,0 \pm 0,3$
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	Não	$1,1 \pm 0,2$
	Sim	$1,2 \pm 0,2$

Na Tabela 1.8. encontra-se um resumo dos fatores de emissão (g.kg^{-1} de biomassa queimada) determinados por diferentes autores utilizando uma lareira como equipamento de combustão residencial. Os fatores de emissão de partículas podem apresentar grande variação, devido ao tipo de biomassa queimada, características da instalação de combustão, técnicas de diluição utilizadas para efetuar a amostragem, entre outros (*e.g.* Fine *et al.*, 2004; Gonçalves *et al.*, 2010).

Tabela 1.8. Fatores de emissão obtidos na queima de espécies arbóreas utilizando lareiras.

	FE PM _{2,1}	FE PM _{1,8}	FE PM ₁₀	FE PM _{2,5}
Combustível	(Rogge <i>et al.</i> , 1998)	(Schauer <i>et al.</i> , 2001)	(Duarte, 2011)	(Gonçalves <i>et al.</i> , 2012)
Pinheiro	13,0 ± 4,0	9,50 ± 1,0	14,50 ± 5,61	6,90 ± 3,60
Eucalipto	-	8,50 ± 0,8	17,34 ± 4,28	12,0 ± 7,60
Carvalho	6,20	5,10 ± 0,5	-	14,0 ± 9,70

Em Portugal, têm sido realizados inúmeros estudos na área. Estes estudos revelam-se de extrema importância, uma vez que compreendem a quantificação e caracterização das emissões proveniente de equipamentos de combustão e biomassa lenhosa tipicamente utilizados nas residências portuguesas. Os inventários de emissões e os modelos no recetor, fotoquímicos e de alterações climáticas tinham vindo a utilizar valores obtidos para biomassas e equipamentos de combustão não característicos dos países do sul da Europa. A obtenção de fatores de emissão representativos da realidade mediterrânea permite melhorar os inventários e a qualidade dos resultados de modelização. Na Tabela 1.9. encontram-se os fatores de emissão obtidos para as duas espécies arbóreas mais comuns em Portugal, o pinheiro (*Pinus pinaster*) e o eucalipto (*Eucalyptus globulus*). O carvalho (*Quercus suber*) é uma espécie difundida na região do centro e sul do país, enquanto a acácia (*Acacia longifolia*), uma espécie invasora, é facilmente encontrada nas áreas costeiras. A análise da Tabela 1.9. permite aferir a importância do equipamento de combustão nos perfis de emissão de matéria particulada. Os fatores de emissão de PM_{2,5} obtidos por Fernandes *et al.* (2011) e Duarte (2011) utilizando um recuperador de calor, de uso comum nas residências portuguesas (Gonçalves *et al.*, 2012), são muito superiores aos fatores de emissão obtidos por Fernandes *et al.* (2011) para um fogão com rótulo ecológico. Desta análise, parece poder-se concluir que o fator de maior influência nas emissões deste setor é o equipamento e não a biomassa utilizada. O estudo de Fernandes *et al.* (2011) concluiu que, a única “softwood” testada (pinheiro), no recuperador de calor, gerou as emissões mais baixas de partículas, sendo esta tendência corroborada pelos resultados obtidos em estudos anteriores (Duarte, 2011; McDonald *et al.*, 2000).

Tabela 1.9. Fatores de emissão obtidos na queima de espécies arbóreas portuguesas utilizando diferentes equipamentos de combustão.

Combustível	(Duarte, 2011)	(Fernandes <i>et al.</i> , 2011)	(Fernandes <i>et al.</i> , 2011)
	Recuperador de calor	Recuperador de calor	Fogão com rótulo ecológico
	FE _{PM₁₀} (g.kg ⁻¹ , bs)	FE _{PM_{2,5}} (g.kg ⁻¹ , bs)	FE _{PM_{2,5}} (g.kg ⁻¹ , bs)
<i>Pinus pinaster</i>	3,99 ± 1,71	5,17 ± 4,27	1,12 ± 0,25
<i>Eucalyptus globulus</i>	6,57 ± 3,41	10,18 ± 6,72	2,07 ± 0,85
<i>Quercus suber</i>	6,39 ± 1,94	8,25 ± 6,10	2,89 ± 0,90
<i>Acacia longifolia</i>	-	7,93 ± 4,27	1,22 ± 0,19

Como já foi referido, a tecnologia utilizada na combustão doméstica de biomassa tem uma influência preponderante nos perfis de emissão observados. Este fato é especialmente notório quando se comparam as emissões resultantes da utilização de sistemas operados manualmente e sistemas de operação automática. O estudo de Schmidl *et al.* (2011) aferiu precisamente a elevada variabilidade entre sistemas manuais e automáticos. As concentrações de PM₁₀ obtidas pelos autores estiveram entre 12 a 21 mg.m⁻³ para sistemas automáticos (fogão e caldeira a pellets) e entre 111 a 151 mg.m⁻³ para sistemas operados manualmente (fogão típico e fogão com entrada de ar secundário).

O estudo de Johansson *et al.* (2003) reportou emissões 50 vezes mais elevadas em fogões e lareiras comparativamente a equipamentos mais controlados. Johansson *et al.* (2004) observaram concentrações de PM, em caldeiras antigas, cerca de 180 vezes superiores às observadas utilizando queimadores modernos a pellets.

Schmidl *et al.* (2011) verificaram também a variabilidade nas concentrações e na composição das partículas emitidas. Enquanto nos equipamentos de operação manual, 70% da massa de PM₁₀ emitidas eram constituídas por carbono total (TC), para os equipamentos de combustão automáticos, as partículas emitidas consistiram maioritariamente em sais inorgânicos de potássio. A massa de partículas emitida durante a combustão de biomassa, em equipamentos de combustão operados manualmente, é composta principalmente por OC, sendo o segundo componente mais importante o EC. Fine *et al.* (2001) reportaram que entre 40 a 100% da massa das partículas finas era material orgânico, no caso da utilização de uma lareira convencional. Alves *et al.* (2011) concluíram que, o

OC apresentava um contributo de aproximadamente 50% da massa de partículas finas emitidas durante a combustão de lenha em equipamentos tradicionais, representando em média $92 \pm 4\%$ do carbono total das $PM_{2,5}$. No entanto, Fernandes *et al.* (2011) constataram que as partículas emitidas pelo processo de combustão num equipamento de elevada eficiência continham frações mássicas de EC mais elevadas comparativamente às de OC Tabela 1.10. As temperaturas de combustão elevadas e condições de chama vigorosas verificadas no equipamento de combustão eficiente são propícias à formação de EC. Por outro lado, o menor conteúdo de OC pode estar associado à menor produção de compostos gasosos inqueimados, devido à elevada temperatura de combustão. Fine *et al.* (2004) verificaram que a utilização de um fogão catalítico tendia a aumentar o conteúdo em EC das partículas emitidas, justificando esta observação com a maior pirólise dos compostos orgânicos durante a combustão catalítica secundária.

Tabela 1.10. Fração mássica de OC e EC obtidos na queima de diferentes espécies arbóreas utilizando diferentes equipamentos de combustão.

Combustível	OC/PM (%)	EC/PM (%)		Equipamento
Pinheiro (<i>softwood</i>)	56,0	1,4	(Schauer <i>et al.</i> , 2001)	Lareira
	43,2	7,5	(Alves <i>et al.</i> , 2011)	Lareira
	49,2	3,9	(Alves <i>et al.</i> , 2011)	Fogão
	26,0	37,1	(Fernandes <i>et al.</i> , 2011)	Fogão certificado
Eucalipto (<i>hardwood</i>)	43,7	2,6	(Schauer <i>et al.</i> , 2001)	Lareira
	43,2	2,2	(Alves <i>et al.</i> , 2011)	Lareira
	48,0	3,7	(Alves <i>et al.</i> , 2011)	Fogão
	31,8	13,4	(Fernandes <i>et al.</i> , 2011)	Fogão certificado
Carvalho (<i>hardwood</i>)	59,1	3,2	(Schauer <i>et al.</i> , 2001)	Lareira
	51,8	2,6	(Alves <i>et al.</i> , 2011)	Lareira
	53,6	1,9	(Alves <i>et al.</i> , 2011)	Fogão
	42,8	11,3	(Fernandes <i>et al.</i> , 2011)	Fogão certificado

Os rácios de OC/EC podem ser importantes na distinção de fontes emissoras de matéria particulada carbonácea (Fernandes *et al.*, 2011; Gonçalves *et al.*, 2010; McDonald *et al.*, 2000).

Rácios mais baixos são característicos das emissões de combustão de combustíveis fósseis, enquanto rácios mais elevados são típicas da combustão de biomassa. McDonald *et al.* (2000) apresentaram rácios OC/EC médios de 3,9 para “*softwoods*” e de 9 e 7,9 para “*hardwoods*” utilizando uma lareira e um fogão, respetivamente. Fernandes *et al.* (2011) reportaram rácios OC/EC de 0,85 para a queima de “*softwood*” e de 3,14 a 4,39 para a queima de “*hardwoods*” no fogão com rótulo ecológico. Alves *et al.* (2011) obtiveram um rácio médio de $15,4 \pm 7,24$ para os ensaios realizados em lareira e recuperador de calor com diversas espécies lenhosas.

2. Medidas de Mitigação das Emissões da Combustão de Biomassa

A redução das emissões pode ser conseguida por duas vias: (i) atuando preventivamente para evitar a formação de poluentes (medidas primárias) ou (ii) removendo os poluentes do efluente gasoso antes da sua descarga na atmosfera (medidas secundárias). Enquanto uma medida primária assenta na modificação do processo de combustão, uma medida secundária é concretizada após o processo de combustão (Loo e Koppejan, 2008).

2.1. Medidas Primárias

Os parâmetros operatórios mais importantes para garantir condições de combustão completa são o fornecimento suficiente de ar de combustão, uma temperatura de combustão elevada e uma mistura adequada do ar de combustão e dos gases de exaustão (Loo e Koppejan, 2008; Nussbaumer, 2003). Neste subcapítulo serão discutidos cada um dos referidos parâmetros, bem como a utilização de conversores catalíticos como medidas de redução das emissões.

2.1.1. Fornecimento de ar de combustão

Embora o processo de combustão possa apresentar um excesso de ar, em muitos casos verificam-se condições de combustão latente, isto é, fraca mistura e défice de oxigénio. A entrada de ar nos equipamentos de combustão doméstica de biomassa pode ser efetuada através de ventilação natural ou forçada. Quando a ventilação é natural, o operador controla o processo manualmente através da abertura da válvula de entrada de ar, o que geralmente implica condições de queima inadequadas com entrada de ar demasiado elevada ou reduzida (Tissari, 2008).

Após a secagem do combustível, o parâmetro que controla o processo de combustão é a razão entre a quantidade de ar de combustão adicionado e a quantidade de oxigénio necessária para uma combustão completa. Com uma razão inferior a 1 ocorre a oxidação incompleta do combustível e apenas uma parte da energia deste último é convertida em energia térmica. Adicionando demasiado ar de combustão, o processo é arrefecido, o que provoca combustão incompleta e perdas térmicas. Assim, teoricamente, a razão deveria ser igual a 1. Com uma razão inferior a 1, a combustão completa pode obter-se através da combustão por estágios (Oberberger *et al.*, 2006). A injeção de ar por estágios implica que parte do ar de combustão seja fornecida diretamente ao leito de combustível (ar de combustão primário). A parcela restante do ar de combustão (ar de combustão secundário) é injetada na zona de queima para oxidar os compostos gasosos libertados a partir do leito de combustível (Nussbaumer, 2003). O modo mais eficiente de implementar a introdução do ar por

estágios é dividir geometricamente a câmara de combustão em duas zonas, uma zona primária de combustão, onde o combustível e o ar primário de combustão são introduzidos, e uma zona de combustão secundária, em que os gases de combustão são queimados com o ar de combustão secundário (Brunner *et al.*, 2009).

Quando se aplica a combustão por estágios, o caudal de ar de combustão primário deve ser mantido tão baixo quanto possível, utilizando sempre uma proporção abaixo das necessidades estequiométricas. Esta medida permite manter temperaturas moderadas no leito de combustível, o que reduz a fusão das cinzas, a formação de escória e a libertação de espécies formadoras de aerossol inorgânico. Permite também aplicar maiores quantidades de ar de combustão secundário, a uma proporção igual de ar total de combustão, o que implica maior turbulência e melhor mistura entre gases de exaustão e ar de combustão secundário. Além disso, as taxas reduzidas de ar primário levam à redução da velocidade do ar de combustão no leito de combustível, reduzindo o arrastamento de partículas de combustível, carvão e cinzas. A diminuição da entrada de ar primário pode também reduzir as emissões de partículas finas formadas durante o arrefecimento dos gases de combustão, e ainda as emissões de NO_x (Brunner *et al.*, 2009).

2.1.2. Mistura do ar de combustão e gases de exaustão

Para que as concentrações de poluentes resultantes de combustão incompleta possam ser reduzidas a níveis tão baixos quanto possível (idealmente zero) é necessário alcançar uma mistura eficiente entre o ar de combustão e os gases combustíveis e um tempo de residência satisfatório para a oxidação dos gases de exaustão. Uma boa mistura reduz a quantidade de ar de combustão necessária, fornecendo um excesso de ar local e global e temperaturas de combustão elevadas. A mistura eficiente pode ser conseguida através da combustão em dois estágios (Nussbaumer, 2010). A distribuição do ar de combustão primário e secundário, dentro da câmara de combustão e na zona de chama, influencia a qualidade de mistura do ar de combustão e combustível, e assim o tempo de residência e a temperatura necessária para a combustão completa (Loo e Koppejan, 2008; Brunner *et al.*, 2009; Nussbaumer, 2010). Com o aumento do tempo de residência dos gases de combustão na atmosfera redutora, na zona de combustão primária, as emissões de NO_x, são diminuídas significativamente. É de extrema relevância conseguir uma boa mistura do ar de combustão secundário com os gases provenientes da câmara de combustão primária. Devem, portanto, ser otimizados vários parâmetros, entre os quais se contam a geometria da câmara de combustão e o diâmetro, número, localização e orientação dos bocais de injeção de ar secundário. O diâmetro e número de bocais de injeção determinam a velocidade de saída do ar de combustão e, por conseguinte, também o grau de turbulência. Com maiores velocidades de saída de ar podem atingir-

se graus superiores de turbulência. No entanto, deve ser tido em conta que o aumento da perda de pressão, aumenta também as necessidades energéticas. Consequentemente, é necessário encontrar um compromisso inteligente entre custos de consumo de energia auxiliares e otimização de turbulência (Brunner *et al.*, 2009). A mistura inadequada provoca zonas ricas em combustível, aumentando as emissões. Devido ao elevado teor em voláteis dos combustíveis de biomassa lenhosa, uma combustão secundária completa é também importante. Em equipamentos de combustão modernos, o ar de combustão é fornecido uniformemente em três etapas para a câmara de combustão ou queimador. O ar primário regula a taxa de combustão, enquanto o secundário e terciário melhoram a combustão secundária. A introdução do ar secundário aquecido no topo da câmara de combustão primária aumenta a ignição dos gases de combustão na câmara de combustão secundária. Em caldeiras modernas é frequente a utilização de sensores de O₂ (sondas lambda) ou de HC (hidrocarbonetos) de forma a garantir boas condições de combustão e um suprimento de ar suficiente (Tissari, 2008).

2.1.3. Temperatura de combustão

A temperatura de combustão afeta a queima dos compostos resultantes do processo. As reações de oxidação são mais rápidas e mais completas e os tempos de combustão menores a temperaturas elevadas. Nos equipamentos de combustão doméstica de biomassa o calor pode ser transferido por radiação, convecção ou por condução. Para atingir condições de combustão completa é necessário minimizar as perdas de calor da câmara de combustão. A capacidade calorífica e densidade, espessura, isolamento e propriedades da superfície do material utilizado na construção da câmara afetam a temperatura de combustão (Tissari *et al.*, 2009). Embora a mistura do ar de combustão com os gases de combustão seja o fator mais importante para alcançar condições de combustão mais completa, as temperaturas do equipamento desempenham um papel importante. O gás de combustão deve ter suficiente tempo de residência, a temperaturas superiores a 800 °C, a fim de completar as reações de oxidação. Assim, constitui uma vantagem não arrefecer ou arrefecer moderadamente a câmara de combustão secundária onde têm lugar as principais reações de combustão completa (Brunner *et al.*, 2009).

2.1.4. Conversores catalíticos

Um conversor catalítico consiste numa composição cerâmica durável, resistente ao calor e que apresenta uma configuração celular ou alveolar. O monólito cerâmico é coberto com um catalisador de um metal nobre (platina geralmente, ródio ou paládio, ou combinações destas), ou óxidos de metal. É de extrema importância a estabilidade térmica do catalisador para evitar a sua desativação. A

eficiência de redução das emissões do catalisador depende de várias variáveis, tais como o material catalisador, a área da superfície, a temperatura de operação, o perfil de temperatura ao longo do catalisador, o tempo de permanência, o componente de emissão entre outras (Loo e Koppejan, 2008).

Um catalisador potencia a ocorrência de reações químicas uma vez que a energia de ativação para as reações na superfície catalítica é, em geral, muito menor do que para as reações equivalentes em fase gasosa. Assim, os catalisadores podem reduzir eficazmente o nível de emissões provenientes de combustão incompleta no gás de combustão a temperaturas inferiores. Os catalisadores apresentam locais ativos onde estas reações ocorrem, sem que este seja consumido (Hytönen *et al.*, 2006). Nos locais ativos do catalisador, os reagentes são adsorvidos, reagem e finalmente desadsorvem como produtos provenientes da superfície catalítica (Loo e Koppejan, 2008).

Um fator limitante do potencial de redução em equipamentos de combustão de biomassa de pequena escala é a queda de pressão ao longo do conversor catalítico. A comparação dos níveis de emissão de um fogão a lenha equipado com um conversor catalítico com os níveis de emissão de um fogão a lenha tradicional com um dimensionamento de ar de combustão por estágios, em condições operacionais semelhantes, mostrou que o fogão a lenha com o catalisador alcançou níveis muito mais baixos para a emissão de CO. No entanto, para hidrocarbonetos e partículas, a diferença foi menor (Loo e Koppejan, 2008).

2.2. Medidas Secundárias

Para remover partículas presentes num efluente gasoso, este deve passar por uma zona na qual as partículas fiquem sob a influência de uma força que as desvie da trajetória da corrente gasosa. O tamanho da partícula é um fator preponderante na eficácia dos diferentes sistemas de despoejamento, a menor dimensão do material particulado geralmente constitui uma dificuldade acrescida para a separação. A separação do material particulado pode ser efetuada por inércia, quando a partícula colide com a superfície de colheita, por intersecção, quando a partícula é atraída para a superfície de colheita devido à existência de forças eletrostáticas e/ou inerciais ou por mecanismos difusivos, quando se observa uma diferença de concentração ou de temperatura entre o gás e a superfície de colheita (Flagan e Seinfeld, 1998).

Nem todas as tecnologias de despoejamento se adaptam a todas as necessidades. Entre os fatores determinantes contam-se o tamanho da partícula, eficiência de recolha requerida, o fluxo de gás, o tempo entre limpezas, a natureza específica das partículas, e a presença de alcatrão no gás de combustão. Loo e Koppejan (2008) apresentam um conjunto de tópicos a partir dos quais a seleção de tecnologias de controlo de partículas, para efluentes gasosos provenientes da combustão de biomassa, pode ser efetuada:

- Partículas aderentes (por exemplo, alcatrão) devem ser recolhidas num líquido, como num purificador, ciclone, filtro de mangas ou precipitador eletrostático, cujas superfícies de recolha sejam continuamente revestidas com uma película de líquido que flui. Também deve ser selecionada o melhor método para processar o líquido contaminado assim produzido.
- As partículas que aderem bem umas às outras, mas não a superfícies sólidas, são fáceis de recolher. Aquelas que fazem o inverso muitas vezes precisam de superfícies especiais, por exemplo filtros de mangas revestidos com teflon que libertam as partículas coletadas durante a limpeza.
- As propriedades elétricas das partículas são de extrema importância para a utilização de precipitadores eletrostáticos, isto porque as cargas eletrostáticas induzidas pela fricção nas partículas podem ajudar ou dificultar a colheita.
- Para as partículas não aderentes, maiores do que cerca de 5 mm, o ciclone é provavelmente o único dispositivo a considerar.
- Para partículas muito menores que 5 mm utilizam-se geralmente precipitadores eletrostáticos, filtros de mangas e lavadores.

A remoção de material particulado de um efluente gasoso pode ser efetuada, portanto, através de várias operações entre as quais se contam a separação ciclónica, a precipitação eletrostática, a filtração seca e a lavagem húmida. Neste subcapítulo será efetuada uma análise geral e breve aos princípios de funcionamento dos equipamentos enumerados. No entanto, é importante ter consciência que em muitos casos estes sistemas de despoeiramento não são economicamente viáveis em instalações de combustão de pequena escala, sendo a sua utilização geralmente reservada para instalações de combustão industriais (Tissari, 2008).

2.2.1. Ciclones e Multiciclones

A separação de partículas nos ciclones é baseada no princípio da gravidade combinado com forças centrífugas. O efluente gasoso e as partículas são expostos a forças centrífugas que proporcionam o embate das partículas nas paredes do ciclone e, subsequentemente, a força gravítica garante uma trajetória descendente até ao recipiente de recolha, efetuando-se deste modo a subtração do material particulado do efluente gasoso (Flagan e Seinfeld, 1998). A eficácia destes despoeiradores é elevada para partículas relativamente grosseiras e pesadas (>10 µm), mas limitada para partículas finas. Estes despoeiradores são caracterizados pelo seu baixo custo, custos operatórios moderados e simplicidade de operação e manutenção e também pelo facto de poderem ser usados

em condições extremas de temperatura e pressão (Loo e Koppejan, 2008). A eficiência de recolha de um ciclone aumenta com o aumento (i) do tamanho das partículas, (ii) da densidade de partículas (iii), da velocidade de entrada do gás, (iv) do comprimento do corpo do ciclone e (v) do número de rotações do gás. Por outro lado, a eficiência diminui com o aumento (i) do diâmetro do ciclone, (ii) do diâmetro do tubo de saída do gás, e (iii) da área de entrada do gás (Flagan e Seinfeld, 1998). A eficiência de separação de um ciclone, pode ser melhorada através do aumento da força centrífuga, através da redução do diâmetro do ciclone. A fim de evitar a perda de capacidade, vários ciclones podem ser utilizados em paralelo. Esta associação é designada por multiciclone. Os multiciclones são, contudo, mais complexos e, portanto, mais caros. Além disso, a queda de pressão é mais elevada em comparação com um único ciclone, resultando consumos de energia elevados (Loo e Koppejan, 2008).

2.2.2. Precipitadores Eletrostáticos

A utilização de forças elétricas na eliminação de material particulado de gases tem uma longa história. As primeiras aplicações industriais de sucesso datam de 1908 (Hytönen *et al.*, 2006). A criação de forças eletrostáticas nas partículas é induzida quando as partículas atravessam um campo elétrico permanente gerado pela existência de uma diferença de potencial elétrico entre eletrodos emissores e eletrodos de coleta (Flagan e Seinfeld, 1998). Na prática, a separação pode ser feita em uma ou duas fases. A maioria dos precipitadores eletrostáticos efetuam a separação numa fase. No caso de separação em duas fases, a carga das partículas é feita em primeiro lugar num forte campo elétrico, após o qual um campo relativamente fraco separa as partículas. Os precipitadores eletrostáticos permitem obter eficiências de recolha acima de 99%. Estes despoeiradores recolhem partículas muito pequenas podendo ser efetuada recolha seca ou húmida e operam a temperaturas acima dos 480 °C (Loo e Koppejan, 2008). A utilização de precipitadores eletrostáticos em unidades de grande escala, baseia-se nos mesmos princípios físicos de funcionamento que os equipamentos de pequena escala/domésticos. Todavia, os dois extremos de operação requerem soluções práticas distintas. Precipitadores eletrostáticos industriais apresentam áreas de colheita elevadas, sistemas de controlo sofisticados e sistemas de limpeza *on line* complexos. Estas características contribuem para a elevada eficiência e custo destes sistemas. Pequenos precipitadores eletrostáticos são otimizados de forma a apresentarem um custo de investimento inicial reduzido de forma a serem utilizados em habitações. O grande problema da utilização destes equipamentos, em unidades de combustão de pequena escala, consiste na combinação da construção sofisticada a preço reduzido. Caso, a temperatura e composição do efluente não necessitem de cuidados especiais e a limpeza seja efetuada

pelo operador, os pequenos precipitadores eletrostáticos podem ser dimensionados de forma relativamente simples (Hytönen *et al.*, 2006).

2.2.3. Filtros de Mangas

Um dos processos mais eficazes para separar as partículas de um efluente gasoso é por filtração seca através de um obstáculo, como por exemplo fibras. Ao passar por este substrato as partículas são subtraídas ao efluente gasoso. As partículas colhidas pelo meio filtrante, servem posteriormente, elas próprias como um eficiente meio filtrante adicional. Quando a perda de carga é elevada efetua-se a limpeza das fibras. Para efetuar a escolha da fibra a utilizar é necessário ter em conta a composição e a temperatura do efluente produzido. A eficiência de separação de filtros de mangas é bastante elevada (pode ser obtida eficiência acima de 99%), mesmo com altas taxas de fluxo de gás de combustão e elevado teor de partículas. A temperatura de operação está limitada a 250 °C (Loo e Koppejan, 2008).

2.2.4. Lavadores

Contrariamente aos processos de separação anteriores, que são secos, a lavagem húmida de efluentes gasosos exige a adição de um líquido, ocorrendo a separação de partículas por impacção em obstáculos sob a forma de gotas, bolhas ou superfícies molhadas. Os lavadores húmidos removem eficientemente partículas de diâmetros superiores a 2,5 µm e partículas ultra finas (diâmetro inferior a 0,1 µm). No entanto, para partículas na gama de 0,1 a 1 µm, que corresponde à grande fração de partículas emitidas pela combustão de biomassa, os lavadores apresentam eficiências reduzidas (Hytönen *et al.*, 2006). Nos lavadores, as partículas são removidas do gás de combustão por gotículas de vários tamanhos. As partículas são removidas por colisão e interceção entre as gotículas e partículas. Com o impacto, as partículas são humedecidas e transportadas pela gotícula de água, efetuando assim a remoção. Quantas mais gotículas forem formadas, maior a eficiência da unidade. Os lavadores húmidos aplicam-se em várias circunstâncias e, em particular, quando o efluente se apresenta húmido e se pretende a remoção simultânea de partículas e gases ou a remoção de aerossóis. Os lavadores permitem a remoção simultânea de alguns componentes gasosos solúveis, através de absorção (SO₂, NO_x, CO₂, HCl, HF, NH₃, etc.), e partículas (Loo e Koppejan, 2008).

2.3. Medidas de Incentivo Público

Como já foi referido, as condições de operação são um fator preponderante nas emissões da combustão doméstica de biomassa. Assim, a educação pública é uma medida de extrema importância

para a redução das emissões deste setor. Em países como os Estados Unidos são frequentemente levadas a cabo diversas campanhas com o intuito de reduzir as emissões da combustão doméstica de biomassa, através da educação/sensibilização das populações. Este subcapítulo compila um conjunto de medidas aplicadas nos EUA (EPA, 2009; Intergovernmental Working Group on RWC, 2002) com aplicabilidade à realidade portuguesa.

As campanhas de educação pública são uma estratégia relativamente barata. Artigos de jornal, páginas na internet, correio eletrónico e folhetos elucidativos, entre outros, são métodos de baixo custo para captar o interesse do público. Apesar de não ser frequente observar este tipo de abordagens em Portugal, no Canada e EUA facilmente se encontra disponível *online* um conjunto de folhetos e informações acerca da problemática e das soluções associadas à combustão doméstica de biomassa. A sensibilização do público pode também incluir demonstrações práticas do uso de equipamentos de combustão doméstica, esclarecimento sobre os efeitos provocados pelos poluentes emitidos durante a combustão, vídeos de acesso público e sites do governo, publicidade televisiva e educação nas escolas. Estas campanhas podem, por si só, não produzir o efeito desejado. Assim, é necessário incluir mensagens sobre economia de custos (ou seja, redução dos custos com a quantidade de biomassa utilizada nas habitações), segurança acrescida e benefícios para a saúde através da melhoria da qualidade do ar interior e exterior.

Dependendo da qualidade do ar, algumas áreas podem incentivar a mudança ou remoção do fogão a lenha / lareira. Incentivos aos proprietários para efetuar a substituição do seu antigo fogão a lenha altamente poluente ou a modernização da sua lareira com um equipamento de queima mais limpa e mais eficiente energeticamente, podem constituir uma opção eficaz para a melhoria da qualidade do ar. Existem duas opções principais que podem ser instituídas para garantir a remoção de equipamentos antigos, nomeadamente: (1) exigir que o velho fogão seja removido e destruído antes da revenda de uma casa, (2) proibir a construção de uma habitação em que o equipamento a utilizar não cumpra padrões a determinar.

Incentivos financeiros podem desempenhar um papel preponderante na motivação para a mudança do comportamento da população. Incentivos financeiros para a compra de novos equipamentos, remoção do equipamento antigo a uma taxa reduzida ou sem custos, instalação gratuita de um novo equipamento ou limpeza podem constituir estímulos chave para a melhoria da qualidade do ar.

Existem ainda outras medidas de cariz público que podem ser aplicadas. Por exemplo, uma das formas mais rápidas e eficazes de uma agência de qualidade do ar reduzir as emissões de material particulado durante o inverno é através do desenvolvimento de um programa de corte ou instituir “queima proibida”. O programa de redução pode ser voluntário ou obrigatório e incluir isenções/exceções. Uma medida menos drástica pode passar pela notificação pública e previsão, ou

seja, a previsão da qualidade do ar e informação do público através de correio eletrónico, rádio e televisão sobre o "dias de má qualidade do ar" para que a população possa adaptar as suas práticas de queima de acordo com as condições de qualidade do ar.

2.4. Boas Práticas

O utilizador pode controlar as emissões resultantes da combustão de biomassa através de um conjunto de procedimentos. (1) A seleção de equipamentos com tecnologias de combustão avançadas pode reduzir eficazmente as emissões de combustão incompleta. (2) A seleção da potência do equipamento deve ser adequada ao espaço a aquecer e a localização no interior da habitação deve ser tal que permita o uso eficiente do calor produzido. (3) A chaminé deve ser instalada de forma correta e dimensionada de acordo com o equipamento a utilizar. (4) No equipamento deve apenas usar-se como combustível biomassa lenhosa; nunca queimar resíduos de plástico, madeira pintada ou tratada, etc. (5) O isolamento da habitação (janelas, paredes e teto) traduz-se numa medida eficaz para reduzir o consumo de combustível e, conseqüentemente, as emissões e os custos associados à queima residencial de biomassa (CMHC, 2008; EPA, 2009).

Uma variável importante na escolha do equipamento correto traduz-se no projeto da habitação. Se o piso principal está dividido em pequenas divisões, o utilizador terá dificuldades em efetuar o aquecimento usando um único equipamento. Mesmo um pequeno equipamento pode tornar um espaço confinado desconfortavelmente quente. Nas habitações divididas em pequenas divisões o utilizador deve optar por uma caldeira de aquecimento centralizado. Quando o utilizador proceder à escolha do equipamento deve requisitar orientações de pessoal especializado, sendo que a planta da casa pode ser útil nesta etapa (CMHC, 2008).

Após selecionar o equipamento adequado e efetuar a sua instalação de forma correta é necessário que o utilizar conheça os procedimentos mais vantajosos e cuidados a ter na operação do mesmo. O equipamento de combustão deve ser mantido em boas condições de funcionamento. A chaminé deve ser verificada e limpa todos os anos, devido à possibilidade de acumulação de alcatrões. Se a combustão for parcialmente bloqueada, o fluxo de ar através do equipamento é retardado. Isso torna mais difícil a ignição. Significa também que o equipamento vai demorar mais tempo a chegar à temperatura de funcionamento e assim vai existir maior produção de fumo. Se o alcatrão na chaminé inflamar pode atingir temperaturas elevadas que danificam a conduta de exaustão, sendo necessária a sua substituição (Todd, 2003).

Relativamente ao combustível deve utilizar-se biomassa seca. A biomassa deve secar entre 6 a 12 meses após o corte, no mínimo. A biomassa proveniente de "*hardwoods*" seca mais lentamente do que as de "*softwood*", podendo demorar mais de um ano a reduzir os teores de humidade para

valores compatíveis com a prática da combustão. A biomassa seca contém, por definição, cerca de 20% ou menos de humidade em peso (EPA, 2009). Biomassa com elevados teores de humidade provoca uma maior libertação de fumo e menor eficiência de combustão. Após o corte, a biomassa deve ser armazenada em áreas bem ventiladas e cobertas de forma a promover a subtração do teor de humidade (Todd, 2003).

A escolha da biomassa a utilizar pode ser um parâmetro importante para a redução das emissões. Para iniciar um ciclo de combustão a frio o utilizador deve optar por “*softwood*”. Este tipo de biomassa lenhosa apresenta geralmente baixa densidade, inflama facilmente, queima com celeridade e aquece a câmara de combustão e chaminé rapidamente. Embora sejam ideais para iniciar a combustão, o seu elevado teor em resinas provoca a formação de alcatrões. Assim, a “*hardwood*” deve ser utilizada durante o restante período de operação. Este tipo de biomassa é mais densa, queima mais lenta e uniformemente, fornecendo mais energia térmica do que a madeira proveniente de “*softwood*” (EPA, 2009).

Esclarecida a importância do equipamento e combustível, é necessário referir agora as variáveis operatórias que são largamente influenciadas pelo utilizador. Todd (2003) faz um levantamento destas variáveis, bem como da sua influência nas condições da combustão e nas emissões.

O utilizador deve operar o equipamento de combustão a taxas de combustão elevadas (controlos de ar totalmente abertos) durante 15 a 20 minutos depois de reabastecer o equipamento. Esta medida é necessária uma vez que a libertação rápida dos gases ocorre durante os primeiros 20 minutos de combustão ou depois de reabastecer um equipamento quente. Nesta fase é necessário ter ar de combustão suficiente para misturar com os gases libertados e assegurar que estes são queimados.

O utilizador não deve colocar excesso de carga no equipamento. Deve existir espaço suficiente para que o ar se mova na câmara de combustão. Isto significa, pelo menos, 5 a 10 centímetros entre a frente dos toros e a porta. Também deve haver espaço por cima da carga de combustível para permitir o desenvolvimento da chama e queima dos gases libertados. Mesmo com elevadas temperaturas de combustão, os gases emitidos não vão ser oxidados se não existir mistura entre estes e o ar de combustão. Isso requer espaço para que ocorra a mistura dos gases e ar de combustão na chama turbulenta.

Ao iniciar um ciclo de combustão a frio, o utilizador deve usar pequenos pedaços de madeira seca de forma a iniciar rapidamente uma queima vigorosa. Quando a chama entra em contacto com superfícies frias (como a superfície de metal de um equipamento), a chama é arrefecida, porque o calor é transferido para o metal. Se a chama arrefecer demasiado vai acabar por extinguir. A utilização de folhas de jornal levemente amassadas no topo da carga de combustível aquece a combustão e inicia a ventilação. Os equipamentos de combustão doméstica utilizam ventilação natural para extrair o ar da divisão para a câmara de combustão. Esta ventilação natural depende da

diferença de temperatura entre os gases na chaminé e o ar exterior. Ao aquecer a chaminé rapidamente com a queima de jornal, mais ar é aspirado para dentro do equipamento, estimulando a queima.

Para o estabelecimento da queima e a saída intensa de calor devem utilizar-se peças de madeira menores, ao passo que para obter uma queima mais lenta é recomendável usar peças de madeira maiores. O uso de peças menores permite a circulação da chama e dos gases quentes, através da carga de biomassa no equipamento. Isto faz com que exista uma desvolatilização mais rápida e assim mais chama e temperaturas de combustão elevadas. Peças maiores têm menos área de superfície, o que implica uma desvolatilização mais lenta e uma queima também mais vagarosa.

As peças de biomassa devem ser colocadas, na câmara de combustão, de modo a que existam pelo menos 2 cm entre elas. Isto permite a entrada do ar de combustão na zona quente da queima. A combustão é mais eficiente e completa quando a biomassa, gases desvolatilizados e ar de combustão se misturam.

3. Objetivos

A queima residencial de biomassa representa uma das principais fontes de emissão de poluentes atmosféricos. A consciencialização para este facto levou ao desenvolvimento de vários estudos com vista à quantificação e à caracterização detalhada, em laboratório, destas emissões. Estes estudos englobam uma vasta variedade de espécies de biomassa lenhosa, bem como diversos tipos de equipamentos de combustão residencial. Os resultados obtidos permitiram constatar a importância do tipo de equipamento de combustão e de biomassa nos perfis de emissão e na composição dos poluentes emitidos. A análise do efeito das condições operatórias nas emissões resultantes deste setor é ainda um tópico pouco explorado. No entanto, alguns estudos levados a cabo recentemente (*e.g.* Amorim *et al.*, 2013; Boman *et al.*, 2011; Tissari *et al.*, 2009) revelaram o papel influente das condições operatórias ao nível das emissões. Em Portugal têm vindo a ser desenvolvidos diversos estudos com o intuito de caracterizar as emissões provenientes de sistemas domésticos de combustão de biomassa (*e.g.* Alves *et al.*, 2011; Fernandes *et al.*, 2011; Gonçalves *et al.*, 2010). Estes estudos têm averiguado qual a influência, a nível de emissões, das espécies arbóreas utilizadas e do tipo de equipamento de combustão, replicando sempre as mesmas condições operatórias. No entanto, é necessária uma caracterização mais exaustiva para que sejam abrangidas todas as vertentes com influência nos perfis de emissão do setor da combustão residencial de biomassa. Neste âmbito, surge o projeto “*Testing and development of air quality mitigation measures in Southern Europe (AIRUSE)*”, financiado pelo programa europeu LIFE+. A ação B4 (*Determination of the impact of biomass burning*) do referido projeto envolve a realização de vários testes de combustão residencial de biomassa, utilizando diversos equipamentos e biocombustíveis, a determinação de fatores de emissão, a caracterização química dos filtros de material particulado e a elaboração de um manual de boas práticas com medidas mitigadoras. Este trabalho encontra-se inserido na ação B4 do referido projeto.

Os principais objetivos deste estudo são: 1) quantificar e caracterizar as emissões resultantes da queima de duas espécies arbóreas distintas (*Fagus sylvatica* e *Pinus pinaster*) utilizando para o efeito um recuperador de calor, 2) analisar o efeito das condições operatórias (técnica de acendimento/ignição, clivagem e carga de biomassa) nos perfis de emissão, 3) comparação dos resultados com dados existentes na literatura e 4) proceder ao levantamento de medidas de mitigação bem como de boas práticas com vista a redução das emissões deste setor de atividade.

4. Metodologia

Para a realização do presente trabalho foi necessário proceder à realização de um conjunto de ensaios de combustão bem como proceder a análises laboratoriais e aplicação de metodologias de cálculo. O presente capítulo tem como objetivo clarificar todos os aspetos relacionados com a infraestrutura utilizada para realizar os ensaios, expor as características da biomassa utilizada nos ensaios e métodos utilizados para a sua determinação, bem como descrever os ensaios realizados. Este capítulo inclui também a descrição dos métodos analíticos utilizados na determinação da fração carbonosa dos aerossóis resultantes da queima de biomassa. Encerra-se o capítulo com a exposição da metodologia de cálculo para determinação de fatores de emissão (de gases e material particulado) bem como para a determinação da distribuição por tamanhos do aerossol.

4.1. Infraestrutura de combustão e caracterização de emissões

A instalação compreende o recuperador de calor e chaminé, o sistema de amostragem e caracterização dos gases de exaustão, os túneis de diluição, o sistema de amostragem de partículas e o sistema de controlo e aquisição de dados.

4.1.1. Equipamento de Combustão

Os ensaios de combustão foram realizados com um recuperador típico português, comumente utilizado para aquecimento doméstico, fabricado pela empresa Solzaima (modelo Saara) (Solzaima, 2013). Este equipamento é construído em aço inoxidável com uma grelha em ferro fundido, possuindo uma câmara de combustão com um volume de 0.093 m^3 , correspondente a uma altura de 0.44 m, a uma largura de 0.59 m e a um comprimento de 0.36 m. É um equipamento de alimentação descontínua, com controlo manual de ar de combustão e que, para além de efetuar aquecimento por radiação e convecção natural, foi também dimensionado de forma a permitir aquecimento por convecção forçada.

A entrada de ar no leito de combustão é efetuada através de um dispositivo de regulação localizado na zona inferior do equipamento, concretamente no depósito de recolha de cinzas, localizado abaixo da grelha do fogão (Figura 4.1. (a)). O caudal de ar de combustão, que entra na câmara de combustão, é determinado através de um medidor de fluxo de massa (Kurz, Modelo:500-2-P 0,0 40) (Figura 4.1. (d)). A força motriz para a entrada de ar na câmara de combustão é a convecção natural, resultante do fluxo de gases de combustão ao longo da chaminé. O recuperador foi equipado com uma chaminé vertical com diâmetro interno de 0,2 m e 3,96 m de altura, isolada

termicamente com fibra cerâmica (Cerablanket, 128 kg.m^{-3} , $0,025 \text{ m}$, $0,23 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) desde a base da chaminé até cerca de 1 m acima da saída do fogão (Figura 4.1. (b)) para segurança operacional (Duarte, 2011; Tarelho *et al.*, 2011).

A alimentação de combustível é efetuada manualmente de forma descontínua. As cargas de biomassa são colocadas diretamente sobre a grelha fixa instalada na câmara de combustão (Figura 4.1. (e)). Acoplada à grelha encontra-se uma célula de carga que permite monitorizar e efetuar a aquisição de dados relativos à evolução da variação da massa de combustível durante os ensaios de combustão.

A temperatura é monitorizada utilizando termopares tipo K em vários locais ao longo do sistema, nomeadamente, na região central da câmara de combustão e sob o leito fixo de combustível e em vários locais ao longo da chaminé. Na Figura A.II.1. do anexo II encontra-se a representação esquemática de toda a infraestrutura de combustão.

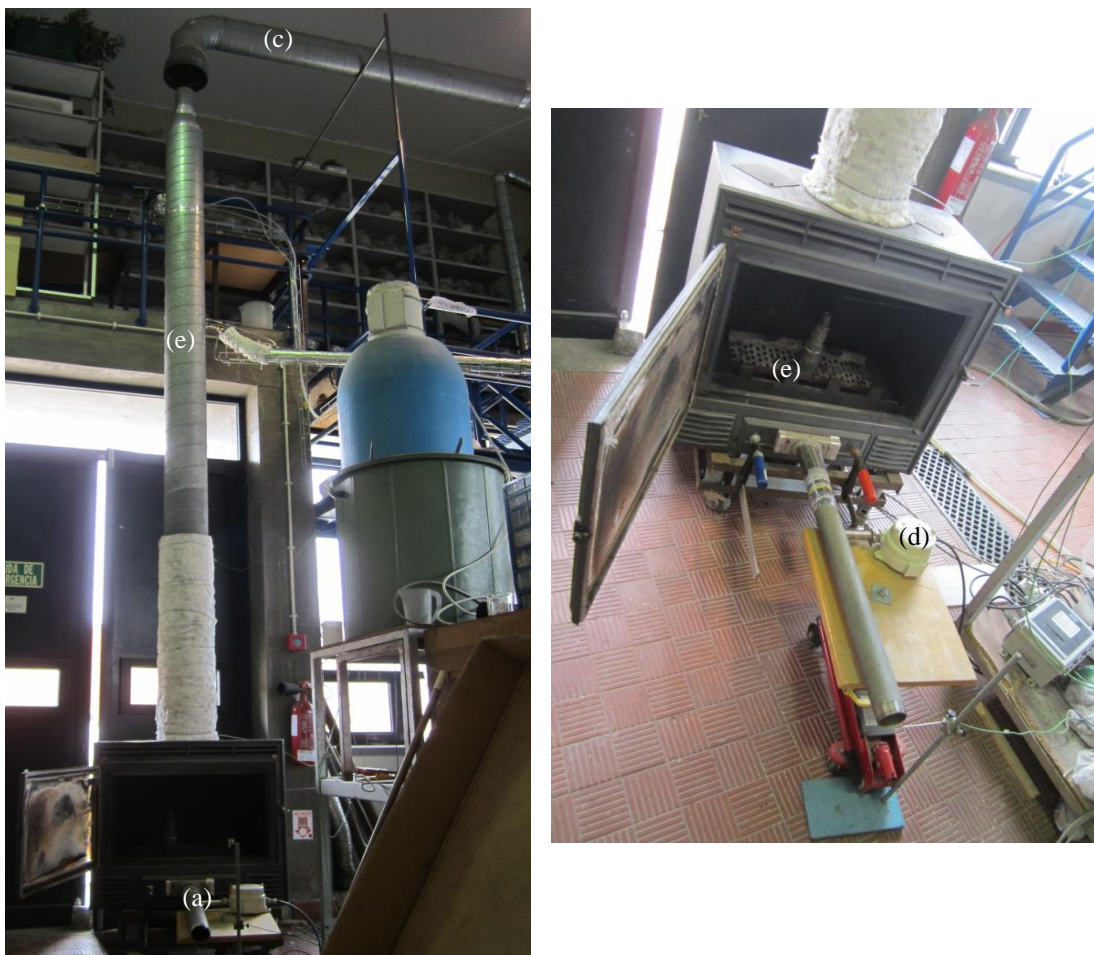


Figura 4.1. Instalação experimental: (a) Conduta de entrada do ar de combustão, (b) Conduta de exaustão com isolamento térmico, (c) Túnel de diluição, (d) Sensor de fluxo mássico, (e) Grelha de combustão.

4.1.2. Túneis de Diluição

O sistema compreende dois túneis de diluição. O primeiro, localizado a jusante da chaminé, consiste num túnel de diluição cilíndrico com um diâmetro interno de 0,20 m e um comprimento de 11 m (Figura 4.2. (a)). A entrada do efluente no túnel de diluição é feita por sucção sendo, para esse efeito, a entrada do túnel de diluição mais larga (Figura 4.2. (b2)) do que a saída da chaminé (Figura 4.2. (b1)). Esta configuração promove simultaneamente a mistura efetiva, devido à turbulência gerada (Schmidl *et al.*, 2011). A diluição do efluente de exaustão para a amostragem de partículas é amplamente utilizada (*e.g.* Fernandes *et al.*, 2011; McDonald *et al.*, 2000; Pettersson *et al.*, 2011; Schauer *et al.*, 2001) uma vez que permite simular o arrefecimento rápido e mistura que ocorre quando os gases de exaustão são libertados para a atmosfera. Para tal, a entrada de ar de diluição (ar ambiente) ocorre à saída da chaminé.



Figura 4.2. Túnel de diluição (a) Condução do túnel, (b) Seção de saída (1) e entrada (2) do efluente no túnel de diluição.

O sistema funciona em depressão uma vez que na extremidade do túnel de diluição (Figura 4.1 (c) e Figura 4.) existe um ventilador responsável pela extração dos gases que saem da chaminé. O ventilador foi montado de forma a não influenciar o caudal de ar admitido à câmara de combustão (Fernandes, 2009).

O segundo túnel de diluição consiste também num tubo cilíndrico de 0,07 m de diâmetro interno e um comprimento de 1,56 m (Figura 4.3.). Este túnel foi dimensionado devido à necessidade de

maior diluição do efluente para a amostragem de partículas por um contador ótico, de forma a determinar a distribuição por tamanhos do aerossol através de um espectrômetro a laser (Passive Cavity Aerosol Spectrometer Probe, PMS, Modelo PCASP-X) sem que ocorresse saturação do equipamento.



Figura 4.3. Túnel de diluição para amostragem da PCASP-X.

4.1.3. Composição dos Gases de Combustão

A composição dos gases de combustão é caracterizada *on-line* através de um sistema de amostragem e análise. Para a análise de O₂, CO₂ e CO, o sistema inclui unidades de acondicionamento e de distribuição de gás e os respectivos analisadores. A determinação em contínuo das concentrações de O₂ é feita por um princípio paramagnético com um analisador da marca ADC, modelo O₂-700, com um módulo Servomex. O CO₂ e CO são analisados por infravermelho não dispersivo, com recurso a um analisador da marca Environnement, modelo MIR 9000. Por seu lado, os hidrocarbonetos totais (HCT) são analisados com recurso a um equipamento da marca Dyna-FID, modelo SE-310, com detetor de ionização de chama (Figura 4.4.).

A sonda de amostragem, situada na conduta de exaustão, inclui na extremidade um filtro de fibra cerâmica para remover o material particulado e um sistema de arrefecimento, de forma a condensar os alcatrões do efluente. Previamente aos analisadores de gases existe um sistema de filtração para remoção de partículas, uma bomba de amostragem de gás e um permutador de calor imerso em um banho de gelo para remoção de vapor de água por condensação.



Figura 4.4. Sistema de amostragem e análise dos gases de exaustão e respetivo sistema de aquisição de dados.

Para a amostragem dos hidrocarbonetos totais (HCT), cujas concentrações são expressas em equivalentes de CH_4 , é utilizada uma sonda e uma linha de amostragem aquecida (a 190 ± 5 °C). Este aquecimento permite a amostragem do efluente gasoso diretamente para o analisador, uma vez que evita a condensação de alcatrões do efluente gasoso na linha de amostragem. Na ponta da sonda foi também realizada a filtração das partículas do efluente, através de um filtro de fibra cerâmica.

O ponto de amostragem de gases situa-se a 3,50 m da saída da câmara de combustão de forma a obter as condições necessárias para assegurar um escoamento completamente desenvolvido e uma mistura de gases homogénea (Duarte, 2011).

4.1.4. Amostragem de Partículas

A amostragem é um passo indispensável e muitas vezes crítico para a caracterização química de partículas de aerossóis atmosféricos. Exceto para algumas técnicas *on-line*, grande parte dos métodos analíticos exigem recolha prévia das partículas sobre um substrato (Gelencsér, 2004). Um elemento essencial para o estudo dos aerossóis é a colheita representativa das amostras. Para garantir a representatividade da amostra recolhida é necessário assegurar uma amostragem em condições isocinéticas. A amostragem diz-se isocinética quando o eixo de entrada do amostrador está paralelamente alinhado com as linhas de corrente do escoamento e a velocidade de entrada do gás na sonda iguala a velocidade do escoamento na conduta (Hinds, 1999).

A amostragem de partículas realizou-se de forma isocinética em três pontos do primeiro túnel de diluição. Foram utilizados três sistemas diferentes para a recolha de partículas.

I. Amostrador de baixo caudal para a amostragem de PM₁₀

Para garantir o isocinetismo foi construída uma sonda, em aço inox, de diâmetro interno igual a 6 mm (1 na Figura 4.5.), para extração do efluente do túnel de diluição a um caudal de cerca de 10 L.min⁻¹ (temperatura e pressão atmosféricas) Este caudal, posteriormente diluído com ar comprimido seco e filtrado (2 na Figura 4.5.), fez o caudal de amostragem de ≈ 38.3 L.min⁻¹, a temperatura e pressão atmosféricas.

O ponto de amostragem localizou-se na secção final do túnel de diluição. Foi usado um amostrador de partículas de baixo caudal (Tecora) equipado com uma cabeça de pré-separação de PM₁₀ (Figura 4.5.). O equipamento Tecora inclui também um termopar, uma bomba e a unidade de processamento e armazenamento de dados. As técnicas de amostragem de partículas podem classificar-se em filtração e impacção inercial (Gelencsér, 2004). Ambas as técnicas são utilizadas na amostragem descrita já que antes de se proceder à filtração da amostra, a impacção inercial separa as PM₁₀. O material particulado foi amostrado em filtros de fibra de quartzo de 47 mm de diâmetro. Durante cada ensaio de combustão, o filtro de quartzo foi mudado uma vez, ou seja, foram utilizados dois filtros por ensaio. Como a substituição leva menos de um minuto, considera-se que o fator de emissão global do ensaio não é significativamente afetado. Depois de cada ensaio de combustão, correspondente à queima de aquecimento da câmara de combustão e três réplicas, a cabeça de amostragem de PM₁₀ foi devidamente limpa para minimizar a contaminação das amostragens subsequentes.



Figura 4.5. Sistema de amostragem de PM₁₀ : 1) Sonda de amostragem de material particulado, 2) Ponto de diluição do efluente amostrado com ar comprimido.

II. Impactor em cascata

Foi também utilizado um impactor em cascata (TCR Tecora) durante três queimas (Figura 4.6.). O impactor em cascata multi-estágios apresenta três tamanhos de corte: partículas de tamanho superior a 10 μm (Figura 4.7.a), partículas com tamanho entre 2,5 e 10 μm (Figura 4.7.b), e partículas de tamanho inferior a 2,5 μm (Figura 4.7.c). O caudal de amostragem do impactor foi de 50 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (nas condições da amostragem), correspondente a um bocal de amostragem com diâmetro de 14 mm de forma a garantir o isocinetismo.



Figura 4.6. Impactor em cascata (TCR Tecora).

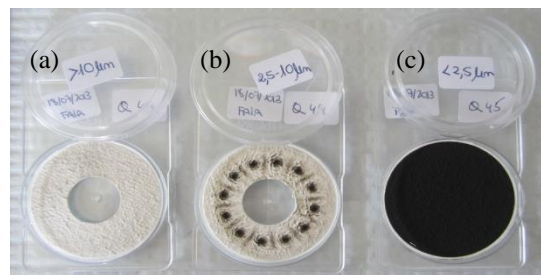


Figura 4.7. Filtros amostrados com o impactor em cascata ilustrativos dos três tamanhos de corte: partículas de tamanho superior a 10 μm (a), partículas com tamanho entre 2,5 a 10 μm (b), e partículas de tamanho inferior a 2,5 μm (c).

III. Contador ótico de partículas

Para o segundo túnel de diluição foi efetuada a amostragem do gás de exaustão do túnel principal através de um sistema Venturi (Figura 4.8.A). Foi construída uma sonda de diâmetro interno igual a 4 mm para extração do efluente do túnel de diluição a um caudal de cerca de 4,5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (temperatura e pressão atmosféricas). Deste modo, consegue-se amostrar isocineticamente. Este caudal sofreu posteriormente diluição, com ar comprimido seco e filtrado, em dois pontos: (i) através do sistema Venturi ($\approx 90 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$) (Figura 4.8 (1)), que permite a amostragem de efluente do primeiro túnel de diluição, e (ii) diretamente no segundo túnel de diluição (280-300 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$) (Figura 4.8. (2)).



Figura 4.8. Sistema de diluição do efluente amostrado no primeiro túnel de diluição: (A) corresponde ao sistema venturi, (1) e (2) correspondem a pontos de injeção de ar comprimido.

A diluição foi necessária de forma a ser possível a utilização de um contador ótico de partículas para medição da distribuição de tamanhos das partículas (PCASP-X) (Figura 4.9. a). O equipamento compreende um sistema de fluxo de ar, o sistema ótico, o sistema eletrônico e ainda um sistema de aquisição de dados (Figura 4.9. (b)). Para efetuar a amostragem o equipamento foi colocado à saída do segundo túnel de diluição (Figura 4.9. (a)).

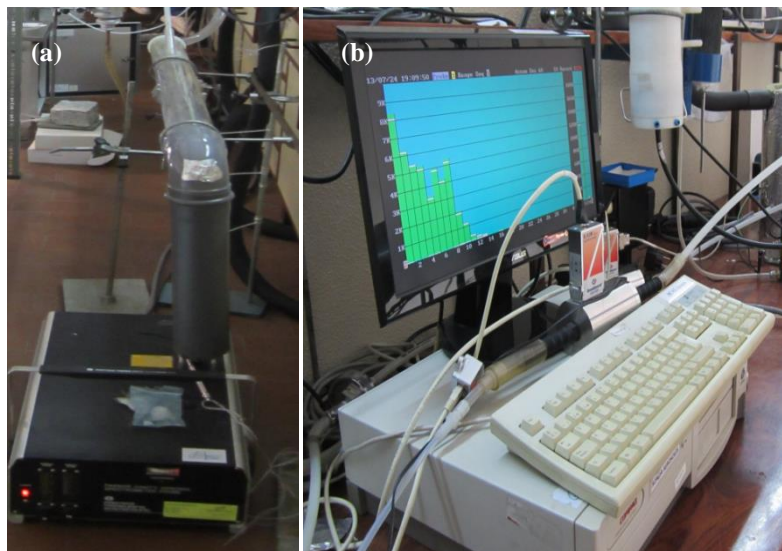


Figura 4.9. Sistema de amostragem de partículas (a) e de aquisição de dados (b) para determinação da distribuição por tamanhos do aerossol gerado na combustão.

4.2. Biomassa Seleccionada

Como combustível foram seleccionadas espécies arbóreas tipicamente utilizadas nas habitações da Península Ibérica: *Pinus pinaster* (*softwood*) (Figura 4.10. (a)), *Fagus sylvatica* (*hardwood*) (Figura 4.10. (b)).



Figura 4.10. Espécies arbóreas utilizadas nos ensaios de combustão (a) *Pinus pinaster*, (b) *Fagus sylvatica*.

O teor em cinzas e a humidade foram determinados segundo as normas CEN/TS 14775 e CEN 14774-3, respetivamente. A determinação do teor de humidade consiste genericamente na secagem da amostra de biomassa numa estufa a uma temperatura de 105 ± 2 °C durante cerca de 120 minutos. Após efetuar a pesagem da amostra, o processo é repetido reduzindo o período de permanência da amostra para 60 minutos até se obter uma massa constante (variação na massa inferior a 1 mg). Antes de efetuar a pesagem das amostras é necessário proceder ao seu arrefecimento num exsiccador contendo sílica. Foram efetuadas três réplicas para o cálculo do teor de humidade de cada um dos tipos de biomassa lenhosa. O teor em cinzas é determinado após subtrair o teor de humidade às amostras. As amostras são colocadas na mufla fria e procede-se ao incremento da temperatura até aos 100 °C. O aquecimento é continuado com incrementos de 50 °C, efetuados de 10 em 10 minutos, até aos 250 °C. Esta temperatura é mantida durante 60 minutos para que exista a libertação de voláteis antes da ignição. A temperatura da mufla é depois elevada em incrementos de 25 °C, de 10 em 10 minutos, até aos 300 °C. A mufla é então aquecida até aos 550 ± 10 °C, de novo com incrementos de 50 °C, de 10 em 10 minutos. A temperatura é mantida neste patamar durante 120 minutos. Após este período a amostra é arrefecida durante cerca de 5 minutos ao ar ambiente e depois transferida para um exsiccador sem sílica até ao arrefecimento. A amostra deve ser colocada novamente na mufla a 550 ± 10 °C até se obter massa de amostra constante.

A análise elementar foi efetuada num laboratório externo (*Stable Isotopes and Instrumental Analysis Facility* – SIIAF) (Tabela 4.1.).

Tabela 4.1. Características da biomassa utilizada nos ensaios de combustão.

		<i>Pinus pinaster</i>	<i>Fagus sylvatica</i>
Análise Imediata (% massa, btq)	Humidade	9,9	9,6
	Cinza	0,40	1,80
Análise Elementar (% massa, bs)	C	51,40	47,97
	H	6,20	6,26
	N	0,16	0,04
	S	ild*	ild*
	O**	41,84	43,93

* inferior ao limite de deteção; ** determinado por diferença; btq: base tal e qual.

4.3. Descrição dos Ensaios Experimentais

De forma a estudar a influência das condições operatórias e do tipo de biomassa lenhosa nas emissões da combustão doméstica de biomassa foram efetuados vários ensaios. Os ciclos de combustão de arranque a quente, ou seja, efetuados após uma queima de aquecimento, encontram-se descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Descrição dos ensaios de combustão realizados com arranque a quente.

Espécie Arbórea	Clivagem	Carga	Massa aproximada [kg]	Número de Queimas
<i>Pinus pinaster</i> (Pinheiro)	Com Clivagem	Reduzida	1 (2 peças)	3
		Média	2 (4 peças)	3
		Elevada	4 (8 peças)	3
		Média	2 (4 peças)	3
	Sem Clivagem (SC)	Elevada	4 (4 toros)	2
<i>Fagus sylvatica</i> (Faia)	Com Clivagem	Reduzida	1 (2 peças)	3
		Média	2 (4 peças)	3
		Elevada	4 (8 peças)	3
		Média	2 (4 peças)	3
	Sem Clivagem (SC)	Elevada	4 (4 toros)	2

Para cada dia de amostragem foi realizado o branco do sistema, de forma a verificar a existência de contaminantes no ar de diluição. As queimas descritas na Tabela 4.2. foram precedidas por uma queima de aquecimento, utilizando a técnica de ignição pela base (Tabela 4.3.), para que a câmara

de combustão se encontrasse a uma temperatura de cerca de 100 °C e com leito de brasa sobre a grelha para facilitar a combustão do lote de combustível (Figura 4.11.).



Figura 4.11. Ilustração da introdução de uma carga de combustível no leito incandescente de carbonizado.

O prévio aquecimento da câmara de combustão até uma temperatura a rondar os 100 °C é geralmente efetuado, uma vez que um arranque a frio resulta num menor grau de conversão/oxidação da biomassa, originando assim emissões mais elevadas de compostos químicos não queimados (Gonçalves, 2011). As cargas variaram entre 1 e 4 kg de acordo com o ensaio de carga efetuado (Tabela 4.2). O comprimento dos trocos, rachados e não rachados, variou entre os 30 e os 40 cm.

Tabela 4.3. Ensaio de combustão realizados para testar a técnica de ignição (arranque a frio).

Espécie Arbórea	Técnica de Ignição	Carga	Número de Queimas
<i>Pinus pinaster</i> (Pinheiro)	Pela base	Média	3
	Pelo topo	Média	3
<i>Fagus sylvatica</i> (Faia)	Pela base	Média	3
	Pelo topo	Média	3

Os ensaios em que o parâmetro em estudo foi a técnica de ignição (Tabela 4.3), foram efetuados utilizando a carga da condição média com estilhas e pinhas para facilitar a ignição (Figura 4.12), em condições de arranque a frio.



Figura 4.12. Ilustração da técnica utilizada para a realização dos ensaios de teste da técnica de ignição pelo topo.

A duração dos ciclos de combustão dependeu da condição operatória e do tipo de biomassa lenhosa testados. A duração dos ciclos de combustão variou entre 30 e 95 minutos. A colocação de um novo lote de combustível foi efetuada no fim de cada ciclo quando se observava um leito carbonizado incandescente e temperaturas dos gases na câmara de combustão da ordem dos 100 °C.

A velocidade, pressão e temperatura do efluente de exaustão no túnel de diluição e saída da chaminé foram determinadas utilizando um tubo de Pitot (Testo AG 808) e um termopar tipo-K. Estes dados possibilitam calcular o caudal volumétrico de gás no túnel e a razão de diluição. A obtenção destes resultados é importante por duas razões principais. A primeira está relacionada com a comparação do caudal de ar de combustão que entra no equipamento e o caudal de efluente que abandona o sistema. Esta verificação permite identificar entradas de ar no sistema não controladas, nomeadamente na câmara de combustão e ao longo da chaminé. A segunda razão prende-se com o facto de ser necessário conhecer o caudal de efluente real no túnel de diluição após a diluição. A velocidade foi medida em intervalos de tempo de cerca cinco minutos em cada ciclo de combustão.

O consumo de combustível, ao longo de cada ensaio de combustão, foi também monitorizado continuamente através de um sensor de massa ligado à grelha do recuperador (célula de carga DSEUROPE Modelo 535QD-A5).

4.4. Métodos Analíticos

4.4.1. Análise Gravimétrica

A análise gravimétrica, das partículas amostradas em filtros de fibra de quartzo, foi realizada com uma microbalança (RADWAG 5/2Y/F) depois de manter durante pelo menos 2 horas os filtros fora do exsiccador em equilíbrio com a atmosfera de uma sala com temperatura e humidade

controladas. A determinação gravimétrica, antes e depois da amostragem, foi obtida através da média de seis pesagens consecutivas quando observadas variações inferiores a 0,02%.

Os filtros utilizados neste trabalho foram calcinados a 500 °C durante 6 horas de forma a eliminar contaminantes orgânicos (Alves *et al.*, 2011). Os filtros calcinados requerem um armazenamento mais cuidado, visto absorverem facilmente compostos orgânicos gasosos e/ou dióxido de carbono do meio ambiente em quantidades significativas (Gelencsér, 2004). Assim, de modo a evitar o contacto com fontes de contaminação, após a calcinação evitou-se a exposição do filtro ao ar ambiente, mantendo os filtros acondicionados em petri-slides. O seu transporte e armazenamento foram efetuados num exsiccador.

4.4.2. Determinação de Carbono

A matéria acumulada nos filtros foi posteriormente analisada por um método termo-ótico. O sistema de análise de carbono utilizado, baseado na transmitância da luz através do filtro, foi desenvolvido na Universidade de Aveiro (Pio *et al.*, 1994) tendo por base o modelo proposto por Huntzicker *et al.* (1982).

O sistema está representado de forma esquemática na Figura 4.13. É composto por um tubo de quartzo (B) com duas zonas de aquecimento (B1 e B2), um laser hélio-néon de 632,8 nm (C) respetivo detetor (C1) e *chopper* (C2) responsável por eliminar interferências causadas por outras fontes luminosas, controlador de temperatura (E) das duas zonas de aquecimento B1 e B2, termopares de controlo de temperatura (E1 e E2), um analisador de CO₂ (espectrofotómetro de infravermelhos não dispersivo) (D) e um computador (H) responsável pela aquisição de dados e monitorização do sistema.

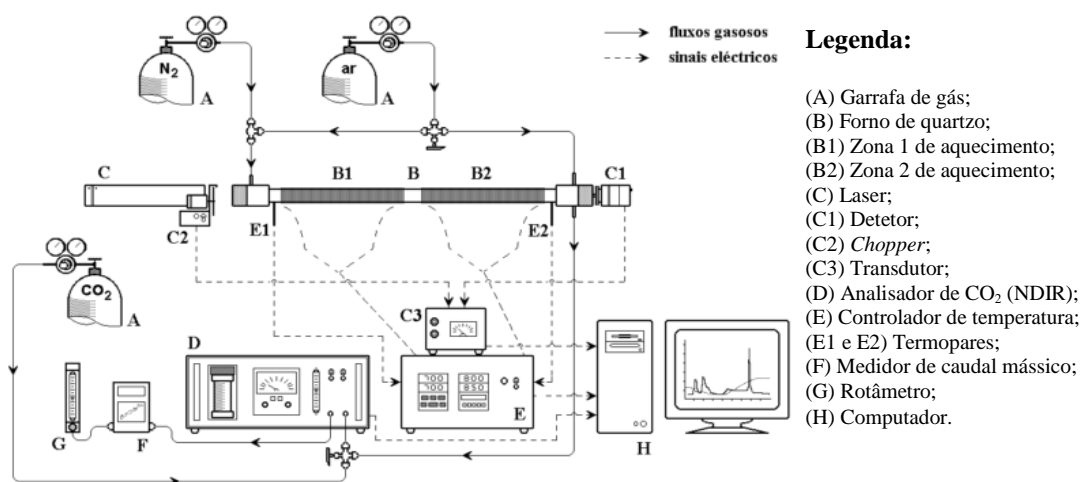


Figura 4.13. Representação esquemática do sistema termo-ótico para determinação de OC e EC (Cerqueira *et al.*, 2004).

A porção de filtro a analisar é retirada com o auxílio de um vazador com 9 mm de diâmetro após efetuar a dobragem do filtro. O filtro é dobrado de forma a reduzir a perda de material particulado, uma vez que o par de seções circulares é cortado pela zona oposta à amostrada. As réplicas (2 seções circulares) dos filtros de combustão de biomassa foram analisadas conjuntamente, salvo nas situações de elevada carga de material particulado. Para efetuar a análise uma porção do filtro com a amostra é colocada no interior do tubo de quartzo e deslocada para o final do forno B1. Uma das seções circular de filtro para análise, é colocada verticalmente no tubo de quartzo ao passo que a segunda é colocada horizontalmente. Na primeira secção do forno, a amostra sofre aquecimento faseado em condições anóxicas até aos 600 °C. A segunda seção do forno destina-se a garantir a oxidação total do carbono volatilizado.

O processo de análise divide-se em duas fases de aquecimento controlado. A primeira fase consiste no aquecimento controlado da amostra em atmosfera não oxidante de N₂ onde se dá a volatilização dos compostos orgânicos carbonosos. Este aquecimento em ambiente anóxico, conduz à pirólise de algum do OC e à formação de carbono pirolítico não volátil que absorve no visível, podendo este ser confundido e quantificado como EC. De modo a avaliar a quantidade de OC que pirolisa e que é quantificado posteriormente na segunda fase de aquecimento juntamente com o EC, recorre-se à informação obtida pelo sistema ótico. A correção é portanto efetuada através da monitorização da transmitância da luz do laser que passa através da matriz do filtro e cujo sinal é transmitido através de um tubo de quartzo inserido no forno 2 e que comunica com o detetor colocado no extremo do tubo de quartzo (Figura 4.14.) (Afonso *et al.*, 2004). O programa de aquecimento permite separar as diferentes frações de compostos orgânicos tendo em conta a volatilidade que diminui com o aumento da massa molecular (Figura 4.14.). Os compostos de menor massa molecular, correspondentes à primeira fração, volatilizam a temperaturas inferiores (CO₁) comparativamente aos compostos correspondentes à segunda fração (CO₂) (Almeida, 2009).

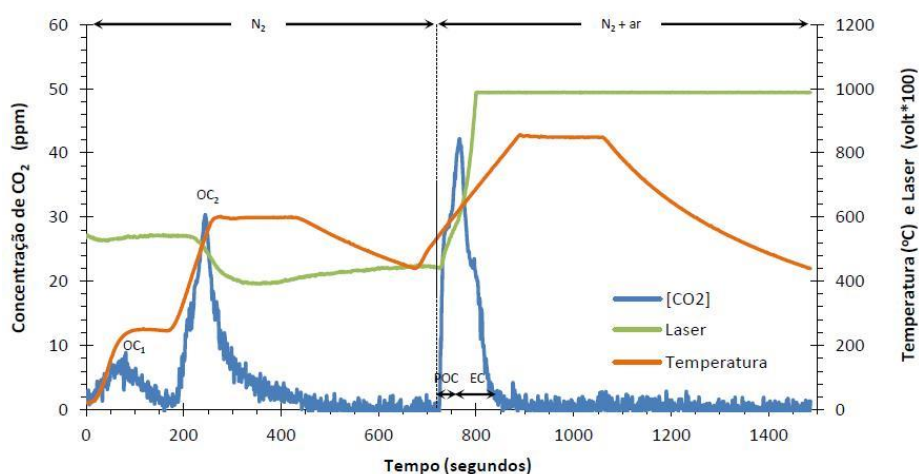
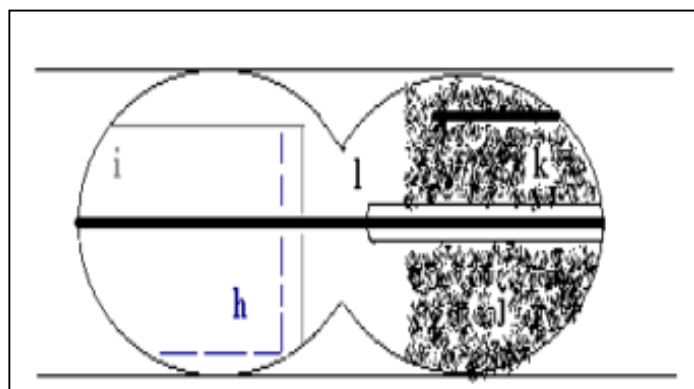


Figura 4.14. Termograma representativo do protocolo de temperatura (Fonte: Martins, 2012)

A segunda fase é caracterizada pela alteração da corrente de gás de arraste para uma mistura de $N_2 + ar$ (4% de O_2). Nesta fase, depois de todo o carbono orgânico ter volatilizado, dá-se a oxidação e volatilização do carbono pirolítico e elementar. Em ambas as atmosferas, o carbono libertado é oxidado cataliticamente (óxido cúprico) a CO_2 . A correção à pirólise é efetuada considerando que o carbono pirolítico é libertado entre o momento em que existe a introdução de oxigénio e o instante em que o valor do sinal do laser atinge o valor inicial. Considera-se que todo o carbono libertado após este momento é medido como carbono elementar. Nas duas fases o segundo forno, B2, é mantido a uma temperatura de 650 °C. Na Figura 4.15. é possível observar em detalhe o interior do forno do sistema termo ótico.

Foi efetuada a calibração diária (Anexo I) do analisador de CO_2 com misturas de concentração conhecida deste gás (45; 344,9; 809 e 2675,9 ppm).



Legenda:

- h- Secções circulares de filtro de fibra de quartzo com material particulado amostrado;
- i - Tubo de quartzo utilizado para colocar amostras;
- j- Enchimento de óxido cúprico;
- k- Tubo perfurado para fornecer O_2 à segunda zona de aquecimento;
- l- Vareta de quartzo.

Figura 4.15. Detalhe do forno de quartzo utilizado no sistema termo-ótico (Fonte: Afonso *et al.*, 1998 adaptado de Castro, 1997)

4.4.3. Espectro de Tamanhos das Partículas

A dispersão da luz fornece uma ferramenta extremamente sensível para a medição da concentração do aerossol e tamanho de partícula. As técnicas óticas proporcionam informação instantânea, minimizam a perturbação do aerossol e detetam tamanhos reduzidos, uma vez que uma partícula de 0,1 μm produz um sinal de dispersão de luz detetável. No entanto, a dispersão pode ser sensível a pequenas variações no índice de refração, ângulo de dispersão, tamanho ou forma da partícula, o que constitui uma desvantagem importante. Existem três tipos de instrumentos de medição que dependem da dispersão da luz a ângulos fixos dos aerossóis nomeadamente fotómetros, nefelómetros e contadores óticos de partículas (Hinds, 1999).

Na extremidade do segundo túnel de diluição foi colocado um contador ótico de partículas que permite determinar a gama de tamanhos do aerossol através de um espectrómetro a laser (PCASP).

O contador ótico de partículas compreende três grandes sistemas: um sistema de fluxo de ar, o sistema ótico e o sistema eletrônico.

O sistema de fluxo de ar está dimensionado para que este seja confinado dentro dos limites do raio laser e evitar que o ar da amostra suje o sistema ótico. Isto é conseguido rodeando a corrente a amostrar com um fluxo envolvente de ar limpo e seco. Os dois fluxos unem-se antes de entrar na câmara da amostragem e depois de passarem pelo sistema ótico os fluxos são filtrados e divididos em dois (fluxo de amostra e fluxo de ar envolvente). Destes fluxos, um é expulso do sistema e outro retorna à câmara de entrada como fluxo de ar envolvente filtrado (Calvo, 2009).

O sistema ótico contempla um laser (He-Ne, 632,8 nm). Os instrumentos que utilizam um laser como fonte de luz conseguem detetar partículas de tamanho menores apresentando eficiências de contagem de aproximadamente 100% para partículas maiores do que 0,1 μm (Hinds, 1999). O equipamento agrupa as partículas em diferentes tamanhos através da medição da intensidade da luz que as partículas dispersam quando passam através do feixe luminoso (Calvo *et al.*, 2010).

O sistema eletrônico tem como função converter os fótons de luz que são dispersados pelas partículas ao passar pelo laser num sinal elétrico (Calvo, 2009; Hinds, 1999). O tamanho da partícula é determinado com base na quantidade de luz dispersada seguindo a teoria de Mie (Calvo, 2009).

O equipamento determina a distribuição por tamanho de partículas, com diâmetros óticos nominais entre 0,1 e 10 μm , em 31 canais discretos (Tabela 4.4). O espectrómetro efetua várias correções às contagens para estabelecer o número exato de partículas por unidade de volume amostrado para cada canal (Calvo *et al.*, 2010). As correções necessárias a efetuar são: i) ajuste do volume amostrado em função da altitude do ponto de amostragem; ii) ajuste de cada medição através de um algoritmo tendo em conta a atividade registada. A atividade é definida como a percentagem de tempo durante o qual a sonda está a contar ativamente partículas. Assim, depois de uma partícula passar através do laser, começa um período fixo de atraso durante o qual a informação sobre o seu tamanho é transferida para o sistema de dados e é reiniciado o sistema eletrônico para a chegada da partícula seguinte. A leitura aparece como um número de 0 a 100, o que corresponde à percentagem de tempo total utilizado para analisar as partículas; iii) ajuste do índice de refração (Calvo, 2009).

Os contadores óticos de partículas são calibrados utilizando partículas esféricas monodispersas de tamanho e índice de refração conhecidos (Hinds, 1999). A correção do índice de refração é de extrema importância uma vez que o índice de refração das partículas afeta os intervalos de tamanhos medidos por cada canal da sonda. Este contador ótico é calibrado com partículas de látex (com um índice de refração de 1,58-0i), pelo que a gama de tamanhos medida pelo PCASP é equivalente a partículas de látex (Calvo *et al.*, 2011).

Obter o índice de refração das partículas não é uma tarefa fácil devido à sua composição química complexa. O método de cálculo utilizado no presente trabalho será exposto no subcapítulo da metodologia de cálculo.

Uma descrição detalhada do aparelho, do seu princípio de funcionamento, assim como das incertezas associadas à medição podem ser encontrados em Calvo (2009).

Tabela 4.4. Intervalos de tamanhos de partículas (diâmetro) medidos com a PCASP-X, compreendidos entre 0,10 e 10 μm (para um índice de refração de esferas de látex 1,58-0i)

Canal	Tamanho (μm)	Intervalo (μm)
1	0,10-0,12	0,02
2	0,12-0,14	0,02
3	0,14-0,16	0,02
4	0,16-0,18	0,02
5	0,18-0,20	0,02
6	0,20-0,23	0,03
7	0,23-0,26	0,03
8	0,26-0,30	0,04
9	0,30-0,35	0,05
10	0,35-0,40	0,05
11	0,40-0,45	0,05
12	0,45-0,50	0,05
13	0,50-0,60	0,10
14	0,60-0,70	0,10
15	0,70-0,80	0,10
16	0,80-0,90	0,10
17	0,90-1,00	0,10
18	1,00-1,20	0,20
19	1,20-1,40	0,20
20	1,40-1,60	0,20
21	1,60-1,80	0,20
22	1,80-2,00	0,20
23	2,00-2,30	0,30
24	2,30-2,60	0,30
25	2,60-3,00	0,40
26	3,00-3,50	0,50
27	3,50-4,00	0,50
28	4,00-5,00	1,00
29	5,00-6,50	1,50
30	6,50-8,00	1,50
31	8,00-10,00	2,00
32	>200-1	

4.5. Métodos de Cálculo

4.5.1. Consumo de Biomassa

Tal como referido na secção 4.3, a evolução do consumo de biomassa durante os ensaios experimentais foi monitorizada em contínuo através de uma célula de carga. No entanto, após cerca de 30 minutos de registo ocorre a paragem do sistema de aquisição sendo necessário reiniciar o sistema. Devido a esta interrupção no registo de dados da massa de combustível é necessário estimar os dados que não foram adquiridos até o registo ser reiniciado.

Uma vez que os dados de consumo são usados no cálculo dos fatores de emissão é necessário obter uma estimativa dos valores não adquiridos. De forma a contornar a referida restrição do sistema informático aplica-se um polinómio de forma a ajustar os dados obtidos (Figura 4.16). Foi selecionado o polinómio de 6º grau por permitir o melhor ajuste para o conjunto de dados.

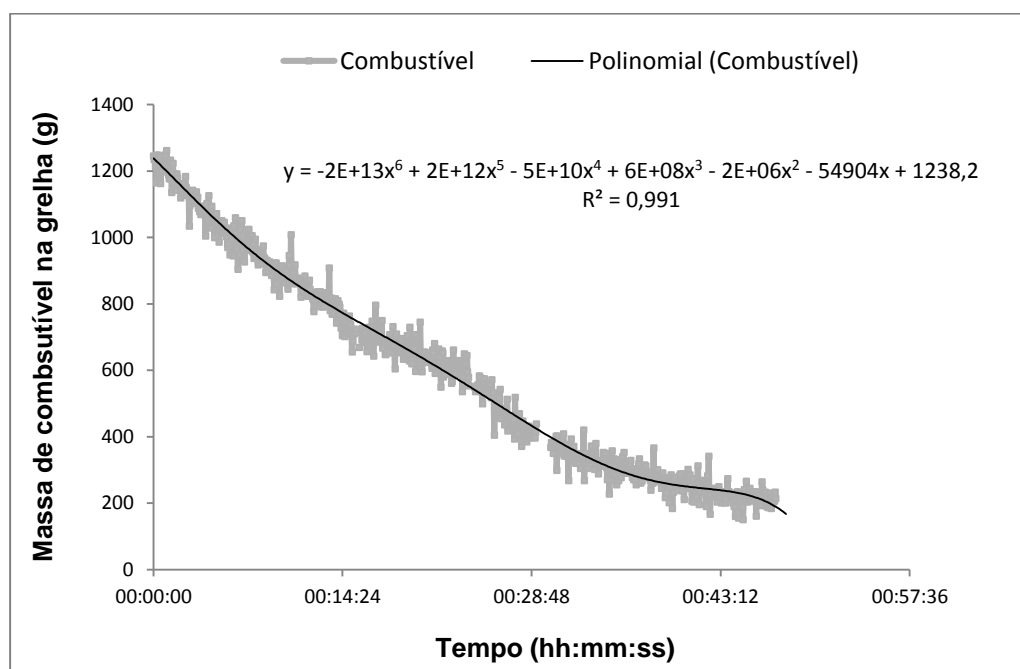


Figura 4.16. Ajuste dos dados experimentais através da aplicação de um polinómio de 6º grau.

4.5.2. Fatores de Emissão de PM_{10} e Compostos de Carbono

O fator de emissão de um ensaio de combustão foi calculado tendo em conta a massa poluente emitido durante um ciclo de queima, ponderada com a biomassa de biocombustível consumida em período equivalente. Para obter o valor representativo de cada um dos testes realizados foi efetuada a média aritmética dos ensaios relativos a cada condição operatória testada para os dois tipos de biomassa lenhosa.

Os fatores de emissão das partículas e dos compostos de carbono (OC, EC e TC) foram calculados em base tal e qual (btq) aplicando a equação 1 e em base seca aplicando a equação 2.

$$FE \left[\frac{g}{kg \text{ de biomassa}} (btq) \right] = \frac{C_{i,td} * Q_{N,td}}{\dot{m}_{btq}} \quad (\text{Equação 1})$$

onde,

$C_{i,td}$ – Concentração de i ($i = PM_{10}$, OC, EC ou TC) no túnel de diluição ($g.m^{-3}$);

$Q_{N,td}$ – Caudal de efluente normalizado no túnel de diluição ($Nm^{-3}.s^{-1}$);

\dot{m} – Massa de biomassa consumida no intervalo de tempo t_i-t_f em btq obtida pelo polinómio (kg).

$$FE \left[\frac{g}{kg \text{ de biomassa}} (bs) \right] = \frac{C_{i,td} * Q_{N,td}}{\dot{m}_{bs} * \frac{100 - H}{100}} \quad (\text{Equação 2})$$

onde,

H – Percentagem de humidade na biomassa (btq).

4.5.2.1. Determinação da Concentração Mássica de Partículas

Para aplicar a equação 1 é necessário efetuar alguns cálculos prévios que serão descritos em seguida. Em primeiro lugar determina-se a concentração mássica de partículas. Esta é calculada dividindo a massa de partículas, determinada por gravimetria, pelo volume de efluente gasoso amostrado. Ao valor assim obtido foi subtraído o valor de concentração obtido para o branco (ver ponto 4.3.). A concentração de partículas do efluente de exaustão obtém-se, como mostrado na equação 3, através da multiplicação da concentração calculada para o efluente amostrado, após subtrair o branco, pelo fator de diluição. O volume de efluente amostrado, nas condições de amostragem, é obtido multiplicando o caudal de amostragem pelo tempo de amostragem. O volume de efluente amostrado no túnel de diluição, expresso nas condições normais (Nm^{-3}), é calculado através da equação 4.

$$C_{p,td} \left[\frac{g}{Nm^3} \right] = \frac{m_p}{V_{N,td}} * FD \quad \text{onde } FD = \frac{Q_T}{Q_T - Q_d} \quad (\text{Equação 3})$$

onde,

m_p – Massa de partículas amostrada (g PM₁₀);

FD – Fator de diluição no túnel de diluição;

$V_{N,td}$ – Volume de efluente amostrado no túnel de diluição em condições normais (Nm⁻³);

Q_T – Caudal medido no Tecora (m³.min⁻¹);

Q_d – Caudal de ar de diluição (m³.min⁻¹) (ver 2 na Figura 4.5.- ar comprimido seco).

$$V_{N,td} [Nm^{-3}] = \frac{V_{a,td} * T_{ref} * P}{T * P_{ref}} \text{ (Equação 4)}$$

onde,

$V_{a,td}$ – Volume de efluente amostrado nas condições do ensaio (m³);

T_{ref} – Temperatura de referência (273,15 K);

P_T – Pressão registada nas condições de ensaio (kPa);

P_{ref} – Pressão de referência (101,3 kPa);

T – Temperatura registada nas condições de ensaio (K).

Tal como referido no ponto 4.3. foram efetuadas medições de velocidade e temperatura do efluente no túnel de diluição com o intuito de calcular o caudal de efluente no túnel de diluição. Para efetuar o cálculo é necessário em primeiro lugar corrigir os valores de velocidade obtidos com o tubo de Pitot, uma vez que estes são medidos para a temperatura de 20 °C (equação 5). Posteriormente à obtenção da velocidade corrigida calcula-se o caudal do efluente no túnel de diluição, nas condições de amostragem. Este caudal obtém-se multiplicando a velocidade do escoamento corrigida pela área da seção circular do túnel ($A_{td} = 0,03 \text{ m}^2$). O caudal de efluente no túnel de diluição, expresso nas condições normais (Nm⁻³), é calculado através da equação 6.

$$v_{td} \left[\frac{m}{s} \right] = v_{pitot} * \sqrt{\frac{T_{td}}{293,15}} \text{ (Equação 5)}$$

onde,

v_{pitot} – Velocidade média medida no tubo de Pitot (m.s⁻¹) a 20 °C;

T_{td} – Temperatura no túnel de diluição, nas condições de amostragem (K).

$$Q_{N,td} \left[\frac{m^3}{s} \right] = (A_{td} * v_{td}) * \frac{T_{ref}}{T_{td}} \text{ (Equação 6)}$$

4.5.2.2. Determinação da Concentração Mássica de Carbono

A massa de carbono das porções de filtro analisadas através do sistema termo-ótico é calculada por integração numérica. Para o cálculo dos fatores de emissão das diferentes frações de carbono (OC, EC e TC) presentes nas amostras de partículas dos distintos ensaios, é necessário, em primeiro lugar, calcular a massa de carbono existente no filtro total amostrado (equação 7).

$$m_{i,F} [\mu g] = \frac{m_{i,analisada} * A_{F,amostrada}}{n_{c,analisados} * A_{c,analisada}} \text{ (Equação 7)}$$

onde,

$m_{i,F}$ – Massa de i no filtro (i= OC, EC e TC);

$m_{i,analisada}$ – Massa de i analisada (μg);

$A_{F,amostrada}$ – Área de filtro amostrada (cm^2);

$n_{c,analisados}$ – Número de círculos analisados;

$A_{c,analisada}$ – Área de círculo analisada (cm^2).

Os valores de massa obtidos para OC e TC em cada filtro foram corrigidos subtraindo o valor do branco de cada ensaio de forma a eliminar as interferências causadas pela adsorção de compostos orgânicos. Assume-se que os brancos apenas adsorvem carbono orgânico, pelo que não é efetuada nenhuma correção aos valores de EC. Posteriormente à correção é calculada a concentração de carbono amostrada através da equação 8. Toda a metodologia de cálculo subsequente é idêntica à descrita anteriormente.

$$C_{i,amostrada} \left[\frac{\mu g}{m^3} \right] = \frac{m_{i,corrigida}}{V_{N,td}} * FD \text{ (Equação 8)}$$

4.5.3. Fatores de Emissão dos Gases de Exaustão

As concentrações de CO₂, CO e HCT presentes no gás de exaustão, obtidas para cada um dos ensaios realizados, como descrito no ponto 4.1.3, são adquiridas em diferentes unidades.

Relativamente ao CO e HCT os dados relativos à concentração são adquiridos em [ppmv] enquanto o CO₂ é adquirido em (% v). A conversão de unidades para concentração mássica (g.Nm⁻³) para o CO₂ é calculada pela equação 9.

$$C_{CO_2} \left[g \frac{CO_2}{Nm^3} \right] = \frac{C_{CO_{2,e}} * 10^{-2} * P_{ref} * M_{CO_2}}{R * T_{ref}} \quad (Equação 9)$$

onde,

$C_{CO_{2,e}}$ – Concentração de CO₂ no efluente de exaustão (%v);

P_{ref} – Pressão de referência (101300 Pa);

M_{CO_2} – Massa molar do CO₂ (44 g.mol⁻¹);

R – Constante dos gases perfeitos (8,314 m³.Pa.mol⁻¹.K⁻¹);

T_{ref} – Temperatura de referência (273,15 K).

Para o CO e HCT a conversão de unidades é efetuada com base na equação 10.

$$C_i \left[g \frac{i}{Nm^3} \right] = \frac{C_{C_{i,e}} * 10^{-6} * P_{ref} * M_{C_i}}{R * T_{ref}} \quad (Equação 10)$$

onde,

C_i – Concentração do gás i (CO e HCT) no efluente de exaustão (ppmv);

P_{ref} – Pressão de referência (101300 Pa);

M_i – Massa molar do gás i (CO 28 g.mol⁻¹ e CH₄ 16 g.mol⁻¹)

R – Constante dos gases perfeitos (8,314 m³ Pa.mol⁻¹.K⁻¹);

T_{ref} – Temperatura de referência (273,15 K).

Posteriormente à conversão de unidades das concentrações dos gases de exaustão é aplicada a equação 11 para proceder ao cálculo dos fatores de emissão.

$$FE \left[\frac{g}{kg \text{ de biomassa (bs)}} \right] = \frac{\sum_{ti}^{tf} C_{i,e} * Q_{G,e}}{\dot{m}} \quad (Equação 11)$$

onde,

$C_{i,e}$ – Concentração do gás i no efluente de exaustão na chaminé (g.Nm^{-3});

$Q_{G,e}$ – Caudal do efluente na chaminé ($\text{Nm}^{-3}.\text{s}^{-1}$)

m – Massa de biomassa consumida no intervalo de tempo $ti-tf$ obtida pelo polinómio (kg, bs).

Para o cálculo dos fatores de emissão foi subtraído o valor do branco aos valores obtidos experimentalmente. Assim admitiu-se que as concentrações de fundo de CO_2 , CO e HCT são de respetivamente 400 ppmv (= 0,04 %v), 500 ppbv (= 0,5 ppmv) e 1,9 ppmv (Martins, 2012).

4.5.4. Distribuição das Partículas por Tamanhos

4.5.4.1. Determinação do índice de refração das partículas

Como já foi referido anteriormente, a correção do índice de refração é de extrema importância uma vez que o índice de refração das partículas afeta os intervalos de tamanhos medidos por cada canal da sonda. Este contador ótico é calibrado com partículas de látex (com um índice de refração de 1,58-0i), de modo que a gama de tamanhos medida pelo PCASP-X é equivalente a partículas de látex.

O índice de refração é um parâmetro usado para descrever as características de dispersão e absorção de uma partícula. Foram propostas diferentes metodologias para estimar o índice de refração das partículas (e.g. Dubovik *et al.*, 2002; Levin *et al.*, 2010; Riziq *et al.*, 2007, *apud* Calvo, 2013). Devido à falta de informação sobre as propriedades óticas das partículas amostradas, a metodologia proposta por Levin *et al.* (2010) parece ser uma das mais adequadas, uma vez que se pretende estimar o índice de refração das partículas a partir da sua composição química, assumindo que os constituintes de PM_{10} estão presentes na forma de determinados compostos químicos, com uma densidade específica e um índice de refração típico. Uma vez que o conteúdo carbonáceo representa a grande fração mássica das partículas amostradas (42 a 96%) a estimativa do índice de refração é efetuada com base nestes compostos. O cálculo do índice de refração, efetuado com base na metodologia descrita em Levin *et al.* (2010), é efetuado aplicando a equação 14. Cálculos intermédios necessários foram efetuados utilizando as equações 12 e 13.

$$\bar{\rho} = \sum_i \frac{\rho_i}{X_i} \quad (\text{Equação 12})$$

onde,

$\bar{\rho}$ – Densidade do aerossol complexo (g.cm^{-3});

ρ_i – Densidade de cada componente ($i = \text{OC e EC}$)(g.cm^{-3});

X_i – Fração mássica de cada componente.

$$X_i = \frac{M_i}{\sum M_{OC} + M_{EC}} \quad (\text{Equação 13})$$

onde,

M_i – Massa do componente i (μg).

$$m = \bar{\rho} * \sum_i \frac{x_i * n_i}{\rho_i} - \bar{\rho} * \sum_i \frac{x_i * k_i}{\rho_i} \quad (\text{Equação 14})$$

onde,

m – Índice de refração do aerossol complexo seco;

n_i – Índice de refração real de cada componente;

k_i – Índice de refração imaginário de cada componente.

Os valores dos parâmetros referidos (ρ_i, n_i, k_i) utilizados no cálculo do índice de refração do aerossol estão apresentados na Tabela 4.5..

Tabela 4.5. Densidade e índice de refração real e imaginário de OC e EC (adaptado de Levin *et al.* (2010)).

Espécie	OC	EC
<i>Densidade [g.cm^{-3}]</i>	1,20	1,90
<i>Índice de refração real</i>	1,55	1,85
<i>Índice de refração imaginário</i>	-	0,71

Após obter o índice de refração médio para o aerossol formado durante os diferentes ensaios de combustão de biomassa para as duas espécies arbóreas utilizadas (*Pinus pinaster* e *Fagus sylvatica*) os novos diâmetros foram determinados utilizando um programa computacional baseado na Teoria de Mie.

4.5.4.2. Cálculo da concentração numérica de partículas

Após a correção dos diâmetros através do índice de refração das partículas amostradas é necessário proceder ao cálculo do N° de partículas·cm⁻³ (Equação 15) correspondentes a cada intervalo de tamanho (canal), tendo em conta: (1) fluxo de volume amostrado, (2) altitude (não aplicável neste caso, porque estamos ao nível do mar) (3) atividade.

$$\text{Partículas} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{N}{Q_{PCASP,N} * F_{altitude} * \Delta t} \times FD \quad (\text{Equação 15})$$

$$1 - \left[0,0052 * \left(\frac{Atividade}{\Delta t * 10} \right) \right]$$

onde,

N – Número de partículas dado pela sonda;

Q_{PCASP} – Caudal de amostragem da PCASP (cm³.s⁻¹);

Δt – Tempo de amostragem;

$F_{altitude}$ – Fator de correção do caudal em função da altitude;

FD – Fator de diluição aplicado.

Os valores a utilizar para a correção do fluxo em função da altitude encontram-se tabelados no manual fornecido com o equipamento (Particle Metrics, 1992).

A correção do caudal de amostragem para condições normais foi efetuada com base na temperatura medida na saída do segundo túnel de diluição (Equação 16). O termo da pressão foi eliminado da equação, uma vez que o efluente de combustão se encontra à pressão atmosférica.

$$Q_{PCASP,N} \left[\frac{N \text{cm}^3}{s} \right] = Q_{PCASP} \frac{T_{ref}}{T} \quad (\text{Equação 16})$$

Dado que a PCASP-X foi concebida para a amostragem de ar atmosférico, tornou-se necessário efetuar uma diluição elevada do efluente de exaustão de forma a conseguir concentrações próximas das ambientais. Assim, para o cálculo do número de partículas amostradas é necessário ter em conta todas as diluições efetuadas, já mencionadas no ponto 4.1.4. O cálculo do fator de diluição no primeiro túnel de diluição, onde ocorre a mistura de ar atmosférico com o efluente da chaminé, é efetuado através da equação 16.

$$FD_1 = \frac{Q_{e,td}}{Q_{e,ch}} \quad (\text{Equação 16})$$

onde,

$Q_{e,td}$ – Caudal de efluente no túnel de diluição ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$);

$Q_{e,ch}$ – Caudal de efluente na chaminé ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Tal como referido no ponto 4.5.2.1., foram efetuadas medições de velocidade e temperatura do efluente no túnel de diluição e na chaminé com o intuito de calcular o caudal de efluente em cada um dos pontos. Para efetuar o cálculo é necessário, em primeiro lugar, corrigir os valores de velocidade obtidos com o tubo de Pitot. O caudal do efluente é depois obtido multiplicando a velocidade do escoamento corrigida pela área da seção circular do túnel. A metodologia de cálculo é descrita no ponto 4.5.2.1 e é análogo para o túnel e chaminé.

O segundo fator de diluição, que corresponde à diluição efetuada em dois pontos no túnel, é calculado com base na equação 17. O fator de diluição final, a utilizar na equação 15, é obtido através da multiplicação do FD_1 e FD_2 .

$$FD_2 = \frac{Q_{venturi} + Q_{ar\ comp} + Q_{amostrado}}{Q_{amostrado}} \quad (\text{Equação 17})$$

onde,

$Q_{venturi}$ – Caudal de ar comprimido, adicionado ao caudal de efluente amostrado no primeiro túnel de diluição, através de um sistema venturi ($\text{NL} \cdot \text{min}^{-1}$);

$Q_{ar\ comp}$ – Caudal de ar comprimido adicionado no segundo túnel de diluição ($\text{NL} \cdot \text{min}^{-1}$);

$Q_{amostrado}$ – Caudal de ar efluente amostrado a partir do primeiro túnel de diluição ($\text{NL} \cdot \text{min}^{-1}$).

4.5.4.3. Distribuição log Normal

Foi utilizada uma distribuição log-normal para a caracterização granulométricas das partículas emitidas. Atualmente, a função de log-normal é a mais utilizada para representar a distribuição de tamanhos. No entanto, a única justificação para a sua utilização é o bom ajuste obtido para uma variedade de dados empíricos (Calvo, 2013). A referida distribuição é definida pela seguinte expressão (Equação 18):

$$\frac{dN}{d \log D} = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_g} \exp \left[-\frac{(\log D_g - \log D)^2}{2(\log \sigma_g)^2} \right] \quad (\text{Equação 18})$$

Onde N é o número total de partículas, D_g é o diâmetro geométrico médio, D é o tamanho do aerossol e σ_g é o desvio geométrico.

Os parâmetros que caracterizam a distribuição lognormal em número são dois: o diâmetro geométrico médio, d_g , e o desvio padrão geométrico, σ_g (GSD: *Geometric Standard Deviation*) (Hinds, 1999).

Sendo

$$D_g = \exp \left[\frac{\sum_i (\log D_i n_i)}{N} \right] \quad (\text{Equação 19})$$

$$\sigma_g = \exp \left[\frac{\sum_i n_i (\log D_g - \log D_i)^2}{N-1} \right]^{1/2} \quad (\text{Equação 20})$$

onde,

n_i – Partícula n_i ;

d_i – Diâmetro da partícula i ;

O desvio padrão geométrico descreve como os valores estão distribuídos dentro da distribuição. Numa distribuição lognormal, 95% dos diâmetros das partículas estão dentro de um intervalo de tamanho expresso de acordo com a equação 21 (Hinds, 1999).

$$\frac{d_g}{\sigma_g^2} < 95\% \text{ dos diâmetros das partículas} < d_g * \sigma_g^2 \quad (\text{Equação 21})$$

5. Resultados e Discussão

No presente capítulo serão apresentados os resultados relativos à composição do gás de exaustão, a composição do aerossol carbonoso, bem como a sua distribuição por tamanhos. Em primeiro lugar, será analisada a composição do efluente de exaustão e condições operatórias (temperatura e ar de combustão) para os dois tipos de biomassa em estudo (pinheiro e faia) e para as várias condições de operação em análise (carga, clivagem e técnica de ignição). De seguida, são apresentados graficamente os fatores de emissão obtidos para o CO₂, CO e HCT. Será efetuada uma comparação entre os resultados obtidos para cada tipo de madeira e condição operatória, e o paralelismo desses resultados com os existentes na literatura. Posteriormente, são descritos os fatores de emissão obtidos para o material particulado e é caracterizado o aerossol carbonoso, sendo, à semelhança do que foi feito para os gases de exaustão, efetuadas comparações dos resultados entre cada condição operatória, bem como para cada tipo de madeira e dados da literatura. Por último, encontram-se os resultados relativos à distribuição por tamanhos do aerossol resultante da queima de biomassa. Mais uma vez, será feita a comparação entre os resultados obtidos para cada tipo de biomassa lenhosa e condição operatória e a comparação desses resultados com os existentes na literatura.

5.1. Condições Operatórias e Gases de Exaustão

Para os vários ensaios de combustão realizados, descritos nas Tabelas 4.2. e 4.3. foi efetuada a monitorização das condições de combustão, bem como dos gases de exaustão. A monitorização foi realizada de forma contínua para os seguintes parâmetros: 1) variação da massa de combustível na grelha, 2) caudal de ar de combustão que entra na câmara de combustão, 3) temperaturas do gás de exaustão na câmara de combustão e chaminé e 4) concentração de O₂, CO₂, CO e HCT. Verifica-se a interrupção da aquisição dos dados relativos a cada um dos parâmetros referidos após cerca de 30 minutos de aquisição. Esta interrupção ocorre devido à restrição que o sistema informático de aquisição de dados apresenta.

Será feita a análise de cada um dos parâmetros para as diferentes condições operatórias e técnicas de ignição do combustível, considerando cada um dos combustíveis utilizados. A representação gráfica da evolução dos parâmetros referidos para cada uma das condições operatórias encontra-se no Anexo III (Figuras AIII.1 a AIII.6). No referido anexo, é apresentada uma réplica de cada condição testada.

I. Caudal de ar de combustão e massa de combustível

Os caudais de ar de combustão admitidos à câmara apresentaram variabilidade entre as diferentes condições de carga testadas. A análise de todas as réplicas, em que o parâmetro analisado foi a a carga de combustível e clivagem aplicada, referentes à combustão de pinheiro, permitiram observar que o valor máximo de entrada de ar de combustão ocorreu durante a operação com carga elevada com clivagem ($42,2 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) (Figura 5.1). Em termos médios verifica-se também o caudal mais elevado nesta condição ($35,5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Os menores caudais de entrada de ar de combustão registaram-se para a operação em condições de carga reduzida (Figura 5.2). Em média, o caudal de ar admitido à camara de combustão foi de $31 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Para a combustão de faia verificou-se a mesma tendência e os caudais registados foram bastante semelhantes aos da queima de pinheiro, quer para a operação com carga elevada com clivagem, quer para a operação com carga reduzida.

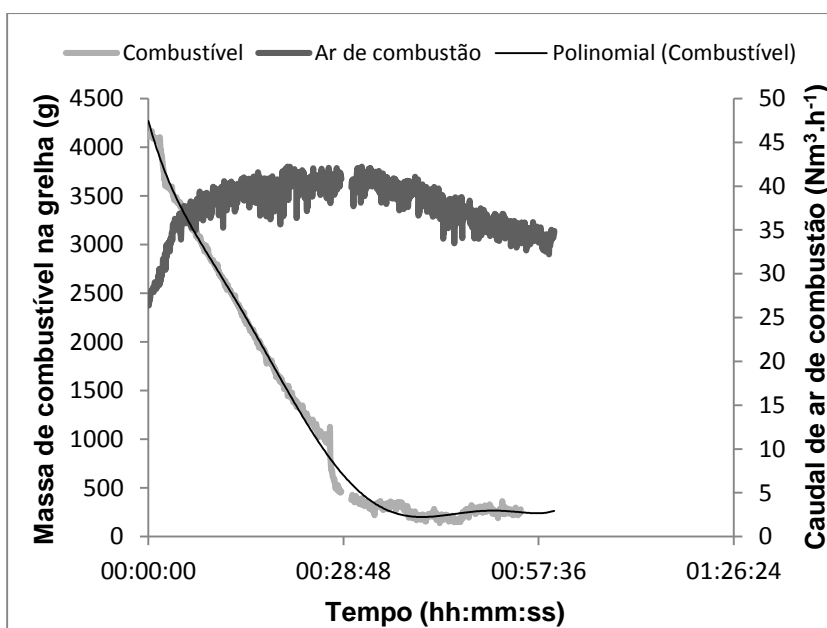


Figura 5.1. Evolução da massa de combustível na grelha e entrada de ar de combustão durante a queima de um lote de pinheiro com carga elevada.

Relativamente à evolução do caudal de ar admitido à câmara de combustão durante um ciclo de queima verifica-se o aumento súbito, durante os primeiros minutos (5 a 10 minutos), até atingir o seu valor máximo, diminuindo depois gradualmente até ao fim do ensaio (Figura 5.1 e 5.2). Observa-se uma relação direta entre a temperatura na câmara de combustão e a entrada de ar de combustão na câmara. Isto ocorre uma vez que o fluxo de ar admitido na câmara de combustão é induzido pelas temperaturas elevadas na mesma. Assim, quanto mais elevadas as temperaturas na câmara de combustão maior a convecção natural induzida pelos gases quentes na chaminé e, conseqüentemente,

maior será a entrada de ar de combustão. Durante a queima em condições de carga elevada as temperaturas na câmara de combustão, para o pinheiro e faia, atingiram máximos de 749 e 785 °C, respetivamente. Na queima em condições de carga reduzida as temperatura máximas registadas foram de 607 e 499 °C, para pinheiro e faia, respetivamente. É, portanto, perceptível o motivo das diferenças encontradas no caudal de ar de combustão para ambas as cargas.

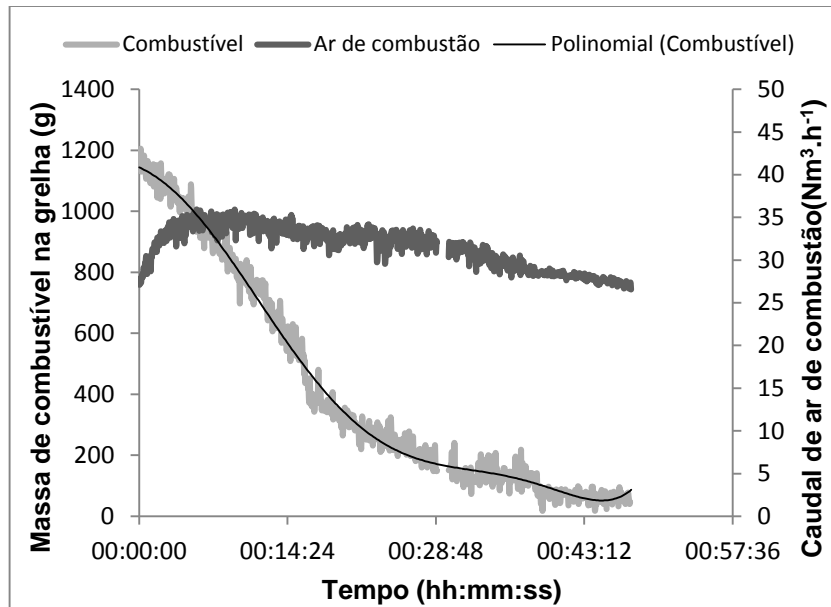


Figura 5.2. Evolução da massa de combustível na grelha e entrada de ar de combustão durante a queima de um lote de pinheiro com carga reduzida.

Como descrito no ponto 1.2., o consumo de biomassa difere de acordo com a etapa de combustão. Assim, através da análise dos dados adquiridos, foi possível observar duas fases distintas de consumo de biomassa. Na primeira fase observa-se um consumo de massa elevado que graficamente se traduz no declive acentuado da curva. Na segunda fase, que corresponde à oxidação do carbonizado, observa-se a atenuação do declive da curva que equivale à perda lenta de massa ao longo do tempo.

Para condições de carga média verifica-se que a primeira fase ocorre durante os primeiros 30 minutos de queima e a segunda fase desde os 30 minutos até ao término do ciclo de combustão. A duração das fases de consumo de combustível está relacionada com a duração total de um ciclo de combustão que é função da carga de combustível utilizado. Para operação com carga média, o ciclo de combustão apresenta uma duração de aproximadamente 60 minutos. Contrariamente às condições de carga média, em que a duração de um ciclo é muito semelhante entre réplicas, as condições de carga reduzida e elevada podem apresentar ciclos com duração muito variável. Esta variabilidade conduz a taxas de conversão de combustível distintas e, portanto, durações diferentes da primeira e

segunda fases de consumo de biomassa. A variabilidade encontrada na duração dos ciclos de combustão está relacionada com os problemas operacionais que advêm da utilização de cargas demasiado reduzidas ou elevadas. Cargas de combustível reduzidas contribuem para temperaturas de combustão baixas e leitos de carbonizado reduzidos, provocando dificuldades de ignição do lote seguinte de combustível (recarga da câmara). Assim, observou-se que geralmente durante a primeira réplica de teste da condição, realizada após o aquecimento da câmara com uma carga de combustível média, as temperaturas na câmara foram moderadas, a ignição ocorreu facilmente e o ciclo apresentou uma curta duração (cerca de 30 minutos). Nas réplicas subsequentes a ignição foi tardia, uma vez que o leito de carvão incandescente era reduzido, sendo a duração do ciclo cerca do dobro do primeiro. No entanto, após realizar várias réplicas verificou-se um aumento de temperatura na câmara de combustão e leito de carbonizado. Para a queima de pinheiro realizaram-se 5 réplicas para a referida condição tendo sido possível verificar que na última réplica a ignição ocorreu rapidamente. No caso da combustão de cargas elevadas, a duração dos ciclos variou de 40 a 80 minutos. Na combustão de cargas elevadas com clivagem, o combustível ficou muito compactado, dificultando a difusão de oxigénio por entre as peças, o que provocou um obstáculo à entrada em ignição. Nos ensaios em que não se efetuou a clivagem da madeira e os toros foram introduzidos inteiros verificou-se novamente ignição demorada e combustão mais lenta, o que poderá estar relacionado com uma menor área de contacto com a chama.

A utilização de técnicas de ignição distintas não produziu efeitos significativos na entrada de ar de combustão ou consumo de biomassa. Uma vez que a carga utilizada corresponde à utilizada nos ensaios de carga média, os perfis de entrada de ar de combustão e consumo de biomassa são bastantes similares. No entanto, é necessário ter em conta que o arranque a frio implica temperaturas reduzidas e conseqüentemente baixas entradas de ar de combustão no início do ciclo de queima. Comparando o caudal médio de entrada do arranque a quente (carga média) e arranque a frio, não é notória a influência do início do ciclo, verificando-se apenas uma ligeira diferença (cerca de $1 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ superior quando se inicia o ensaio de combustão a quente).

II. Concentração de O₂, CO₂, CO e HCT

Como foi já referido, na combustão de biomassa podem distinguir-se três etapas principais, nomeadamente a ignição, a combustão com chama e a combustão sem chama. Na primeira fase, ocorre a secagem do combustível e inicia-se a libertação de voláteis. As concentrações mais elevadas de HCT e CO surgem nesta etapa. A etapa inicial da combustão é uma etapa crítica, uma vez que a rápida desvolatilização do combustível origina quantidades elevadas de CO e HCT num curto espaço de tempo. No entanto, estes compostos não são oxidados, apesar da elevada concentração de O₂

disponível, devido às baixas temperaturas na câmara de combustão. Graficamente a etapa descrita corresponde ao primeiro máximo de concentração de CO e HCT observado na Figura 5.3.

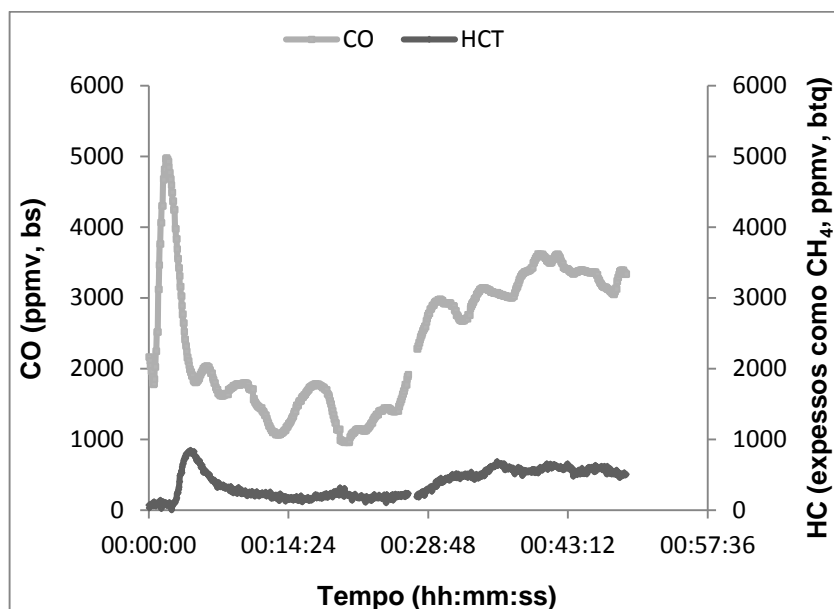


Figura 5.3. Evolução das concentrações de CO e HCT durante a queima de um lote de pinheiro com carga média.

Após este máximo ocorre a diminuição rápida de O_2 , seguida pelo aumento súbito da concentração de CO_2 no efluente de exaustão, ou seja, existe um consumo rápido de O_2 devido à combustão dos voláteis (Figura 5.4). A libertação dos voláteis e a sua posterior combustão ocorrem durante os primeiros 15 minutos de um ciclo de combustão. Após este período ocorre o aumento gradual da concentração de O_2 e a diminuição das concentrações de CO_2 .

Como já foi referido no capítulo 2, os principais parâmetros de influência no processo de combustão traduzem-se no ar de combustão, temperatura e mistura dos gases de exaustão e ar de combustão. Assim, embora na fase final (combustão do carbonizado), as concentrações de O_2 sejam favoráveis à oxidação de CO, verifica-se um novo aumento das suas concentrações. Isto pode ser explicado pelas condições de temperatura baixas ou pela mistura insuficiente entre ar de combustão e gases de exaustão (Figura 5.3). De facto, verifica-se que, nesta etapa da combustão, as temperaturas já se encontram em declínio, o que pode estar na origem das concentrações de CO elevadas. Na última etapa do ciclo de combustão, apesar de se verificar uma taxa reduzida de formação de compostos orgânicos voláteis, a inexistência de chama leva a que a maioria dos compostos formados seja libertada no efluente. O CO traduz-se no principal composto emitido, quer devido às condições desfavoráveis de combustão existentes nesta fase, quer pela taxa lenta de difusão do oxigénio na superfície do resíduo sólido (Tissari, 2008). Pode observar-se que, após o segundo máximo nas concentrações de CO, existe uma redução gradual do composto até ao término do ciclo de combustão.

Durante a fase de combustão com chama, as condições de combustão (temperatura, mistura e oxigénio disponível), promovem a redução das emissões de inqueimados. Portanto, nesta fase registam-se as concentrações mais baixas de CO.

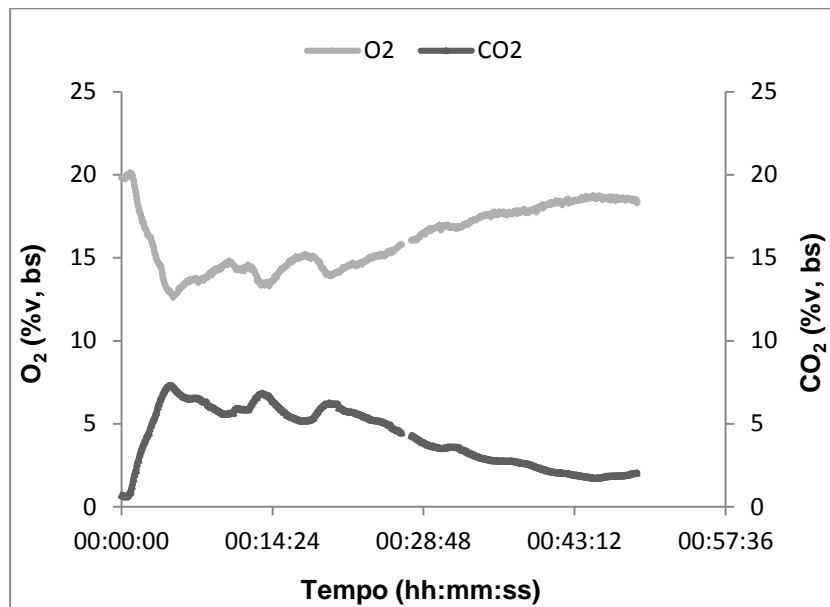


Figura 5.4. Evolução das concentrações de O₂ e CO₂ durante a combustão de um lote de pinheiro com carga média.

Nos ensaios em que o parâmetro em estudo foi a carga, verificou-se que o valor de concentração máxima de CO registada para a queima de pinheiro ocorreu durante o ensaio de carga elevada com (7546 ppmv, bs) e sem clivagem (7661 ppmv, bs). A queima de faia revelou a mesma tendência, apresentando valores elevados durante a combustão de cargas elevadas com (8045 ppmv, bs) e sem clivagem (7411 ppmv, bs). Os valores máximos de HCT registaram-se também para as condições referidas, apresentando valores de 3401 ppmv (btq) para o pinheiro (Figura 5.5(b)) e 4031 ppmv (btq) para a faia. A carga de combustível teve uma clara influência nas emissões (Figura 5.5). A utilização de cargas elevadas, com e sem clivagem, pode conduzir a condições de combustão incompleta. Isto ocorre porque com um lote de madeira de massa elevada a taxa de desvolatilização do combustível aumenta e o fornecimento de ar de combustão é insuficiente (Tissari, 2008). Os valores máximos de concentração registados no início do ciclo de combustão, para as condições referidas, resultam da sobrecarga de combustível e compactação, o que provoca dificuldades na ignição. Enquanto a chama não é estabelecida, os gases libertados abandonam a câmara de combustão antes de sofrerem oxidação. Em equipamentos em que não existe uma câmara de combustão secundária, a carga utilizada é um aspeto crítico, uma vez que o espaço vazio na parte superior funciona como uma câmara de combustão secundária. Quando se utiliza uma carga demasiado elevada de combustível

este espaço é reduzido e, conseqüentemente, o tempo de residência não é suficiente para a mistura dos gases e oxidação na fase gasosa. Em alguns casos, também pode ocorrer extinção da chama (Nussbaumer *et al.*, 2008a).

As menores concentrações de CO registaram-se durante a combustão em condições de carga reduzida (Figura 5.5.(a)) para ambas as madeiras. A técnica de ignição não revelou influência significativa nas concentrações de CO e HCT para a queima de faia. No entanto, as diferenças revelaram-se mais significativas quando a técnica de ignição foi testada utilizando como combustível o pinheiro. Durante o ciclo de ignição pela base registou-se um valor máximo de CO de 8476 ppmv (bs); a ignição pelo topo apresentou um valor máximo de 6876 ppmv (bs). A diferença encontrada pode refletir a melhor eficiência de combustão quando se procede à ignição pelo topo.

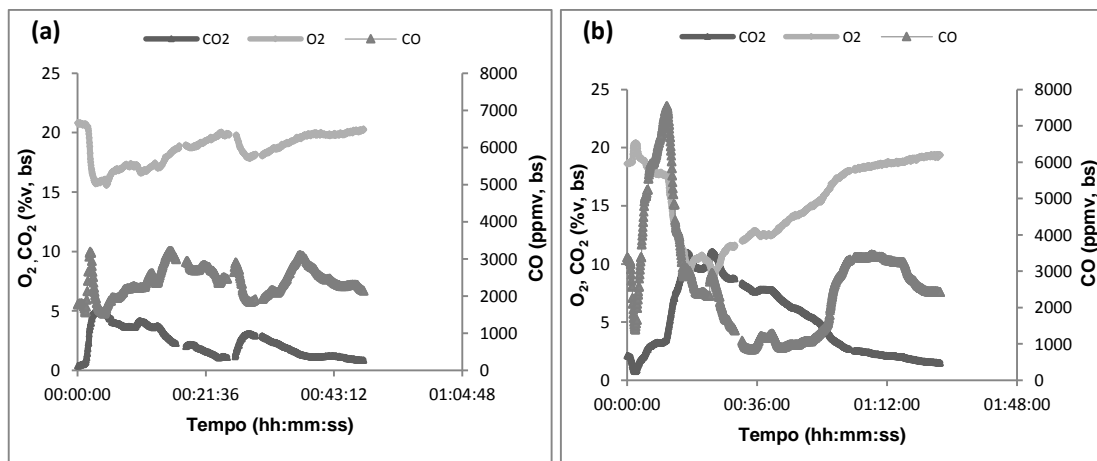


Figura 5.5. Evolução das concentrações de CO, O₂ e CO₂ durante a queima de um lote de pinheiro com (a) carga reduzida e (b) carga elevada.

III. Temperatura

As temperaturas de combustão desempenham um papel preponderante nas emissões de poluentes durante um ciclo de combustão, uma vez que influenciam a velocidade das reações de oxidação, permitindo atingir graus de conversão elevados com menores tempos de residência dos gases na câmara de combustão. Estas temperaturas influenciam também o caudal de ar de combustão admitido na câmara, como foi referido anteriormente. Existe uma relação direta entre a temperatura na câmara de combustão e a temperatura à saída da chaminé.

Comparando as diferentes cargas de biomassa utilizadas, verifica-se que, em todos os ensaios, as temperaturas máximas atingidas na câmara de combustão, e conseqüentemente à saída da chaminé, são superiores durante a combustão da “*hardwood*”, quer em termos médios, quer em valores máximos registados. Para condições de carga média, nas quais não se verificaram problemas de

ignição ou condições de combustão lenta, a temperatura na câmara de combustão aumentou subitamente nos primeiros minutos do ciclo e atingiu o valor máximo de 692 °C, no caso da combustão de pinheiro, aproximadamente 15 minutos depois do início do ciclo. Após atingir o valor máximo verifica-se uma redução gradual das temperaturas até ao término do ensaio (Figura 5.6 (a)). A combustão de faia apresentou um comportamento ligeiramente diferente. Após um aumento rápido de temperatura, entre os primeiros 4 a 6 minutos, a temperatura na câmara de combustão permanece acima dos 600 °C durante vários minutos, atingindo o máximo a cerca de 20 minutos depois do início do ensaio. De seguida a temperatura sofre um declínio progressivo até ao término do ensaio (Figura 5.6 (b)). As temperaturas máximas mais elevadas registaram-se para as condições de carga elevada, As temperaturas máximas registadas para os ensaios de carga reduzida foram as mais baixas no conjunto dos ensaios realizados. A temperatura média é ligeiramente mais baixa para a ignição pela base para ambos os combustíveis. As temperaturas registadas são ligeiramente inferiores às observadas nos ensaios de carga média, uma vez que, apesar da carga utilizada ser idêntica, o arranque é efetuado a frio.

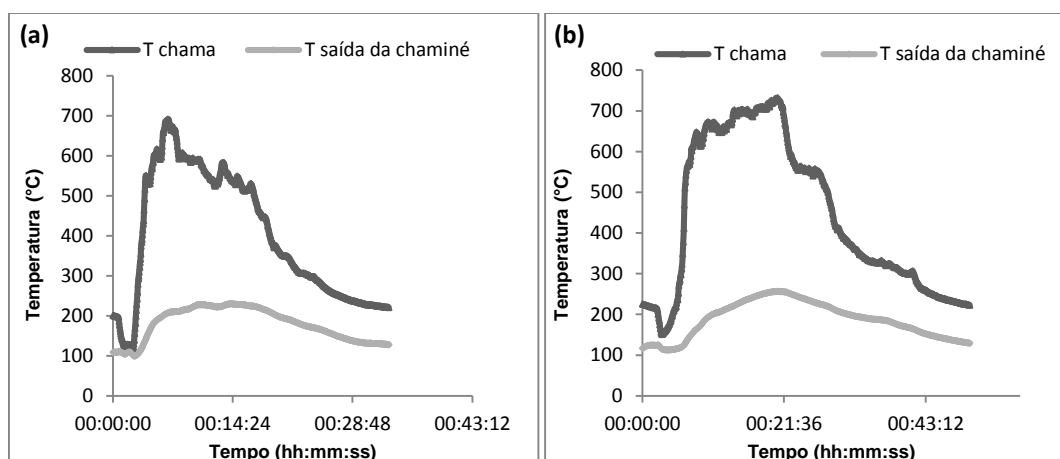


Figura 5.6. Evolução da temperatura na câmara de combustão e saída da chaminé durante a queima em condições de carga média para (a) pinheiro e (b) faia.

5.2. Fatores de emissão de CO₂, CO e HC

Os fatores de emissão dos gases de exaustão provenientes da combustão de biomassa no recuperador de calor foram calculados através do somatório da média da massa dos gases, obtida por cada minuto do ensaio de queima, dividido pelo consumo de biomassa que ocorre durante todo o ensaio.

Os fatores de emissão de CO₂ (Figura 5.7.) foram similares quer para as várias cargas testadas, quer para a técnica de ignição utilizada. No entanto, podem destacar-se os fatores de emissão mais reduzidos para o arranque a frio, utilizando a técnica de ignição pelo topo, para a combustão de faia. O fator de emissão do CO₂ foi o que registou menor variabilidade. Em termos médios, a combustão de faia gerou os fatores de emissão mais baixos de CO₂, exceto para a carga elevada sem clivagem. No entanto, as diferenças não são significativas. Operando o recuperador com carga média, verificou-se que o fator de emissão é bastante semelhante para a combustão de madeira de faia e de pinheiro, embora a variabilidade do fator de emissão da faia seja estatisticamente menor que a do pinheiro. O fator de emissão mais elevado para a combustão de pinheiro ocorreu quando se efetuou a combustão em condições de carga elevada com clivagem (1739 g.kg⁻¹ biomassa, bs). Para a faia, a condição que gerou o maior fator de emissão foi a carga média (1634 g.kg⁻¹ biomassa, bs).

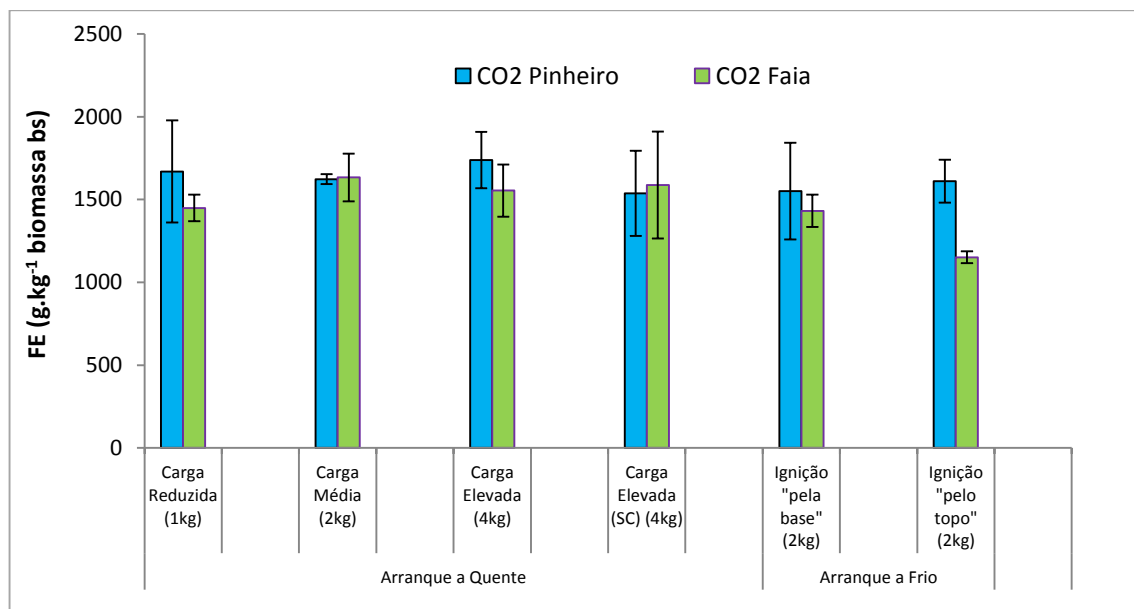


Figura 5.7. Fatores de emissão de CO₂ (g.kg⁻¹ de biomassa, bs) da combustão de faia e pinheiro em função da condição operatória.

Relativamente aos fatores de emissão de CO (Figura 5.8.), verifica-se que, de modo geral, os valores são mais elevados para a queima de pinheiro. No entanto, a técnica de ignição pelo topo produziu um fator de emissão de CO ligeiramente mais elevado para a queima de faia. O fator de emissão de CO mais elevado para o pinheiro ocorreu quando se efetuou a combustão em condições de carga elevada sem clivagem (73,9 g.kg⁻¹ biomassa, bs). Para a faia, a condição que gerou o maior fator de emissão de CO foi a carga reduzida (72,6 g.kg⁻¹ biomassa, bs). Pode observar-se, pelos desvios-padrão, que os fatores de emissão de CO apresentam grande variabilidade, especialmente na combustão de pinheiro. A exceção é a ignição pela base que apresenta os menores desvios.

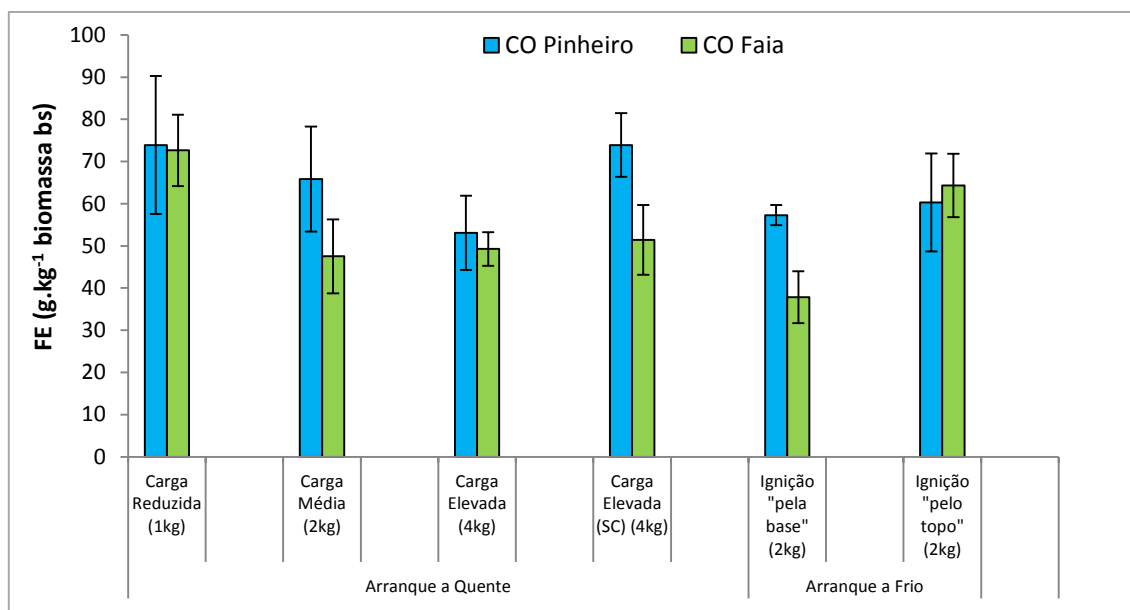


Figura 5.8. Fatores de emissão de CO (g.kg⁻¹ de biomassa, bs) da combustão de faia e pinheiro em função da condição operatória.

Os fatores de emissão de HCT (Figura 5.9) apresentaram grande variabilidade quer entre tipo de combustível, quer entre variáveis operatórias. De forma semelhante aos fatores de emissão de CO, o valor mais elevado para o pinheiro ocorreu quando se efetuou a combustão em condições de carga elevada sem clivagem (9,0 g.kg⁻¹ biomassa, btq). Para a faia, a condição que gerou o maior fator de emissão de HCT foi a carga reduzida (10,7 g.kg⁻¹ biomassa, btq). Observam-se novamente maiores desvios-padrão na combustão de pinheiro.

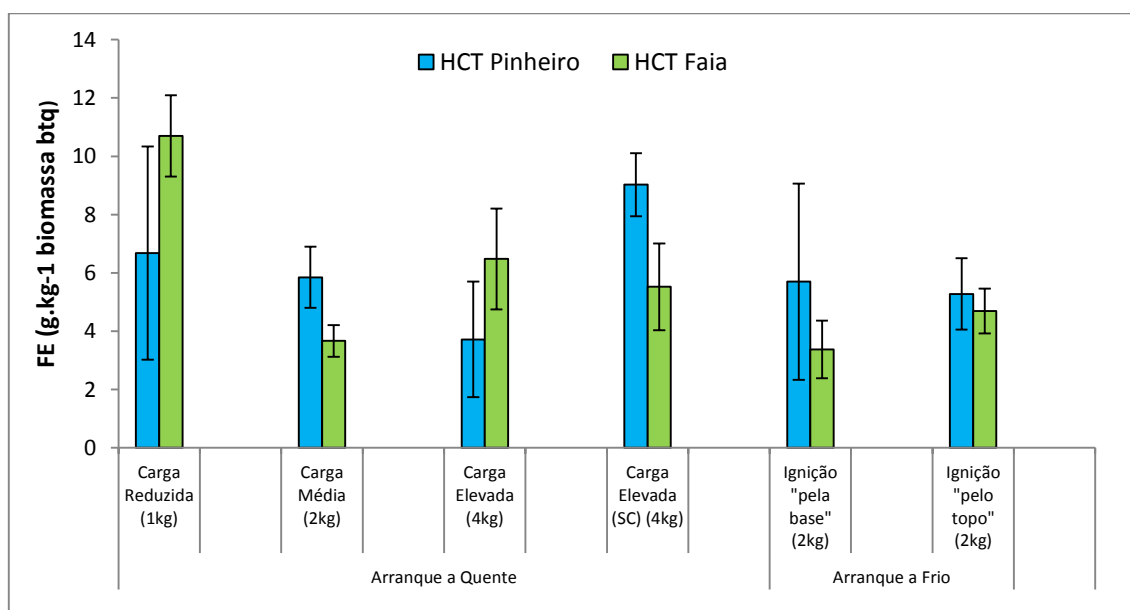


Figura 5.9. Fatores de emissão de HCT (expressos como CH₄) (g.kg⁻¹ de biomassa, btq) da combustão de faia e pinheiro em função da condição operatória.

Duarte (2011) efetuou ensaios, utilizando entre outros biocombustíveis, pinheiro, no mesmo sistema de combustão deste trabalho. Para a queima de pinheiro obteve fatores de emissão para o CO de $38 \pm 0,8$ (g.kg⁻¹ biomassa, bs) e para os HCT de $4 \pm 0,8$ (g.kg⁻¹ biomassa, bs). Comparando os fatores de emissão obtidos neste estudo para o pinheiro, operando com carga média, verifica-se que o fator de emissão para CO é ligeiramente superior ($65,8 \pm 12,45$ g.kg⁻¹ biomassa, bs). Relativamente ao fator de emissão de HCT, verifica-se que estes são próximos ($5,9 \pm 1,05$ g.kg⁻¹ biomassa, bs). Fernandes *et al.* (2011), na mesma instalação experimental e também para a combustão de pinheiro, obtiveram fatores de emissão de CO de $57,11 \pm 51,15$ (g.kg⁻¹ biomassa, bs), o que se encontra próximo do valor obtido neste estudo.

Os valores obtidos neste estudo, para a combustão de faia, são comparáveis aos reportados por Martins (2012) para a mesma instalação experimental. Os fatores de emissão obtido por Martins (2012) para CO, HCT e CO₂ foram respetivamente, 45 (g.kg⁻¹ biomassa, bs), 5 (g.kg⁻¹ biomassa, btq) e 1750 (g.kg⁻¹ biomassa, bs). Neste trabalho, o fator de emissão de CO para a queima de faia para condições de carga média, foi de $47,5 \pm 8,76$ (g.kg⁻¹ biomassa, bs), para o HCT foi de $3,7 \pm 0,54$ (g.kg⁻¹ biomassa, btq) e foi de $1633,5 \pm 143,95$ (g.kg⁻¹ biomassa, bs) para o CO₂.

Amorim *et al.* (2013) estudaram, entre outras variáveis, a influência do tamanho da biomassa utilizada (“*hardwood*”), bem como do caudal de entrada de ar de combustão. A análise estatística efetuada revelou que o parâmetro mais influente nos fatores de emissão dos gases foi o tamanho da biomassa utilizada. Os fatores de emissão de CO₂ foram mais elevados na combustão da biomassa com menor diâmetro. Pelo contrário, os fatores de emissão de CO e CH₄ foram mais elevados para a combustão da biomassa com maior diâmetro. Esta tendência foi também observada no presente estudo quando se testou a clivagem da biomassa. Os fatores de emissão apresentados por Amorim *et al.* (2013) são próximos dos valores agora obtidos para a queima de faia. As menores emissões de produtos de combustão incompleta quando é utilizada madeira de menores dimensões (finamente dividida) resultam do facto de se produzir uma fase de combustão com chama mais duradoura e uma fase de combustão sem chama mais curta.

Hytönen *et al.* (2007) realizaram ensaios de combustão num fogão com entrada de ar primário e secundário. Os ensaios avaliaram a influência do teor de humidade (10 e 25%), massa de combustível utilizada (1, 2 e 3 kg), e a clivagem aplicada à biomassa. Concluíram que utilizando uma carga de combustível reduzida não era possível reduzir as emissões, mesmo modificando a entrada de ar de combustão. A intensidade da combustão foi baixa, não permitindo a mistura entre os gases e o ar de combustão. Com cargas elevadas (2 e 3 kg) a queima foi intensa, sendo possível obter graus de mistura adequados, embora as necessidades de ar de combustão tenham sido elevadas. A maior clivagem aplicada (mais 30% de área superficial) e menor teor de humidade geraram maiores emissões de CO para cargas de combustível elevadas. Quando se aplicou clivagem elevada em cargas

reduzidas e maior teor de humidade, as emissões foram menores. A explicação reside no facto de que quando a área de reação é maior e o teor de humidade muito reduzido a queima é mais intensa e pode originar condições locais de défice de oxigénio. O teor de humidade superior controla a intensidade do processo, originando menores emissões de inqueimados.

Pode verificar-se que existe variabilidade nos fatores de emissão, apesar de se efetuar a comparação entre os mesmos tipos de biomassa, cargas semelhantes e equipamento de combustão. Esta variabilidade pode residir em vários fatores. Tal como foi referido no capítulo 2, existe variabilidade na composição da biomassa, mesmo dentro da mesma espécie, o que pode induzir diferenças nos fatores de emissão de gases. As condições de combustão e operação são também fatores de extrema importância. Por exemplo, elevadas taxas de combustão provocam um aumento nas emissões de inqueimados e estas podem ser induzidas pela queima de madeira com teor de humidade demasiado baixo (Pettersson *et al.*, 2011). A própria distribuição da biomassa na grelha e grau de compactação podem originar diferenças significativas nas emissões resultantes (Todd, 2003).

A razão CO/CO_2 é uma medida relativa da eficiência de combustão, em termos de conversão do combustível. Uma razão elevada traduz menor eficiência de combustão. A razão típica para a fase de combustão com chama é inferior a 0,1 (Fernandes *et al.*, 2011). Em média, as razões obtidas para todos os ensaios de combustão foram inferiores a este valor, o que indica que a etapa de combustão com chama é a dominante. Os rácios mais elevados foram obtidos para os ensaios com carga reduzida para ambos os combustíveis.

Existe uma relação clara entre os fatores de emissão de CO e CO_2 e as temperaturas de combustão. Assim, verifica-se que os fatores de emissão de CO aumentam com a diminuição das temperaturas de combustão. Já os fatores de emissão de CO_2 apresentam um comportamento oposto, aumentando com o aumento da temperatura de combustão. A tecnologia de combustão é, portanto, um fator chave nas emissões destes compostos. Tecnologias de combustão avançada permitem a redução das emissões de CO, potenciando a sua oxidação a CO_2 . Por outro lado, lareiras abertas, onde existe uma entrada de ar de combustão elevada reduzindo as temperaturas de combustão, apresentam fatores de emissão elevados de CO.

5.3. Fatores de emissão de PM_{10}

Os fatores de emissão foram calculados a partir do conjunto de amostragens efetuadas em todos os ciclos de combustão, para uma determinada espécie arbórea e condição operatória. Na Figura 5.10 são apresentados os fatores de emissão de PM_{10} obtidos na combustão de pinheiro para cada uma das condições analisadas.

Analisando a carga de biomassa utilizada, verifica-se que os fatores de emissão para a combustão da “*softwood*” variaram entre $6,50 \pm 1,59$ e $16,74 \pm 1,92$ (g.kg^{-1} biomassa, bs). As menores emissões de partículas foram geradas pela operação com cargas médias, ao passo que as mais elevadas foram geradas pela operação com carga de biomassa reduzida, mais do dobro como se pode verificar pela análise da Figura 5.10. Examinando a clivagem aplicada, verifica-se que as emissões de partículas aumentam com a diminuição da área de superfície da madeira, isto é, quando se utiliza madeira menos rachada. Relativamente à técnica de ignição utilizada, verifica-se que a ignição pelo topo pode reduzir o fator de emissão de PM_{10} para menos de metade, em comparação com a técnica tradicional.

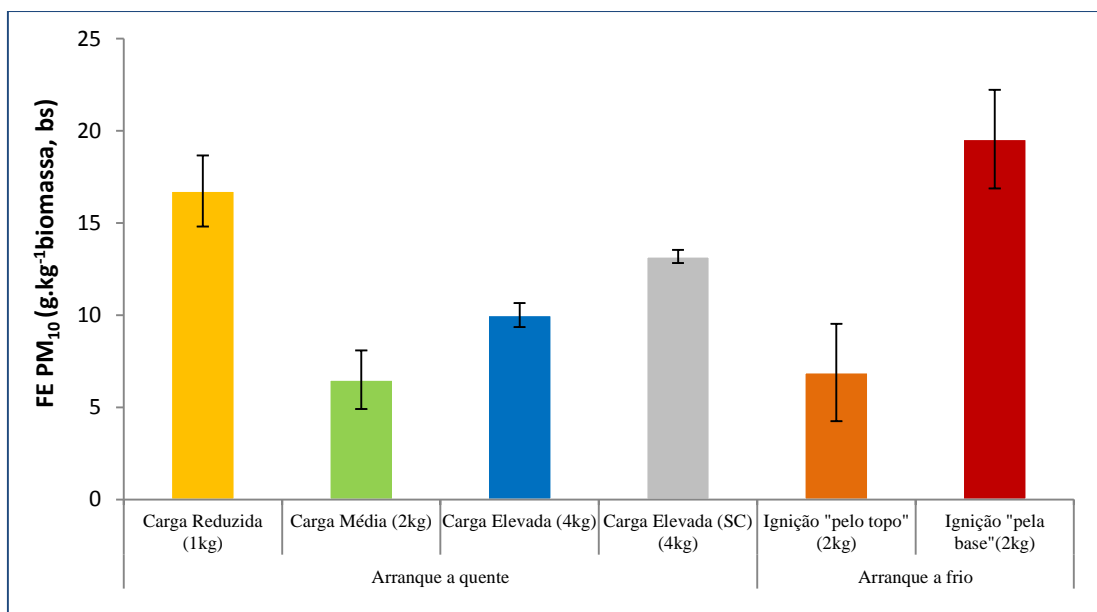


Figura 5.10. Fatores de emissão de PM_{10} (g.kg^{-1} de biomassa, bs) resultantes da queima de Pinheiro em função da condição operatória.

Na Figura 5.11. são apresentados os fatores de emissão de PM_{10} obtidos na combustão de faia para cada uma das condições analisadas. Os fatores de emissão de combustão da “*hardwood*” variaram entre $4,86 \pm 1,06$ e $11,02 \pm 2,50$ (g.kg^{-1} biomassa, bs) para as diversas cargas de biomassa utilizadas. Verifica-se que, à exceção da operação com cargas reduzidas, as restantes condições apresentam fatores de emissão semelhantes, ao invés do observado com a “*softwood*”. No que diz respeito à técnica de ignição, verifica-se também um fator de emissão ligeiramente menor no caso da aplicação da técnica de ignição pelo topo. Observa-se que os fatores de emissão de material particulado gerados pela combustão de faia foram inferiores aos gerados na combustão de pinheiro. De forma idêntica ao verificado na combustão do pinheiro, os fatores de emissão mais elevados foram gerados pelas condições de operação com carga reduzida. No entanto, a operação com carga elevada sem clivagem foi a que gerou os fatores de emissão menores, contrariamente ao verificado

durante a queima de pinheiro. Os menores fatores de emissão de material particulado observados para a operação na referida condição podem estar associados à maior densidade da “*hardwood*” que promove menores taxas de combustão comparativamente às verificadas para as “*softwood*” (Todd, 2003). A “*hardwood*”, ao queimar mais lentamente, evita a ocorrência de zonas de déficit de oxigênio na câmara de combustão. As altas temperaturas registadas na operação com carga elevada, associadas ao bom fornecimento de ar de combustão, promovem assim uma combustão mais completa.

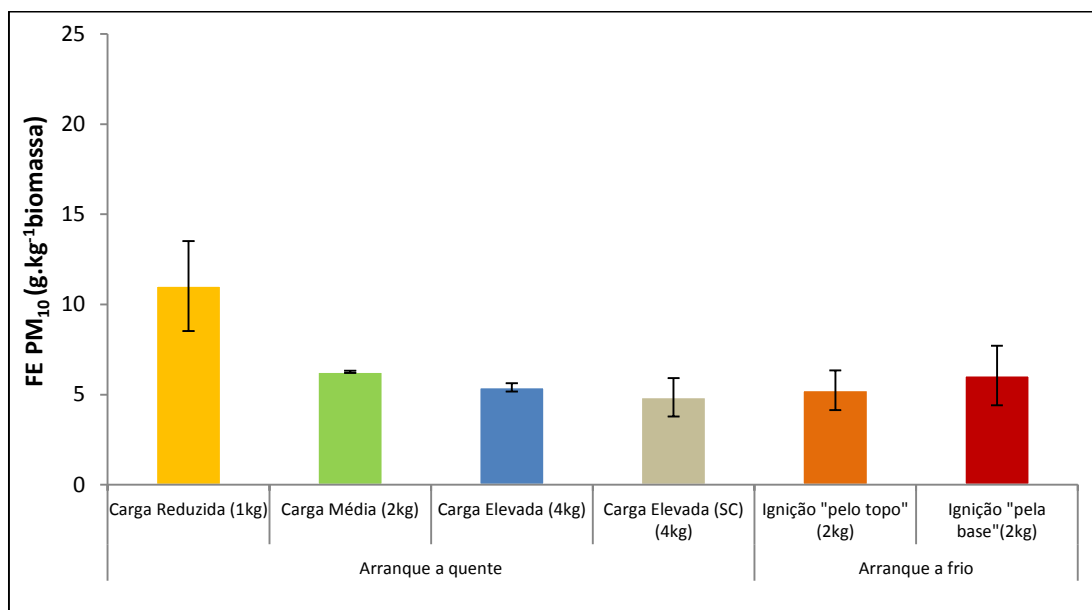


Figura 5.11. Fatores de emissão de PM₁₀ (g.kg⁻¹ de biomassa, bs) resultantes da queima de Faia em função da condição operatória.

Os fatores de emissão de partículas encontrados na literatura podem apresentar grande variabilidade, devido às características do combustível, ao equipamento de combustão utilizado, às condições de combustão, às técnicas de diluição e aos procedimentos de amostragem (*e.g.* Fine *et al.*, 2004; Lipsky e Robinson, 2006; Nussbaumer *et al.*, 2008a; Tissari *et al.*, 2008, 2009). De seguida será feita uma comparação dos fatores de emissão obtidos no presente estudo com outros estudos, bem como das tendências observadas.

Os fatores de emissão de partículas encontrados na literatura referem-se a diferentes gamas de tamanhos (*e.g.* PM_{tot}, PM_{2.5}, PM₁) enquanto os fatores de emissão deste estudo são referentes a PM₁₀. Esta comparação foi efetuada uma vez que, os resultados obtidos com a amostragem de partículas com o impactor em cascata revelaram que as partículas de diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm representam entre 94,9 a 97,5% da massa de PM₁₀ amostrada. Pettersson *et al.* (2011) verificou também a predominância das partículas finas. No seu estudo comprovou que as PM₁ representavam 75 a 95% da massa total de partículas amostradas. Outros autores têm verificado, com base nas

distribuições de tamanho das emissões provenientes de combustão madeira residencial, que mais de 80% da massa é representada por partículas finas (e.g. Tissari *et al.*, 2008).

Tissari *et al.* (2008) realizaram ensaios de combustão num fogão de alvenaria convencional. O objetivo do estudo consistiu em averiguar a influência das condições de combustão nas emissões resultantes da combustão neste equipamento. A condição testada foi a combustão lenta (“*smouldering combustion*”). As condições de combustão lenta foram criadas utilizando um excesso de carga de combustível e restringindo a entrada de ar de combustão. Os autores realizaram também ensaios operando o equipamento em condições normais, de forma a efetuarem a comparação entre condições. Para as condições normais de combustão os autores obtiveram um fator de emissão de PM₁ de 1,8±0,5 g.kg⁻¹ biomassa. Para as condições de combustão lenta o fator de emissão foi cerca de seis vezes superior, apresentando um valor médio de 11,1±3,9 g.kg⁻¹ biomassa. Este valor é idêntico ao obtido neste estudo em condições de carga reduzida para a combustão de faia (11,02 g.kg⁻¹ biomassa, bs). Pode concluir-se, portanto, que o aumento da emissão de material particulado, durante o processo de combustão de biomassa, resulta de temperaturas de combustão reduzidas, mistura insuficiente do ar de combustão com o combustível ou tempos de residência curtos, tal como se verificou para a emissão de CO e HCT.

McDonald *et al.* (2000) avaliaram a influência de várias condições operatórias nas emissões de PM_{2,5} resultantes da combustão de uma mistura de “*hardwood*” num fogão. Os parâmetros avaliados consistiram no teor de humidade do combustível, a taxa de combustão e a carga de biomassa utilizada. Para condições de operação com carga elevada de combustível, taxas de combustão baixas e teor de humidade de 9%, os autores reportaram um fator de emissão de PM_{2,5} de 6,1 g.kg⁻¹ biomassa (bs). Quando os autores realizaram a operação com carga reduzida com taxas de combustão elevadas e reduzidas os fatores de emissão apresentaram valores baixos (entre 2,5 e 2,3 g.kg⁻¹ biomassa, bs). O fator de emissão para operação com carga elevada é muito semelhante ao obtido no presente estudo para a combustão da “*hardwood*” (5,40±0,23 g.kg⁻¹ biomassa, bs). No entanto, ao contrário do verificado no trabalho agora apresentado, foram registados baixos fatores de emissão em condições de operação com carga reduzida. Os resultados reportados por McDonald *et al.* (2000) podem estar relacionados com os baixos teores de humidade da biomassa em ambos os ensaios (7,6 e 6,5%) comparativamente com o teor de humidade de cerca de 10% no presente estudo.

Pettersson *et al.* (2011) avaliaram a influência do grau de clivagem da biomassa, teor de humidade e intensidade de combustão nas emissões resultantes da queima de biomassa num fogão tipicamente utilizado nas habitações suecas. Os autores verificaram que em condições de défice de oxigénio as emissões de PM_{tot} (matéria particulada total) aumentam. As condições de défice de oxigénio (devido à combustão intensa) foram criadas quando se utilizava biomassa com teor de humidade muito baixo (8%) e aplicava um grau de clivagem elevado às peças de lenha (3 vezes). Os

autores verificaram que condições de combustão com temperaturas mais reduzidas, cargas de biomassa com grau de clivagem reduzido (2 vezes) e teor de humidade elevado (16%) não produziram um efeito muito significativo nas emissões de partículas comparativamente com as condições de operação “normais”. No presente trabalho para a queima da “*hardwood*” verifica-se que, à exceção da operação com carga reduzida, as restantes condições operatórias também não produziram efeitos de grande magnitude nos fatores de emissão de material particulado. Já para o pinheiro foi possível verificar grande variabilidade nos fatores de emissão.

Schmidl *et al.* (2011) realizaram ensaios de combustão em dois tipos de fogões operados manualmente, um deles relativamente simples e um outro mais sofisticado. Nos ensaios com os referidos equipamentos realizaram testes com o intuito de observar a influência de duas condições operatórias: “ar de combustão reduzido” e “carga de combustível elevada”. Os resultados revelaram que o operador pode influenciar as emissões de material particulado num fator acima de 6. À semelhança do que foi observado no presente estudo, para a queima de faia, Schmidl *et al.* (2011) verificaram que a combustão com “carga elevada de combustível” no fogão sofisticado originou menores emissões de PM₁₀ comparativamente com as condições de operação “normais”. Os autores apontam a entrada de ar reduzida como um fator crítico nas emissões de material particulado.

Gonçalves *et al.* (2011) avaliaram a influência do arranque a quente e a frio, do ciclo de combustão num recuperador de calor, nos fatores de emissão de PM_{2,5}. Os autores observaram fatores de emissão superiores para os ensaios realizados com arranque a frio. Neste trabalho, esta tendência é verificada para os ensaios realizados com o pinheiro. Comparando o arranque a quente (carga média) com o arranque a frio (técnica de ignição) testados no presente trabalho, verifica-se que, para a queima de pinheiro, o arranque a frio produziu maiores fatores de emissão de PM₁₀. Para a faia esta tendência não se verificou. Os fatores de emissão foram muito próximos na queima da “*hardwood*”, no entanto, o arranque a frio gerou fatores de emissão ligeiramente menores em relação aos observados no arranque a quente.

Nussbaumer *et al.* (2008b) realizaram ensaios de combustão de forma a identificar o método de ignição ótimo a utilizar em fogões e caldeiras. A amostragem de material particulado, de forma dissemelhante aos estudos até agora referidos, foi efetuada utilizando uma sonda aquecida a 160 °C. Assim, a comparação dos resultados obtidos pelos autores com os resultados do presente estudo deve ser efetuada de forma prudente, uma vez que a amostragem de material particulado foi efetuada recorrendo a um túnel de diluição. Segundo os autores, a técnica de ignição ótima deve evitar a formação de fumos visíveis depois de 15 minutos, no mínimo, após a ignição e deve permitir boas condições de combustão durante o ciclo de combustão da carga. Para todos os ensaios realizados a técnica de ignição pelo topo permitiu reduzir as emissões de PM_{tot} em 50 a 80% em comparação com a técnica de ignição tradicional pela base. No presente estudo, a técnica de ignição pelo topo permitiu

reduzir as emissões de material particulado para menos de metade, durante a combustão da “*softwood*”. As diferenças encontradas nas emissões de material particulado resultam das características distintas de combustão quando se procede à ignição utilizando cada uma das técnicas. A técnica de ignição tradicional, pela base, provoca a queima simultânea de todo o lote de combustível, o que origina taxas de combustão elevadas e, conseqüentemente, zonas de déficit de oxigénio na câmara, resultando em combustão incompleta. Por outro lado, a técnica de ignição pelo topo promove a combustão gradual do combustível resultando numa combustão mais completa (Nussbaumer *et al.*, 2008b).

A diluição é um parâmetro importante que deve ser tido em consideração na comparação dos fatores de emissão obtidos por diversos autores. Por exemplo, a amostragem de partículas no efluente de exaustão quente (*e.g.* 180 ou 120 °C), *i.e.* sem efetuar diluição do efluente, implica que, sobretudo em condições de combustão deficientes, uma quantidade substancial de compostos orgânicos semi-voláteis não é incluída nas emissões. Se o gás for arrefecido, *i.e.* aplicando um fator de diluição ao efluente de exaustão, estes compostos orgânicos podem condensar em partículas pré-existentes e assim aumentar a massa de partículas substancialmente (Nussbaumer *et al.*, 2008a). O grau de diluição é também um fator importante. Lipsky e Robinson (2006) avaliaram os efeitos da diluição na massa de partículas finas e concluíram que uma diluição reduzida pode levar à sobrestimativa da massa de partículas e uma diluição elevada pode conduzir à subestimativa. Isto ocorre porque níveis de diluição reduzidos potenciam o aparecimento das espécies semi-voláteis na fase particulada. O aumento da diluição de forma exagerada (acima das 20 vezes) reduz a massa de partículas amostradas, uma vez que o material orgânico sofre evaporação, de forma a manter o equilíbrio entre fases (Lipsky e Robinson, 2006). Note-se que, tal como no presente estudo, a amostragem de partículas nas investigações referidas foi maioritariamente efetuada em túneis de diluição. O grau de diluição difere, contudo, entre estudos, o que pode resultar nas diferenças observadas entre fatores de emissão.

5.4. Fração mássica de OC e EC

Existem três tipos principais de partículas primárias emitidas pelo processo de combustão: partículas de fuligem, partículas orgânicas e partículas inorgânicas. A distinção entre elas é feita com base no seu mecanismo de formação e origem. As partículas de fuligem e orgânicas têm origem no material combustível e são formadas devido à combustão incompleta. As partículas inorgânicas consistem em material não combustível (Obaidullah *et al.*, 2012) e são formadas em condições de combustão quase completa (Nussbaumer, 2010). Em condições de combustão incompleta, devido a temperaturas de combustão baixas e/ou condições de déficit de oxigénio locais, as emissões de CO e

HCT aumentam substancialmente. Para além do aumento da formação de fuligem, os compostos orgânicos condensam nas superfícies das partículas primárias ou podem formar partículas orgânicas muito pequenas através de mecanismos de nucleação (Tissari, 2008). Em equipamentos de combustão operados manualmente verifica-se que as condições de combustão incompleta são dominantes. Assim, a fuligem e os condensáveis constituem a parcela dominante da matéria particulada total libertada para a atmosfera. Uma vez que a formação de fuligem e condensáveis está relacionada com regimes de temperatura e tempos de residência distintos, geralmente apenas um dos tipos de partículas é o dominante (Nussbaumer, 2010). As partículas resultantes da combustão em equipamentos com tecnologias de combustão avançadas são constituídas essencialmente por material inorgânico. Por outro lado, as partículas resultantes da combustão em equipamentos operados manualmente e alimentados de forma intermitente, como lareiras e fogões, consistem principalmente em fuligem e substâncias orgânicas (Nussbaumer *et al.*, 2008a). Observou-se que, comparativamente à fuligem originada por veículos a diesel, as partículas e condensáveis resultantes de combustão incompleta de madeira apresentam concentrações significativamente mais altas de HAP, bem como níveis muito mais elevados de toxicidade e potencial carcinogénico, traduzidos por alterações nos cromossomas (Klippel e Nussbaumer 2007 *apud* Nussbaumer, 2008).

Na Figura 5.12. é apresentada a fração mássica de matéria carbonosa obtida na combustão de pinheiro para cada uma das condições analisadas. Verifica-se que o material carbonoso representa entre 33,5 a 78,4% da massa de partículas emitidas. A fração mássica de OC foi predominante em todas as condições testadas. O conteúdo em OC das PM₁₀, analisando a carga utilizada nos ensaios de combustão, variou entre 30,8% (carga reduzida) e 57,7% (carga elevada). O conteúdo em EC variou entre 8,2% (carga elevada sem clivagem) e 28,9% (carga média). A fração mássica de material carbonoso, analisando a técnica de ignição, foi superior quando se procedeu à ignição pelo topo (55,9%). A ignição pelo topo gerou frações de EC substancialmente mais elevadas (25,4% das PM₁₀) comparativamente com a técnica de ignição pela base (6,7% das PM₁₀).

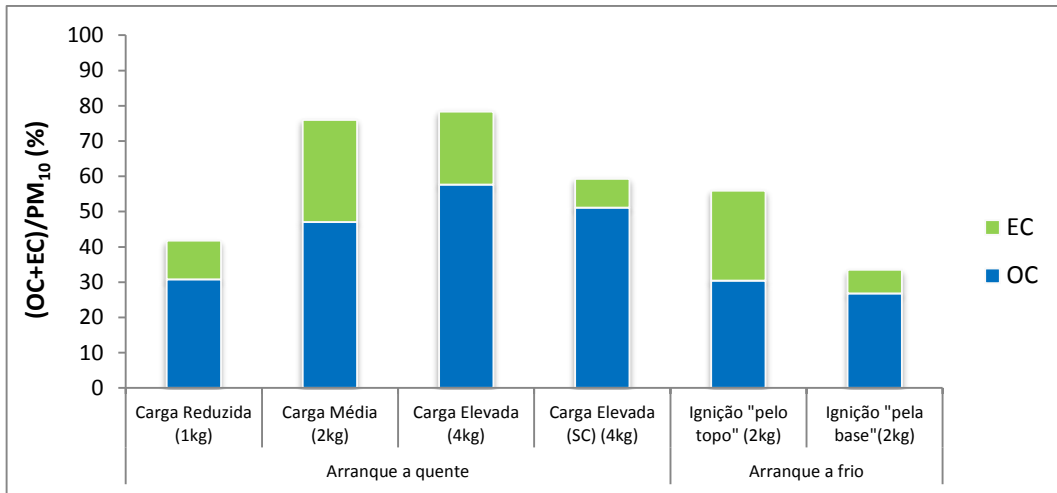


Figura 5.12. Fração mássica (%) de matéria carbonosa (carbono orgânico + carbono elementar) nas amostras de PM₁₀ resultantes da queima de pinheiro em função da condição operatória.

Na Figura 5.13 é apresentada a fração mássica de matéria carbonosa obtida na combustão de faia para cada uma das condições analisadas. Verifica-se que o material carbonoso representa entre 53,8 e 78,0% da massa de partículas emitidas. A fração mássica de OC foi, tal como observado para a combustão de pinheiro, predominante em todas as condições testadas. O conteúdo em OC das PM₁₀, analisando a carga utilizada nos ensaios de combustão, variou entre 38,9% (carga elevada) e 58,8% (carga reduzida). O conteúdo em EC variou entre 11,9% (carga elevada sem clivagem) e 21,4% (carga elevada). Tal como verificado anteriormente, a fração mássica de material carbonoso, analisando a técnica de ignição, foi superior quando se procedeu à ignição pelo topo (74,1%). A ignição pelo topo gerou frações de EC significativamente mais elevadas (33,4% das PM₁₀) comparativamente com a técnica de ignição pela base (23,4% das PM₁₀).

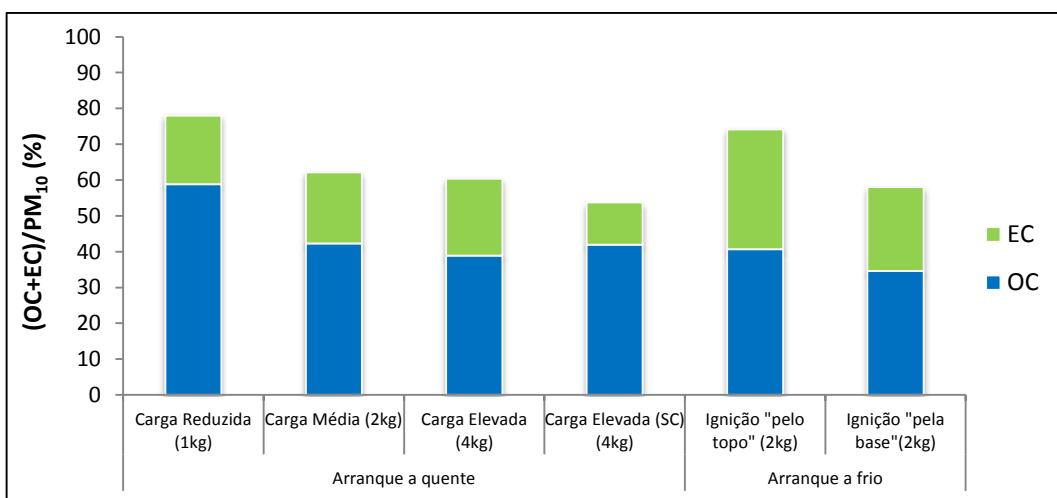


Figura 5.13. Fração mássica (%) de matéria carbonosa (carbono orgânico + carbono elementar) nas amostras de PM₁₀ resultantes da queima de faia em função da condição operatória.

A fração mássica de TC não segue a mesma tendência para a “*softwood*” e a “*hardwood*”, comparando a fração mássica máxima e mínima obtida em função da condição operatória. No entanto, verifica-se que são as condições extremas de operação (cargas reduzida e elevada) que geram as menores e maiores frações mássicas de material carbonoso nas PM_{10} . As dissemelhanças encontradas relacionam-se com a extensão da combustão incompleta, devido a temperaturas de combustão baixas e condições de déficit de oxigénio. A análise dos dados permite então concluir que, nos ensaios de combustão de pinheiro, a operação com carga elevada originou condições de combustão incompleta substanciais. Isto ocorre porque, tal como anteriormente, na análise das condições operatórias e gases de exaustão, uma carga de combustível elevada pode conduzir a déficit de oxigénio na câmara de combustão (Tissari, 2008). O tempo de residência, quando se utilizam cargas elevadas de combustível, pode também não ser suficiente para a mistura dos gases e a oxidação na fase gasosa (Nussbaumer *et al.*, 2008a). Estas condições propiciam a formação de fuligem (constituída maioritariamente por EC) e condensáveis (Nussbaumer, 2010). Nos ensaios de combustão de faia, a fração mássica de material carbonoso foi superior para a operação com cargas reduzidas. A formação substancial de OC nas referidas condições pode dever-se às baixas temperaturas de combustão verificadas. Uma observação interessante é que a clivagem provocou efeitos semelhantes nos ensaios de combustão de ambos os tipos de biomassa. As cargas elevadas sem clivagem potenciaram a formação de EC (20,7 a 21,4%), ao passo que, quando não se efetuou a clivagem da madeira, as frações mássicas de EC diminuíram substancialmente (8,2 a 11,9%). Temperaturas de combustão elevadas e condições de chama vigorosa potenciam as emissões de partículas de fuligem, aumentando as emissões de EC. O aumento da área de reação do combustível propicia estas condições, aumentando a formação de EC.

Gonçalves *et al.* (2011) avaliaram a influência do arranque a quente e a frio, do ciclo de combustão num recuperador de calor, nas emissões dos componentes carbonáceos das $PM_{2,5}$. Os resultados obtidos revelaram que as temperaturas de arranque do ciclo combustão não apresentam influência significativa nas frações mássicas de OC e EC no material particulado.

Note-se que o conteúdo carbonáceo obtido através da técnica termo-ótica não tem em consideração os elementos associados ao carbono, tais como O, H, N, entre outros. A técnica apenas contabiliza o conteúdo em carbono relativo à matéria orgânica particulada (Alves *et al.*, 2011; Gonçalves *et al.*, 2010). Para estimar a matéria orgânica na matéria particulada é necessário multiplicar o OC por um fator de conversão. Neste trabalho foi utilizado um fator de 1,3 Este valor foi anteriormente utilizado em estudos idênticos (*e.g.* Martins, 2012). Quando o referido fator é aplicado, verifica-se que 41,6% (ignição pela base) a 95,7% (carga elevada) da massa de PM_{10} é constituída por matéria orgânica, no caso da queima de pinheiro. Para os ensaios de combustão de faia verifica-se que entre 66,3% (carga elevada SC) a 95,7% (carga reduzida) da composição mássica

do material particulado é matéria orgânica. Tissari *et al.* (2008) obtiveram, em condições de combustão lenta, uma fração de matéria particulada orgânica (MOP) entre 67 a 69%. Esta fração foi bastante superior à obtida em condições “normais” de combustão (MOP 33% e EC 32%). Neste estudo, esta tendência foi também verificada, para os ensaios realizados com pinheiro em condições de carga elevada e para a faia em condições de carga reduzida.

No ponto 1.2.4 foi efetuado um levantamento das frações mássicas de OC e EC, encontradas por diversos autores, no material particulado. Pode verificar-se que existem diferenças, mesmo comparando condições de operação semelhantes e tipo de equipamento e biomassa. Estas diferenças podem ser fruto de técnicas distintas de medição de OC e EC.

A Tabela 5.1. apresenta os rácios OC/EC obtidos para a combustão das duas espécies arbóreas para as diferentes condições operatórias. Como já foi referido, a razão OC/EC pode ser útil na distinção de fontes de material carbonáceo. Os rácios de OC/EC foram superiores para a operação com carga elevada sem clivagem para a combustão de pinheiro e faia. Os rácios obtidos para a combustão de pinheiro apresentaram uma grande variabilidade comparativamente com os obtidos para a faia. Os rácios baixos podem associar-se a condições de combustão mais favoráveis, que conduzem à formação de mais partículas de fuligem, aumentando as emissões de EC. O menor rácio foi obtido para os ensaios realizados utilizando a técnica de ignição pelo topo.

Tal como foi descrito no ponto 1.2.4, os maiores rácios OC/EC têm sido observados na combustão a baixa temperatura em lareiras, onde o material particulado é dominado por OC. As maiores frações mássicas de EC nas partículas são provenientes de equipamentos mais eficientes que contribuem para a diminuição das razões OC/EC, aproximando-se das encontradas nas emissões rodoviárias (Gonçalves *et al.*, 2011).

Tabela 5.1. Rácios OC/EC obtidos na combustão de Pinheiro e Faia para as diferentes condições operatórias.

		<i>Carga Reduzida (1kg)</i>	<i>Carga Média (2kg)</i>	<i>Carga Elevada (4kg)</i>	<i>Carga Elevada (SC) (4kg)</i>	<i>Ignição "pelo topo" (2kg)</i>	<i>Ignição "pela base" (2kg)</i>
OC / EC	Pinheiro	2,80	1,63	2,79	6,21	1,20	4,02
	Faia	3,07	2,12	1,82	3,53	1,22	1,48

5.5. Concentração numérica de partículas

Neste subcapítulo será feita a análise da concentração numérica das partículas amostradas para uma réplica de cada uma das condições operatórias analisadas e tipos de biomassa testados. Os ensaios realizados com carga elevada não são apresentados, uma vez que, devido a problemas operacionais da PCASP, não foi possível utilizar o equipamento nos referidos ensaios.

Foram estabelecidas três fases, de acordo com as temperaturas observadas na câmara de combustão. A **fase 1** corresponde à etapa de aquecimento, durante a qual se observa um aumento abrupto da temperatura. A **fase 2** corresponde à etapa de queima intensa, durante a qual são registadas as temperaturas mais elevadas na câmara de combustão. A **fase 3** corresponde à etapa de combustão sem chama, durante a qual se verifica a diminuição das temperaturas na câmara de combustão. Estas fases correspondem, portanto, às etapas do processo de combustão. Na Figura 5.14 encontra-se uma representação da evolução do número total de partículas nas diferentes fases de combustão. Pode observar-se que as concentrações numéricas de partículas são mais elevadas na fase de combustão com chama e menores para as fases de aquecimento e combustão sem chama.

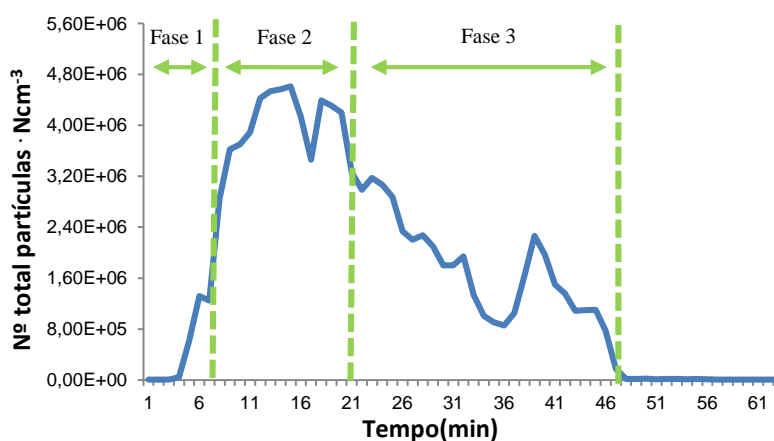


Figura 5.14. Evolução da concentração numérica de partículas durante as fases do processo de combustão (técnica de ignição pela base, queima de pinheiro).

A Tabela 5.2 mostra a concentração numérica de partículas totais para as diferentes fases do processo de combustão, bem como a temperatura média atingida em cada uma das fases. São apresentados os valores obtidos para as duas madeiras testadas e distintas condições operatórias. Analisando a tabela verifica-se que para todas as condições testadas as concentrações numéricas de partículas são mais elevadas na etapa de combustão com chama. Nesta etapa registaram-se também as temperaturas mais elevadas. Para o pinheiro a concentração numérica mais elevada foi observada para a operação com carga reduzida ($3,8 \times 10^6$ partículas · Ncm⁻³), na etapa de combustão com chama. A concentração numérica mais reduzida foi observada na operação com carga média na etapa de combustão sem chama ($1,6 \times 10^6$ partículas · Ncm⁻³). Para a queima de faia a concentração numérica

de partículas foi máxima na operação com carga reduzida e média ($3,1 \times 10^6$ partículas·Ncm⁻³). Esta concentração foi verificada durante a etapa de combustão com chama. A concentração numérica de partículas foi mínima na operação com carga reduzida e carga média nas etapas de ignição e combustão sem chama respetivamente ($1,7 \times 10^6$ partículas·Ncm⁻³). A Tabela 5.3 exibe o mesmo tipo de informação da tabela 5.2. para as duas técnicas de ignição avaliadas. Para o pinheiro, a concentração numérica de partículas foi máxima quando se procedeu à ignição pela base ($4,0 \times 10^6$ partículas·Ncm⁻³). Esta concentração foi verificada durante a etapa de combustão com chama. A queima de faia revelou a mesma tendência descrita para o pinheiro embora com uma concentração ligeiramente menor ($3,7 \times 10^6$ partículas·cm⁻³). As concentrações mínimas foram observadas para a etapa de aquecimento, no ensaio de ignição pela base ($1,2 \times 10^6$ partículas·Ncm⁻³). No caso da faia, as concentrações mínimas foram registadas na etapa de combustão sem chama, utilizando a técnica de ignição pela base ($1,8 \times 10^6$ partículas·Ncm⁻³).

Johansson (2002) investigou as emissões de partículas de dois equipamentos de combustão doméstica, nomeadamente de um fogão e de uma caldeira a pellets. O número de PM₁₀ variou entre $1,8$ e $8,7 \times 10^7$ partículas·Ncm⁻³. As maiores concentrações numéricas de partículas estão associadas a boas condições de combustão, facilmente conseguidas em equipamentos com tecnologias de combustão avançadas.

Para compreender as diferenças encontradas nas concentrações numéricas para as diferentes condições de combustão é necessário conhecer o processo de formação de partículas. A formação de partículas inicia-se com a geração de núcleos de condensação na zona de chama, na qual a maioria das partículas consiste em moléculas de HAP. As moléculas de HAP crescem posteriormente, formando moléculas maiores através de processos químicos e de coagulação. Na combustão com chama, o aumento de temperatura provoca o processo de pirólise, no qual as moléculas são decompostas em outras mais pequenas. As condições operatórias influenciam, portanto, o número de partículas emitidas pelo processo de combustão. Assim, em condições que permitam atingir temperaturas elevadas na câmara de combustão ocorre a decomposição em maior extensão e, portanto, mais partículas ultrafinas são emitidas. Em condições de défice de oxigénio e temperaturas reduzidas os processos de oxidação são incompletos. Estas condições propiciam o crescimento das partículas ultrafinas através de mecanismos de condensação e, como resultado, são formadas partículas maiores (Wardoyo, 2012). Assim, conclui-se que os mesmos fatores que afetam as emissões da massa de partículas afetam também o número de partículas emitidas. No entanto, a influência destes fatores produz efeitos distintos. De forma dissemelhante ao verificado para a massa de partículas emitida, alguns estudos reportam menor número de partículas emitidas com a diminuição da eficiência de combustão (*e.g.* Tissari *et al.*, 2008). Embora a evolução da massa de partículas ao longo do ciclo de combustão não tenha sido analisada no presente trabalho, existem

vários estudos que a descrevem. Na etapa de ignição registam-se as maiores emissões de material particulado, ao passo que na combustão com e sem chama se observam as emissões mais reduzidas de material particulado (e.g. Tissari *et al.*, 2009; Martins, 2012). No presente trabalho constatou-se que as etapas de aquecimento e combustão sem chama foram as que produziram as maiores emissões de inqueimados (ponto 5.1), indicando menor grau conversão destes gases. No entanto, da análise feita anteriormente, o número de partículas emitidas foi menor nas etapas 1 e 3 (ignição e combustão sem chama), sendo a etapa 2 (combustão com chama) a que registou o maior número de partículas emitidas para todas as condições testadas. A etapa de ignição é caracterizada pelo aquecimento e passos iniciais de desvolatilização. Nesta etapa a chama não está estabelecida e as temperaturas são reduzidas, provocando taxas de conversão de biomassa baixas e elevadas emissões de material particulado. No entanto, o número de partículas emitidas é reduzido. A combustão com chama, por ser a etapa associada à maior taxa de oxidação dos compostos libertados pela desvolatilização e temperaturas mais elevadas na câmara de combustão, produz menores emissões de inqueimados e massa de partículas, gerando, no entanto, concentrações numéricas de partículas mais elevadas. Na etapa de combustão sem chama registam-se as menores emissões de massa e número de partículas.

Foi possível observar uma relação entre a temperatura na câmara de combustão e o número de partículas emitidas. O aumento da temperatura de combustão origina as condições necessárias para a emissão de um maior número de partículas. Esta tendência pode ser claramente observada na Figura 5.15 onde se apresenta um exemplo da evolução da concentração numérica de partículas e temperatura em função do tempo de ensaio, para a queima de pinheiro utilizando a técnica de ignição pela base. Wardoyo (2012) realizou ensaios de combustão num fogão modificado de forma a permitir a introdução de uma quantidade controlada de ar e a variar as taxas de combustão. Este estudo teve como objetivo avaliar a influência da temperatura na concentração numérica de partículas resultantes da combustão de “*hardwoods*”. O autor testou duas condições de combustão: “combustão vigorosa” (caudal elevado de ar de combustão no equipamento) e “combustão lenta” (restringindo a entrada de ar de combustão no equipamento). Tal como verificado no presente estudo, o autor constatou que, em todas as medições efetuadas, a concentração numérica de partículas maximizava para temperaturas mais elevadas. O autor encontrou uma relação linear ($R^2 > 0,93$) entre a temperatura e a concentração numérica de partículas para os ensaios realizados em condições de “combustão vigorosa”. Para as condições de “combustão lenta” foi também encontrada uma relação linear, embora as grandes flutuações nas concentrações numéricas das partículas, não tenham permitido obter uma relação estatisticamente significativa. O autor verificou que as condições de “combustão vigorosa” geravam concentrações numéricas de partículas e temperaturas mais elevadas comparativamente com as condições de “combustão lenta”.

Tabela 5.2. Concentração numérica de partículas emitidas para combustão de Pinheiro e Faia em função da carga utilizada e etapa de combustão.

		Carga Reduzida		Carga Média		Carga Elevada SC	
		Nº Total Partículas·Ncm ⁻³	Temperatura (°C)	Nº Total Partículas·Ncm ³	Temperatura (°C)	Nº Total Partículas·Ncm ⁻³	Temperatura (°C)
Pinheiro	Fase 1	1,7 x 10 ⁶ ± 1,1 x 10 ⁶	255 ± 105	2,2 x 10 ⁶ ± 3,7 x 10 ⁵	168 ± 101	2,0 x 10 ⁶ ± 3,6 x 10 ⁵	269 ± 56
	Fase 2	3,8 x 10 ⁶ ± 1,8 x 10 ⁵	477 ± 54	2,8 x 10 ⁶ ± 6,7 x 10 ⁴	516 ± 31	2,7 x 10 ⁶ ± 1,1 x 10 ⁵	419 ± 66
	Fase 3	1,8 x 10 ⁶ ± 1,1 x 10 ⁶	285 ± 55	1,6 x 10 ⁶ ± 6,1 x 10 ⁵	443 ± 89	2,6 x 10 ⁶ ± 2,0 x 10 ⁵	395 ± 94
Faia	Fase 1	1,7 x 10 ⁶ ± 1,4 x 10 ⁶	133 ± 17	2,5 x 10 ⁶ ± 3,1 x 10 ⁵	301 ± 140	2,3 x 10 ⁶ ± 3,5 x 10 ⁵	194 ± 3,0
	Fase 2	3,1 x 10 ⁶ ± 6,4 x 10 ⁴	274 ± 31	3,1 x 10 ⁶ ± 1,2 x 10 ⁵	641 ± 29	2,7 x 10 ⁶ ± 4,7 x 10 ⁴	264 ± 108
	Fase 3	1,9 x 10 ⁶ ± 6,1 x 10 ⁵	309 ± 27	1,7 x 10 ⁶ ± 8,1 x 10 ⁵	540 ± 151	1,9 x 10 ⁶ ± 5,1 x 10 ⁵	489 ± 53

Tabela 5.3. Concentração numérica de partículas emitidas para combustão de Pinheiro e Faia em função da técnica de ignição utilizada e etapa de combustão.

		Ignição "pelo Topo"		Ignição "pela Base"	
		Nº Total Partículas·Ncm ⁻³	Temperatura (°C)	Nº Total Partículas·Ncm ⁻³	Temperatura (°C)
Pinheiro	Fase 1	6,5 x 10 ⁵ ± 2,1 x 10 ⁵	35,0 ± 9,3	1,2 x 10 ⁶ ± 1,1 x 10 ⁶	31,0 ± 7,9
	Fase 2	2,5 x 10 ⁶ ± 9,5 x 10 ⁴	337 ± 225	4,0 x 10 ⁶ ± 5,2 x 10 ⁵	477 ± 198
	Fase 3	2,3 x 10 ⁶ ± 6,0 x 10 ⁵	472 ± 134	1,7 x 10 ⁶ ± 7,6 x 10 ⁵	393 ± 113
Faia	Fase 1	2,6 x 10 ⁶ ± 4,3 x 10 ⁵	151 ± 88	2,4 x 10 ⁶ ± 1,2 x 10 ⁶	51,0 ± 24
	Fase 2	2,8 x 10 ⁶ ± 2,3 x 10 ⁵	595 ± 144	3,7 x 10 ⁶ ± 6,1 x 10 ⁵	595 ± 81
	Fase 3	2,2 x 10 ⁶ ± 6,7 x 10 ⁵	388 ± 122	1,8 x 10 ⁶ ± 9,3 x 10 ⁵	446 ± 102

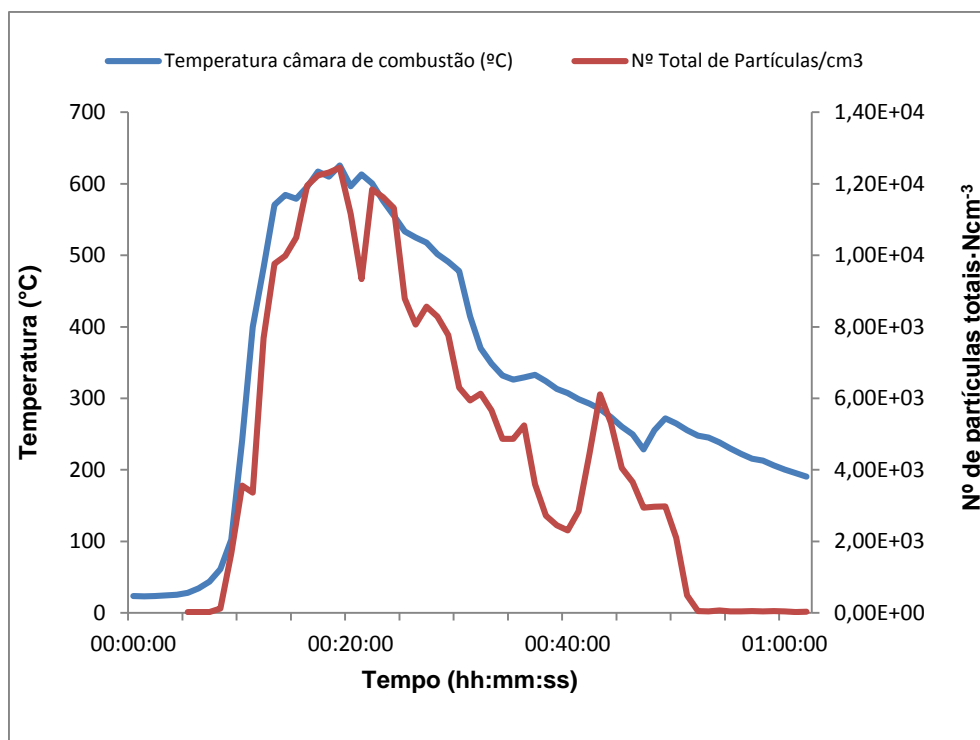


Figura 5.15. Evolução da concentração numérica de partículas e temperatura em função do tempo de ensaio (técnica de ignição pela base, pinheiro).

5.6. Fatores de emissão do número de partículas

A Figura 5.16. apresenta os fatores de emissão globais (N° partículas·kg⁻¹ biomassa) resultantes da queima de pinheiro e faia em função da condição operatória. Analisando a carga utilizada, verifica-se que o fator de emissão global máximo foi observado para a condição de operação com carga reduzida ($1,03 \times 10^{17}$ partículas·kg⁻¹ biomassa), ao passo que o mínimo se registou em condições de operação com carga elevada sem clivagem ($3,83 \times 10^{16}$ partículas·kg⁻¹ biomassa), para a combustão de pinheiro. Para a combustão de faia, observa-se a mesma tendência descrita anteriormente. O fator de emissão global máximo foi observado para a condição de operação com carga reduzida ($7,80 \times 10^{16}$ partículas·kg⁻¹ biomassa), ao passo que o mínimo ocorreu em condições de operação com carga elevada sem clivagem ($3,6 \times 10^{16}$ partículas·kg⁻¹ biomassa).

Relativamente à técnica de ignição utilizada, verifica-se que, para ambas as madeiras, o fator de emissão global é superior quando se procede à ignição pelo topo. A técnica de ignição gerou fatores de emissão superiores para os ensaios com faia. A ignição pelo topo gerou fatores de emissão de $1,2$ e $5,4 \times 10^{16}$ (partículas·kg⁻¹ biomassa) para o pinheiro e faia, respetivamente. Utilizando a técnica de ignição pela base, os fatores de emissão foram de $5,7 \times 10^{15}$ e $1,7 \times 10^{16}$ (partículas·kg⁻¹ biomassa) para o pinheiro e faia, respetivamente. A técnica de combustão pelo topo conduz a uma combustão gradual do lote de combustível, ocasionando uma combustão mais completa, tal como foi descrito

no ponto 5.3. Assim, o aumento da eficiência de combustão conduzirá a fatores de emissão de número de partículas superiores aos registados para a técnica de combustão tradicional, a qual origina condições de combustão incompleta. Para os diversos ensaios com diversas cargas de biomassa, a queima de pinheiro conduziu a fatores de emissão numéricos superiores comparativamente à queima de faia. Quando se analisa a técnica de ignição utilizada, constata-se que a combustão de faia originou fatores de emissão numéricos superiores.

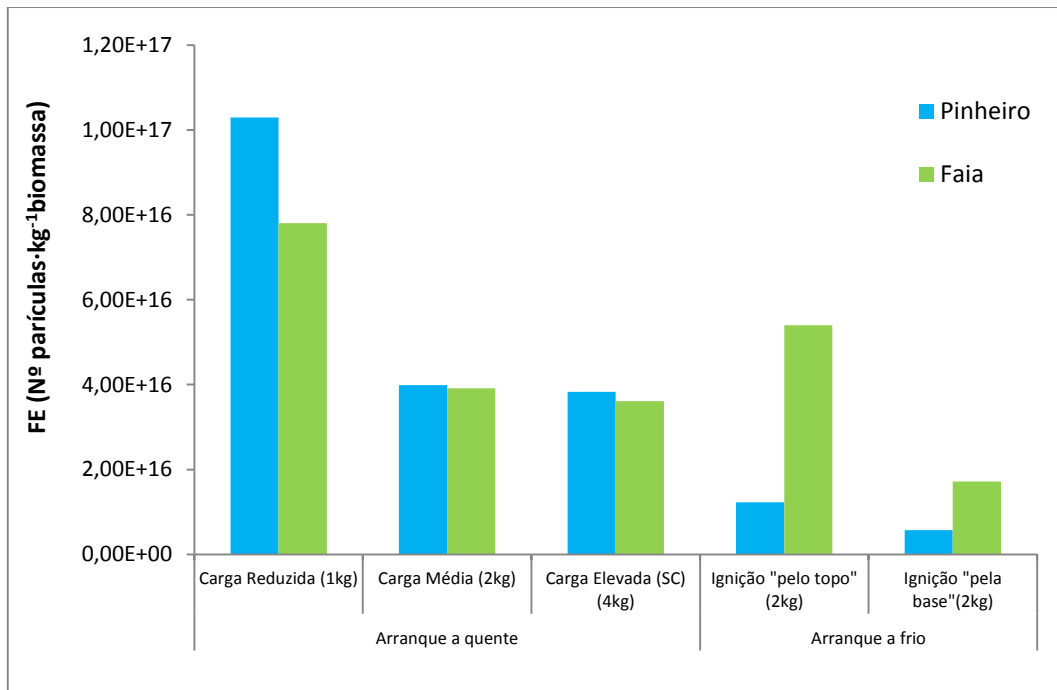


Figura 5.16. Fatores de emissão globais (Nº partículas·kg⁻¹biomassa) resultantes da queima de Pinheiro e Faia em função da condição operatória.

Tissari *et al.* (2009) estudaram a influência do tipo de equipamento e condições de operação nos fatores de emissão de número de partículas. Os ensaios foram realizados em equipamentos tipicamente utilizados nas habitações finlandesas (fogão de alvenaria convencional e fogão moderno). As condições testadas foram a carga de biomassa e o tamanho da madeira utilizada. Os autores concluíram que, utilizando o equipamento moderno de combustão, o fator de emissão em número foi superior ($5,9 \times 10^{14}$ partículas·kg⁻¹ biomassa) ao obtido com o equipamento convencional ($3,1 \times 10^{14}$ partículas·kg⁻¹ biomassa). Quando efetuaram ensaios de teste à carga utilizada observaram que as cargas superiores produzem menor número de partículas ($2,0 \times 10^{14}$ partículas·kg⁻¹ biomassa) comparativamente a cargas reduzidas ($4,0 \times 10^{14}$ partículas·kg⁻¹ biomassa). Esta tendência foi também observada no presente trabalho, embora os valores registados no DAO sejam superiores. As diferenças estão provavelmente relacionadas com o tipo de equipamentos utilizados (ver secção 1.2.2). Quando o grau de clivagem aplicado foi maior, *i.e.*, quando foram utilizadas peças de madeira

mais pequenas, os autores verificaram que o número de partículas aumentou ($3,1 \times 10^{14}$ partículas·kg⁻¹ biomassa) comparativamente com o número de partículas emitidas durante a queima de peças de madeira maiores ($2,2 \times 10^{14}$ partículas·kg⁻¹ biomassa) (Tissari *et al.*, 2009).

Tissari *et al.* (2008) realizaram ensaios de combustão num fogão de alvenaria convencional. Estes ensaios compreenderam condições de “combustão normal” e de “combustão lenta”. As condições de combustão lenta foram criadas utilizando um excesso de carga de combustível e restringindo a entrada de ar de combustão. Os autores verificaram que, em condições de combustão inapropriadas (*i.e.* com sobrecarga de combustível e défice de oxigénio na câmara de combustão), o número de partículas foi cerca de 20% menor comparativamente com as condições de combustão “normais”. O menor número de partículas, verifica-se devido à coagulação e condensação que contribuem para o crescimento das partículas. Assim, o número de partículas emitidas é reduzido e o tamanho, por outro lado, aumenta. Os autores verificaram que a emissão mássica foi bastante elevada devido aos grandes tamanhos das partículas emitidas. Wardoyo (2007) investigou as emissões de partículas num fogão modificado, de forma a permitir a introdução de uma quantidade controlada de ar e variar as taxas de combustão. O autor testou condições de “combustão vigorosa” e condições de “combustão lenta”. O número de partículas emitidas para as condições de “combustão vigorosa” variaram entre $3,3$ e $5,7 \times 10^{15}$ (partículas·kg⁻¹ biomassa). As condições de “combustão lenta” geraram menores números de partículas (entre $2,8$ a $44,8 \times 10^{13}$ partículas·kg⁻¹ biomassa), tal como foi observado no estudo de Tissari *et al.* (2008). Os ensaios realizados neste trabalho produziram menor número de partículas para condições de carga elevada sem clivagem, para as quais o fornecimento de ar de combustão é insuficiente para a elevada taxa de desvolatilização da biomassa. Note-se que, para a operação em condições de carga reduzida, os fatores de emissão de massa de partículas emitidas foram os mais elevados entre as condições testadas. No ponto 5.3. estes resultados foram associados às condições desfavoráveis de combustão com temperaturas reduzidas e taxas de combustão baixas. Assim, seria expectável obter o menor fator de emissão de número de partículas para a referida condição, com a diminuição da eficiência da combustão. No entanto, é importante realçar que devido a problemas operacionais na PCASP apenas foi possível obter uma réplica para a referida condição de operação para a queima de pinheiro. A amostragem foi efetuada apenas após 4 ensaios de combustão. Assim, verificou-se que as temperaturas na câmara de combustão eram elevadas e o leito de carbonizado era substancial comparativamente ao verificado nos ensaios anteriores. De forma a comparar condições de queima semelhantes, a réplica selecionada para a combustão de faia foi a correspondente ao último ensaio de combustão realizado para o teste da referida condição operatória. Como foi referido no ponto 5.1., a taxa de combustão para os ensaios realizados em condições de carga reduzida apresentou grande variabilidade. Analisando os fatores de emissão de gases e partículas verifica-se também que os desvios-padrão são significativos para a

referida condição de operação. Assim, a análise dos fatores de emissão de número de partículas deve ser efetuado de forma prudente, uma vez que estes se referem apenas a uma das réplicas efetuadas, o que pode induzir a erros de interpretação.

5.7. Distribuição por tamanhos do aerossol

Como foi referido na secção 4.5.4. foi utilizada uma distribuição lognormal para a caracterização granulométrica das partículas emitidas. A distribuição lognormal é a função mais largamente aplicada para caraterizar os aerossóis atmosféricos ou as partículas emitidas com efluentes gasosos. De acordo com este modelo, a variável aleatória que apresenta comportamento normal não é o diâmetro, mas sim o logaritmo do diâmetro (Hinds, 1999).

Na Tabela 5.4. são apresentados o diâmetro geométrico médio (d_g) e o desvio padrão geométrico (σ_g) das distribuições do número de partículas para as diferentes cargas testadas e madeiras. Para a operação com carga reduzida, observa-se que o d_g é superior na fase de combustão com chama quer para o pinheiro (0,18 μm), quer para a faia (0,22 μm). Para a operação com carga média, o d_g é superior na fase de aquecimento para o pinheiro (0,26 μm) e faia (0,41 μm). Para a operação de carga elevada sem clivagem, o d_g foi superior para a fase de aquecimento na combustão de pinheiro (0,38 μm). Para a combustão de faia, o d_g superior registou-se para a fase de combustão com chama (0,39 μm). Nesta condição de operação de carga elevada sem clivagem, foram registados os d_g mais elevados para ambas as madeiras. Os menores diâmetros registados foram para as duas madeiras e para as três condições estudadas na fase de combustão sem chama, com valores entre 0,12 e 0,17 μm . Observa-se que, para a carga reduzida, se alcançaram os maiores fatores de emissão (de número de partículas) e os menores diâmetros geométricos médios das partículas. Para a condição de operação com carga elevada sem clivagem, foram registados os d_g mais elevados para ambas as madeiras com valores até 0,39 μm . O desvio padrão geométrico variou entre 1,31 e 1,59 para o pinheiro e entre 1,34 e 1,92 para a faia.

Tabela 5.4. Diâmetro geométrico médio (d_g) e desvio padrão geométrico (σ_g) das distribuições do número de partículas para as diferentes cargas testadas e madeiras.

		Carga Reduzida		Carga Média		Carga Elevada SC	
		d_g (μm)	σ_g	d_g (μm)	σ_g	d_g (μm)	σ_g
Pinheiro	Fase 1	0,15 ± 0,00	1,38 ± 0,03	0,26 ± 0,07	1,59 ± 0,11	0,38 ± 0,10	1,58 ± 0,18
	Fase 2	0,18 ± 0,02	1,32 ± 0,02	0,21 ± 0,03	1,29 ± 0,06	0,23 ± 0,03	1,31 ± 0,04
	Fase 3	0,15 ± 0,00	1,34 ± 0,01	0,13 ± 0,01	1,39 ± 0,05	0,17 ± 0,02	1,36 ± 0,05
Faia	Fase 1	0,16 ± 0,04	1,43 ± 0,01	0,41 ± 0,19	1,92 ± 0,33	0,20 ± 0,03	1,43 ± 0,01
	Fase 2	0,22 ± 0,02	1,38 ± 0,03	0,20 ± 0,04	1,37 ± 0,09	0,39 ± 0,06	1,82 ± 0,15
	Fase 3	0,13 ± 0,02	1,39 ± 0,06	0,12 ± 0,01	1,34 ± 0,03	0,14 ± 0,01	1,37 ± 0,03

Na Tabela 5.5 são apresentados o diâmetro geométrico médio (d_g) e o desvio padrão geométrico (σ_g) das distribuições do número de partículas para ambas as técnicas de ignição testadas e madeiras. Para a combustão de pinheiro, os d_g superiores registaram-se para a fase de combustão com chama, utilizando a técnica de ignição pelo topo (0,27 μm) e pela base (0,19 μm). Para a combustão de faia, os d_g superiores registaram-se para a fase de aquecimento, utilizando a técnica de ignição pelo topo (0,25 μm) e pela base (0,32 μm). O desvio padrão geométrico variou entre 1,34 e 1,64 para o pinheiro e entre 1,34 e 1,86 para a faia.

Tabela 5.5. Diâmetro geométrico médio (d_g) e desvio padrão geométrico (σ_g) das distribuições do número de partículas para ambas as técnicas de ignição testadas e madeiras.

		Ignição pelo Topo		Ignição pela base	
		d_g (μm)	σ_g	d_g (μm)	σ_g
Pinheiro	Fase 1	0,13 ± 0,01	1,48 ± 0,09	0,15 ± 0,03	1,46 ± 0,05
	Fase 2	0,27 ± 0,04	1,64 ± 0,09	0,19 ± 0,07	1,39 ± 0,17
	Fase 3	0,14 ± 0,02	1,38 ± 0,05	0,13 ± 0,01	1,34 ± 0,01
Faia	Fase 1	0,25 ± 0,02	1,70 ± 0,13	0,32 ± 0,09	1,86 ± 0,22
	Fase 2	0,15 ± 0,01	1,40 ± 0,04	0,18 ± 0,01	1,48 ± 0,05
	Fase 3	0,12 ± 0,02	1,38 ± 0,05	0,12 ± 0,01	1,34 ± 0,02

Como já foi referido o tamanho da partícula aumenta durante condições de combustão incompleta. Tissari *et al.* (2009) verificaram que equipamentos modernos de combustão de biomassa,

embora emitam mais partículas, emitem partículas de menores diâmetros. Observaram também que a utilização de cargas elevadas de biomassa provoca o aumento do diâmetro das partículas emitidas. Esta tendência foi também constatada quando utilizaram peças de biomassa pequenas. Pettersson *et al.* (2011) concluíram que o material particulado resultante da combustão doméstica de biomassa é dominado por partículas submicrométricas na gama de 0,1 a 0,3 μm . Verificaram também diferenças distintas nas distribuições por tamanhos para as diferentes etapas do ciclo de combustão. Neste trabalho estas tendências foram também observadas. Condições de combustão incompleta provocam a maior formação de agregados de fuligem e a condensação de material orgânico nas partículas pré-existentes durante o arrefecimento do efluente de exaustão, modificando os diâmetros das partículas (Pettersson *et al.*, 2011). O aumento do diâmetro das partículas, em condições de combustão incompleta, foi observado por outros autores. Tissari *et al.*, (2008) verificaram um aumento do diâmetro geométrico médio em 2,5 vezes em condições de combustão incompleta, comparativamente a condições de combustão “normais”.

Na Figura 5.17 está representada a evolução do número de partículas nas três fases delimitadas anteriormente, para a combustão de pinheiro em condições de carga média. No Anexo IV apresentam-se a gama dos diâmetros e valor médio de cada um dos canais da PCASP. São mostrados os valores quando se efetua a calibração com esferas de látex e após estimar o índice de refração do aerossol gerado na combustão de faia e pinheiro para as condições de operação com carga média (Figuras AIV.1 e AIV.2 respetivamente) através do método de cálculo descrito no ponto 4.5.4.1.. Analisando a fase 1 do ciclo de combustão, verifica-se um máximo de partículas, de $9,6 \times 10^6$ partículas $\cdot\text{cm}^{-3}$, para o canal de partículas com diâmetro de 0,28 μm . Posteriormente, observa-se uma diminuição progressiva no número de partículas colhidas nos canais seguintes. Na fase de combustão com chama, onde se verifica o maior número de partículas emitidas em todo o ciclo de combustão, regista-se um máximo de $1,9 \times 10^7$ partículas $\cdot\text{cm}^{-3}$ para o canal de partículas com diâmetro de 0,22 μm . Para a fase de combustão sem chama, o maior número de partículas, $7,1 \times 10^7$ partículas $\cdot\text{cm}^{-3}$, foi registado para o primeiro canal (0,08 μm). Nesta fase, constata-se um incremento do número de partículas nos primeiros canais de colheita comparativamente com os valores observados para as fases 1 e 2.

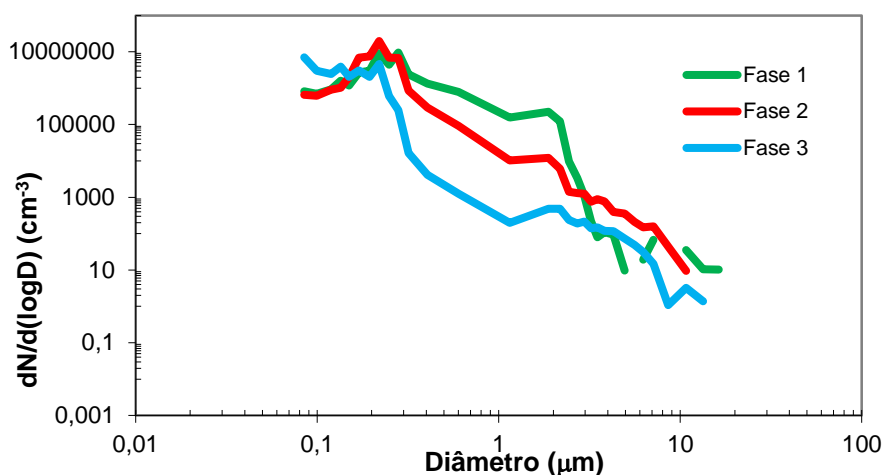


Figura 5.17. Evolução das distribuições por tamanho do número de partículas durante a combustão de pinheiro utilizando a carga média.

Na Figura 5.18 está representada a evolução do número de partículas nas três fases de combustão, para a combustão de faia em condições de carga média. Verifica-se que a evolução do número de partículas é similar à descrita anteriormente para a combustão de pinheiro. Para a fase 1 do ciclo de combustão verifica-se um máximo de partículas, de $8,1 \times 10^6$ partículas·cm⁻³ para o canal de partículas com diâmetro de 0,31 μm. Posteriormente verifica-se uma diminuição progressiva no número de partículas colhidas nos canais seguintes. Na fase de combustão com chama, regista-se um máximo de $1,3 \times 10^7$ partículas·cm⁻³ para o canal de partículas com diâmetro de 0,25 μm. Para a fase de combustão sem chama, o maior número de partículas $6,5 \times 10^6$ partículas·cm⁻³, foi registado para o terceiro canal (0,13 μm). Nesta fase verifica-se também um incremento do número de partículas nos primeiros canais de colheita comparativamente com os valores observados para as fases 1 e 2.

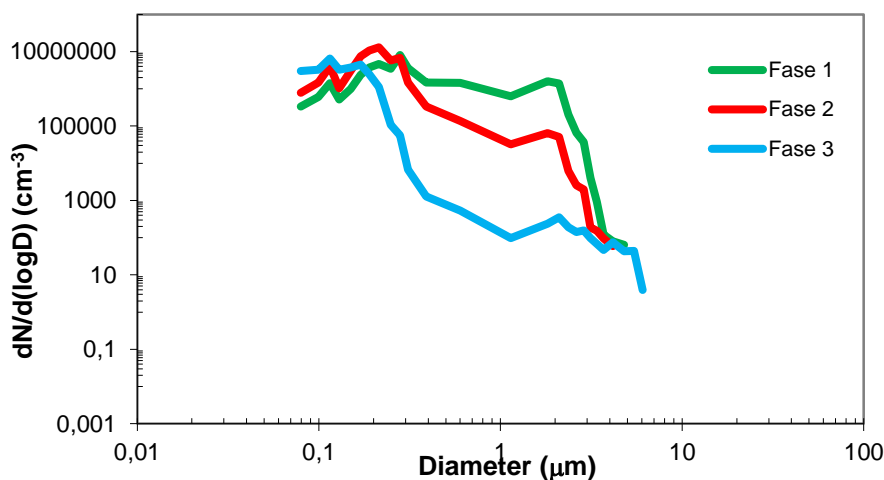


Figura 5.18. Evolução das distribuições por tamanho do número de partículas durante a combustão de faia utilizando a carga média.

A distribuição cumulativa por tamanho das partículas permite determinar facilmente informação quantitativa sobre a distribuição do número de partículas por tamanhos. A Figura 5.19. apresenta a curva de distribuição cumulativa por tamanhos das partículas para a combustão de pinheiro em condições de carga média. A distribuição cumulativa por tamanho das partículas permite constatar que, para a primeira fase (aquecimento e aumento de temperatura na câmara de combustão), mais de metade das partículas (59%) apresenta tamanho inferior a $0,25 \mu\text{m}$. A percentagem de partículas com diâmetro inferior a $1,15 \mu\text{m}$ é de 99%. Analisando a segunda fase (combustão com chama), verifica-se que dominam as partículas de diâmetro inferior a $0,28 \mu\text{m}$ (95%). Nesta fase, observa-se que 100% das partículas amostradas apresenta um diâmetro inferior a $0,60 \mu\text{m}$. Na terceira fase (combustão sem chama) predominam as partículas de diâmetro inferior a $0,28 \mu\text{m}$ (100%). Observa-se que, nesta fase, 97% das partículas apresentam um diâmetro inferior a $0,22 \mu\text{m}$. A distribuição cumulativa global por tamanhos do ciclo de combustão permite verificar que 90% das partículas amostradas apresentaram diâmetros inferiores a $0,25 \mu\text{m}$. A totalidade das partículas exibiu um diâmetro inferior a $1,15 \mu\text{m}$ (100%). Pode concluir-se que as partículas finas submicrométricas ($<1 \mu\text{m}$) foram as dominantes no ciclo de combustão analisado.

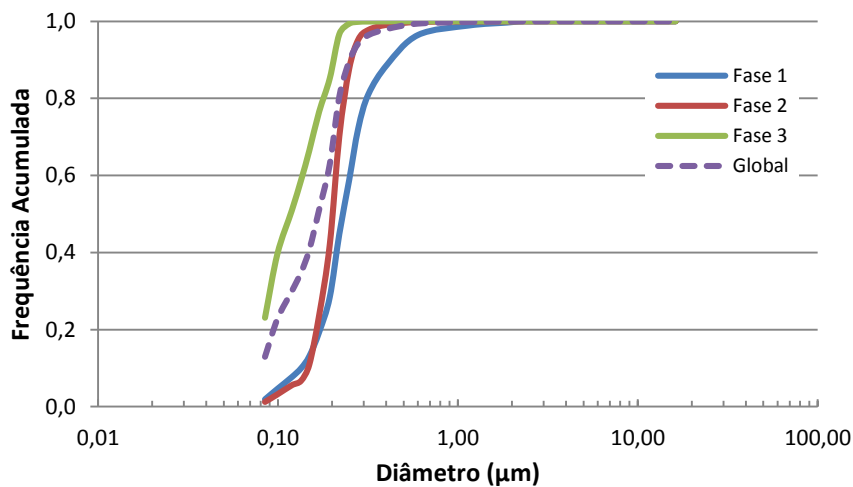


Figura 5.19. Curva de distribuição cumulativa por tamanho do número de partículas para queima de pinheiro em condições de carga média.

Comparando as curvas de distribuição cumulativa global por tamanho das partículas da combustão de pinheiro para a operação com carga reduzida, média e elevada sem clivagem, verifica-se que 99% das partículas apresentam diâmetros inferiores a $0,57$, $0,60$ e $0,37 \mu\text{m}$, respetivamente (Figura 5.20). As curvas de distribuição cumulativa por tamanhos para cada uma das fases da operação com carga reduzida e elevada SC encontram-se apresentadas no Anexo V (Figuras AV. 1 e AV.2 respetivamente). Conclui-se, portanto, que as partículas de menor diâmetro foram geradas nas operações com carga elevada, ao passo que os maiores foram gerados com carga média.

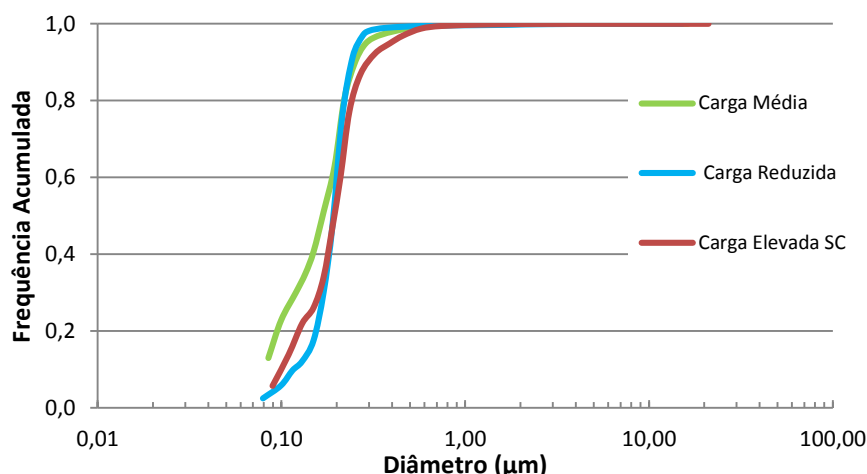


Figura 5.20. Curva de distribuição cumulativa global por tamanho do número de partículas para a queima de pinheiro em condições de carga média, reduzida e elevada SC.

A Figura 5.21. apresenta as curvas de distribuição cumulativa global por tamanho das partículas da combustão de pinheiro para ambas as técnicas de ignição utilizadas. Verifica-se que a distribuição é semelhante para ambas as técnicas. As curvas de distribuição cumulativa para as diferentes fases e distintas técnicas de ignição utilizadas encontram-se apresentadas no Anexo V (Figuras AV.3 e AV.4). Para a técnica de ignição pelo topo observou-se que 99% das partículas emitidas possuíam diâmetros inferiores a 0,34 μm . Para a técnica de ignição pela base verificou-se que 98% das partículas apresentavam diâmetros inferiores a 0,36. A totalidade das partículas exibiam diâmetros inferiores a 1,19 e 1,18 μm para a técnica de ignição pelo topo e pela base, respetivamente.

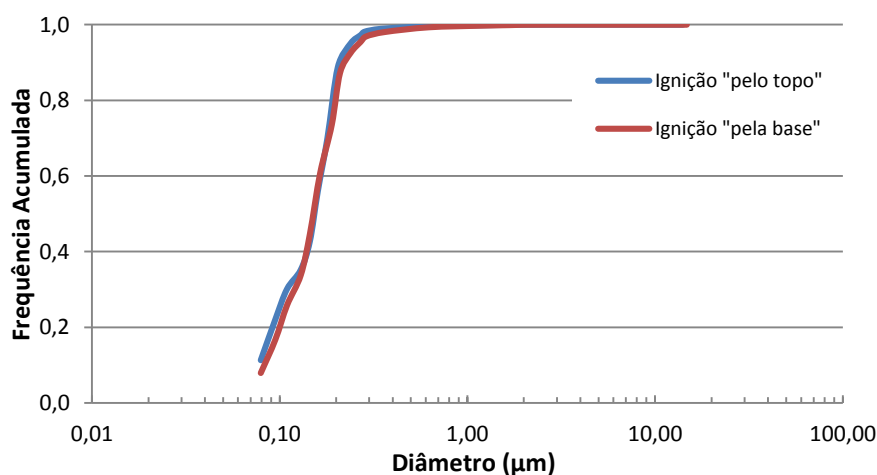


Figura 5.21. Curva de distribuição cumulativa global por tamanho do número de partículas para a queima de pinheiro utilizando a técnica de ignição pelo topo e pela base.

A Figura 5.22 apresenta a curva de distribuição cumulativa por tamanho das partículas para a combustão de faia em condições de carga média. Na primeira fase verifica-se que mais de metade

das partículas (53%) possui tamanho inferior a $0,28 \mu\text{m}$. A percentagem de partículas, com diâmetro inferior a $1,82 \mu\text{m}$, é de 96%. Nesta fase, as partículas apresentaram diâmetros superiores aos verificados para a combustão de pinheiro, com 99% das partículas incluídas nos diâmetros inferiores a $2,11 \mu\text{m}$. Na segunda fase (combustão com chama), verifica-se que dominam as partículas de diâmetro inferior a $0,28 \mu\text{m}$ (94%). Nesta fase, observa-se que 99% das partículas amostradas apresenta um diâmetro inferior a $0,60 \mu\text{m}$. A distribuição cumulativa nesta fase foi muito semelhante à obtida para a combustão do pinheiro. Na terceira fase (combustão sem chama) predominam as partículas de diâmetro inferior a $0,25 \mu\text{m}$ (100%). Observa-se que, nesta fase, 95% das partículas apresentam um diâmetro inferior a $0,19 \mu\text{m}$. A distribuição cumulativa global do ciclo de combustão permite verificar que 91% das partículas amostradas apresentaram diâmetros inferiores a $0,25 \mu\text{m}$. A totalidade das partículas apresentou um diâmetro inferior a $1,82 \mu\text{m}$ (100%).

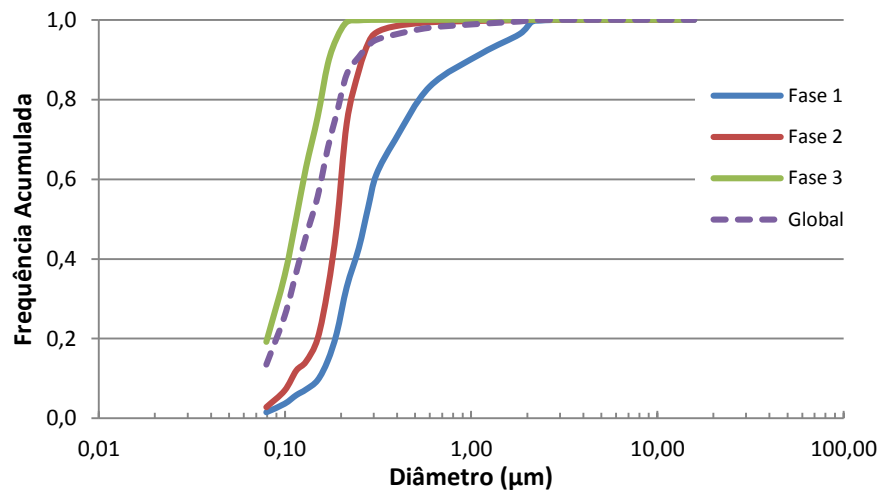


Figura 5.22. Curva de distribuição cumulativa por tamanho do número de partículas para a combustão de faia em condições de carga média.

Verifica-se uma ligeira diferença na curva de distribuição cumulativa global para a combustão de pinheiro e faia, operando com carga média (Figura 5.23.). Pode observar-se que 99% das partículas apresentam diâmetro inferior a $0,60$ e $1,14 \mu\text{m}$ para pinheiro e faia, respetivamente.

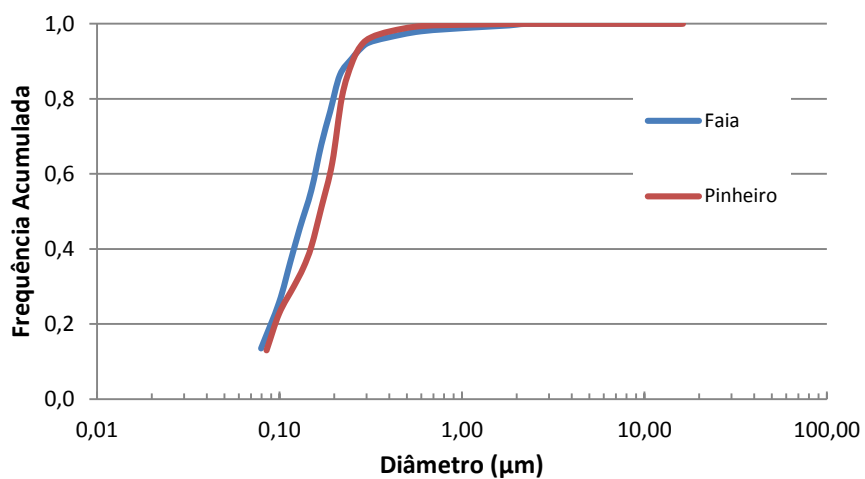


Figura 5.23. Curvas da distribuição cumulativa global por tamanho do número de partículas, para a combustão de faia e pinheiro, em condições de carga média.

6. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

O presente estudo constitui um importante contributo para o conhecimento das emissões resultantes da operação de equipamentos de combustão residencial segundo diferentes condições operatórias. Os resultados obtidos permitiram a concretização do principal objetivo previsto, *i.e.*, avaliar a influência das condições operatórias e, deste modo, aferir quais as mais vantajosas do ponto de vista das emissões. Os resultados possibilitaram ainda uma caracterização mais extensiva dos perfis de emissão, o que contribuirá para refinar os inventários de emissões. Os dados gerados com a realização deste trabalho proporcionam uma informação valiosa, uma vez que são muito escassos, e em Portugal inexistentes, os estudos levados a cabo para avaliar a influência das condições operatórias nas emissões da combustão doméstica de biomassa e, especialmente, para determinar a distribuição granulométrica do aerossol.

Foram testados dois parâmetros principais, nomeadamente várias cargas de biomassa (carga reduzida, média e elevada) e distintas técnicas de ignição (pelo topo e pela base). Dentro da carga elevada, foi ainda testada a clivagem aplicada à madeira. Os ensaios foram realizados num recuperador de calor de conceção nacional, onde foram queimadas duas madeiras (faia e pinheiro).

Foi realizada a determinação qualitativa e quantitativa dos constituintes do gás de exaustão (CO, CO₂ e HCT). As condições de combustão relativas à taxa de consumo de combustível, temperaturas ao longo do sistema e entrada de ar de combustão foram também caracterizadas. Procedeu-se à colheita do material particulado (PM₁₀) para determinação dos fatores de emissão e análise do seu conteúdo em OC e EC. Procedeu-se ainda à determinação da distribuição por tamanhos do aerossol.

Os fatores de emissão de CO₂ foram similares, quer para as várias cargas testadas, quer para as distintas técnicas de ignição. O fator de emissão mais elevado para a combustão de pinheiro ocorreu quando se efetuou a combustão em condições de carga elevada com clivagem. Para a combustão de faia, a condição que gerou o maior fator de emissão foi a carga média. Os fatores de emissão de CO e HCT mais elevados para a combustão de pinheiro ocorreram quando se efetuou a combustão em condições de carga elevada sem clivagem. Para a faia, a condição que gerou os maiores fatores de emissão de CO e HCT foi a carga reduzida. Quando se efetuou a análise da evolução destes compostos ao longo de um ciclo de combustão, verificou-se que a etapa inicial de combustão constitui uma fase crítica do ponto de vista das emissões de inqueimados. Isto ocorre devido à rápida desvolatilização da biomassa, num curto período de tempo, que origina quantidades elevadas de CO e HCT. Observou-se que, apesar da disponibilidade de O₂, estes compostos não são completamente oxidados. Este facto pode estar associado às temperaturas relativamente baixas e à mistura deficiente entre o gás de exaustão e o ar de combustão. Durante a fase final de combustão também foi observado

um segundo pico, embora mais reduzido, de concentração de inqueimados. Nesta fase, de combustão do carbonizado, a redução de temperatura e a inexistência de chama podem estar na origem das concentrações registadas.

Analisando os fatores de emissão de material particulado (PM₁₀), verificou-se que as menores emissões de partículas foram geradas pela operação com cargas médias, ao passo que as mais elevadas foram geradas pela operação com carga de biomassa reduzida, utilizando a “*softwood*” como combustível. A clivagem demonstrou desempenhar também um papel importante. Averiguou-se que as emissões de partículas aumentam com a diminuição da área de superfície da madeira, isto é, utilizando a madeira sem rachar. Relativamente à técnica de ignição utilizada, verifica-se que a técnica de ignição pelo topo pode reduzir o fator de emissão de PM₁₀ para menos de metade comparativamente com a técnica tradicional. A “*hardwood*” revelou a mesma tendência, no que diz respeito aos fatores de emissão de material particulado mais elevados. No entanto, as menores emissões deste combustível registaram-se para a operação com carga elevada. Verificou-se que os fatores de emissão de material particulado gerados pela combustão de faia foram inferiores aos gerados na combustão de pinheiro e revelaram menor variabilidade comparativamente com a “*softwood*”.

A análise quantitativa do material carbonáceo presente nas partículas colhidas permitiu constatar que a massa de partículas finas emitida foi composta maioritariamente por carbono orgânico, enquanto o segundo maior componente foi o carbono elementar. A quantidade de OC na massa das PM₁₀ foi maior nas emissões provenientes da operação com carga elevada, quando a madeira testada foi o pinheiro. Utilizando faia como combustível, a maior quantidade de OC foi observada na operação com carga reduzida. A técnica de ignição pelo topo gerou quantidades substanciais de EC na massa das PM₁₀. Este facto, por sua vez, repercutiu-se no rácio OC/EC. Os rácios mais reduzidos foram observados para a técnica de ignição pelo topo. O rácio mais elevado foi obtido, para ambas as madeiras, para a operação com carga elevada SC.

A queima de pinheiro originou fatores de emissão do número de partículas superiores comparativamente à queima de faia, para as distintas cargas utilizadas. Quando se analisa a técnica de ignição, constata-se que a combustão de faia originou fatores de emissão numéricos superiores. Observa-se que, para a carga reduzida, se alcançaram os maiores fatores de emissão e os menores diâmetros geométricos médios das partículas quando comparamos com os valores da carga média e carga elevada. Para a condição de operação com carga elevada sem clivagem, foram registados os d_g mais elevados para ambas as madeiras com valores de d_g até 0,39 μm . A distribuição cumulativa dos diâmetros das partículas emitidas permitiu concluir que as partículas submicrométricas (<1 μm) foram as dominantes para os ensaios de combustão realizados. Esta tendência já tinha sido previamente reportada por outros autores.

A revisão da literatura e os resultados obtidos neste trabalho permitiram constatar que existe uma grande variabilidade nos fatores de emissão de gases, nos fatores de emissão mássicos de partículas e das frações mássicas de OC e EC na matéria particulada e nos fatores de emissão numéricos do material particulado e distribuição por tamanhos do aerossol. A origem da referida variabilidade pode estar associada a vários fatores. Podem destacar-se o tipo de biomassa utilizada e as suas propriedades químicas e físicas, as características do equipamento de combustão, as técnicas de diluição e amostragem de material particulado, as técnicas de análise do carbono e as condições de combustão.

Apesar deste estudo se revelar inovador, dada a escassez de investigações realizadas com o intuito de verificar a extensão da influência do operador nas emissões da combustão doméstica de biomassa, existem ainda vários aspetos a explorar. A prossecução dos estudos futuros pode ser direcionada para a análise de diferentes condições operatórias (taxa de combustão, teor de humidade da biomassa, etc.) em diferentes equipamentos de combustão. Existem ainda outras práticas que podem ser merecedoras de destaque. Por exemplo, a queima de resíduos domésticos, nomeadamente madeira tratada e plástico, em equipamentos de combustão doméstica é uma prática comum nas habitações e crítica do ponto de vista das emissões. É importante analisar as práticas da população em relação a este tipo de resíduos, visto que podem constituir uma importante fonte de emissão de poluentes.

A informação publicada na área revela que as emissões do setor da combustão doméstica de biomassa dependem sobretudo do equipamento utilizado. A caracterização e quantificação das emissões provenientes de equipamentos convencionais de combustão de biomassa (*e.g.* lareiras e fogões) tem sido o foco dos estudos realizados neste setor. No entanto, o crescente incremento da utilização de biomassa para aquecimento residencial, bem como o desenvolvimento das tecnologias de conversão da biomassa, levam a crer que, num futuro próximo, os equipamentos de combustão residencial modernos constituirão uma parcela importante do número de equipamentos em utilização nas habitações. Assim, revela-se de extrema importância a caracterização e quantificação das emissões das novas tecnologias de combustão. É também urgente a aplicação do processo de certificação dos equipamentos de combustão residencial e a adoção de limites de emissões para este setor.

O teste de medidas mitigadoras primárias, atuando preventivamente para evitar a formação de poluentes, é fundamental. As alterações dos equipamentos de forma a otimizar os parâmetros operatórios fulcrais para atingir condições de combustão completa pode constituir um passo importante na mitigação das emissões resultantes da queima doméstica de biomassa. É aconselhável também testar medidas mitigadoras secundárias (*e.g.* uso de filtros de mangas, precipitadores

electroestáticos, etc.). Trabalhos futuros focados nesta temática podem constituir um grande passo na determinação das medidas eficazes e economicamente exequíveis.

Uma linha de investigação orientada para o estudo do transporte do aerossol gerado pela combustão doméstica de biomassa e a sua possível influência nas populações circundantes, de forma a alertá-las caso os níveis de material particulado atinjam níveis prejudiciais à saúde humana, pode revelar-se de extrema utilidade. A prossecução dos estudos na área da combustão doméstica de biomassa é fundamental uma vez que existe ainda uma vasta gama de fatores a analisar de forma a obter informação detalhada sobre as emissões deste setor e, desta forma, propor um conjunto de medidas capazes de mitigar as emissões de poluentes e contribuir para uma melhoria na qualidade do ar.

7. Referências

- AFONSO, J.; PIO, C.; OLIVEIRA, T. - Avaliação da Determinação de Carbono Orgânico e Carbono Negro por um Método Termo Óptico. In **Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente**. Lisboa, Portugal, 2004.
- ALMEIDA, M. - **Aerossol carbonoso: Contribuição para a sua caracterização**. Tese de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro, Aveiro, 2009.
- ALVES, C. - Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**. 28:5 (2005) 859–870.
- ALVES, C.; PIO, C.; CARVALHO, A.; SANTOS, C. - Atmospheric carbonaceous aerosols over grasslands of central Europe and a Boreal forest. **Chemosphere**. 63:1 (2006) 153–64. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.07.004.
- ALVES, C.; GONÇALVES, C.; FERNANDES, A. P.; TARELHO, L.; PIO, C. - Fireplace and woodstove fine particle emissions from combustion of western Mediterranean wood types. **Atmospheric Research**. 101 (2011) 692–700.
- ALVES, C. - **Origem e composição da matéria orgânica presente nos aerossóis atmosféricos**. Tese de Doutoramento. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade Aveiro, Aveiro, 2001.
- AMORIM, E. B.; CARVALHO, J. A.; SOARES NETO, T. G.; ANSELMO, M.; SAITO, V. O.; DIAS, F. F.; SANTOS, J. C. - Influence of specimen size, tray inclination and air flow rate on the emission of gases from biomass combustion. **Atmospheric Environment**. 74:x (2013) 52–59. doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.03.003.
- ARBEX, M. A.; CANÇADO, J. E. D.; PEREIRA, L. A. A.; BRAGA, A. L. F.; SALDIVA, P. H. N. - Biomass burning and health effects. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**. 30:2 (2004) 158–175.
- BOMAN, C.; PETTERSSON, E.; Westerholm, R.; BOSTRÖM, D.; NORDIN, A. - Stove Performance and Emission Characteristics in Residential Wood Log and Pellet Combustion, Part 1: Pellet Stoves. **Energy & Fuels**. . ISSN 0887-0624. 25:1 (2011) 307–314. doi: 10.1021/ef100774x.
- BORREGO, C.; VALENTE, J.; CARVALHO, A.; SÁ, E.; LOPES, M.; MIRANDA, A.I. - Contribution of residential wood combustion to PM10 levels in Portugal. **Atmospheric Environment**. ISSN 13522310. 44:5 (2010) 642–651. doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.11.020.
- BRUNNER, T.; OBERMBERGER, I.; SCHARLER, R. - Primary measures for low-emissions residential wood combustion - comparison of old with optimised modern systems. In **ENERGIES**, E.-R. (Ed.) - **17th European Biomass Conference & Exhibition**. Hamburg, 2009.
- CALVO, A. I.; PONT, V.; CASTRO, A.; MALLET, M.; PALENCIA, C.; ROGER, J. C.; DUBUISSON, P.; FRAILE, R. - Radiative forcing of haze during a forest fire in Spain. **Journal of Geophysical Research**. 115:D8 (2010) D08206. doi: 10.1029/2009JD012172.

CALVO, A. I.; ALVES, C.; CASTRO, A.; PONT, V.; VICENTE, A. M.; FRAILE, R. - Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. **Atmospheric Research**. 120-121 (2013) 1–28. doi: 10.1016/j.atmosres.2012.09.021.

CALVO, A. I. - **Caracterización y transporte del aerosol atmosférico : medio urbano , rural y quema de biomasa**. Tesis Doctoral. Departamento de Química y Física Aplicadas. Universidad León, León, 2009.

CALVO, A. I.; Tarelho, L.; Duarte, M.; Evtyugina, M.; Alves, C. - Operating conditions of a Portuguese wood stove. In **4th International Congress of Energy and Environment**. Mérida, Spain, 2011.

CALVO, A. I.; CASTRO, A.; PONT, V.; CUETOS, M. J.; SÁNCHEZ, M. E.; FRAILE, R. - Aerosol Size Distribution and Gaseous Products from the Oven-controlled Combustion of Straw Materials. **Aerosol and Air Quality Research**. 11 (2011) 616–629. doi: 10.4209/aaqr.2011.02.0015.

CALVO, A. I. - **Caracterización del aerosol generado durante la co-combustión de residuos de biomasa forestal y lodos del tratamiento de aguas en un reactor de lecho fluidizado burbujeante máster**. Tesis de Maestría. Departamento de Física Aplicada. Universidad de Granada, Granada, 2013.

CARVALHO, A.; PIO, C.; SANTOS, C.; ALVES, C. - Particulate carbon in the atmosphere of a Finnish forest and a German anthropogenically influenced grassland. **Atmospheric Research**. 80:2-3 (2006) 133–150. doi: 10.1016/j.atmosres.2005.07.001.

CE (2008). Comissão Europeia, Promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, COM (2008) 30.

CERQUEIRA, M. A.; PIO, C. A.; AFONSO, J. V.; SANTOS, C. N. - Níveis de carbono particulado na precipitação : observações efectuadas em Aveiro durante o ano de 2003. In **Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente**. Lisboa, Portugal, 2004.

CMHC - **A Guide to Residential Wood Heating**. Canada, 2008. ISBN 9780660198484.

DEMIRBAS, A. - Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**. 30:2 (2004) 219–230. doi: 10.1016/j.pecs.2003.10.004.

DIRETIVA 2001/77/CE do parlamento europeu e do conselho de 27 de Setembro de 2001 relativa à promoção da eletricidade produzida a partir de fontes de energia renováveis no mercado interno da eletricidade. Jornal Oficial da União Europeia.

DIRETIVA 2008/50/CE, do parlamento europeu e do conselho de 21 de Maio de 2008 relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa. Jornal Oficial da União Europeia.

DUARTE, M. A. C. - **Emissões de compostos carbonosos pela queima doméstica de biomassa**. Tese de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro, Aveiro, 2011.

EPA - **Guidance Document for Residential Wood Combustion Emission Control Measures**. Virginia : U.S. EPA, 1989

EPA - Wood Burning Handbook - Protecting the Environment and saving money. California, 2009.

FERNANDES, A. P.; ALVES, C. A.; GONÇALVES, C.; TARELHO, L.; PIO, C.; SCHIMDL, C.; BAUER, H. - Emission factors from residential combustion appliances burning Portuguese biomass fuels. **Journal of environmental monitoring: JEM**. 13:11 (2011) 3196–206. doi: 10.1039/c1em10500k.

FERNANDES, A. P. - **Emissão de PM 2,5 e gases em sistemas domésticos de queima de biomassa**. Tese de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro, Aveiro, 2009.

FIEDLER, F. - The state of the art of small-scale pellet-based heating systems and relevant regulations in Sweden, Austria and Germany. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. . ISSN 13640321. 8:3 (2004) 201–221. doi: 10.1016/j.rser.2003.11.002.

FINE, P. M.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. - Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the northeastern United States. **Environmental science & technology**. . ISSN 0013-936X. 35:13 (2001) 2665–75.

FINE, P. M.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. - Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Woods Grown in the Southern United States. **Environmental Science & Technology**. . ISSN 0013-936X. 36:7 (2002) 1442–1451. doi: 10.1021/es0108988.

FINE, P. M.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. - Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Wood Stove Combustion of Prevalent United States Tree Species. **Environmental Engineering Science**. . ISSN 1092-8758. 21:6 (2004) 705–721. doi: 10.1089/ees.2004.21.705.

FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. - **Fundamentals of air pollution engineering**. New Jersey : PRENTICE HALL, 1998. ISBN 0133325377.

GELENCSÉR, A. - **Carbonaceous Aerosol**. Dordrecht, Netherlands : Springer, 2004. ISBN 1402028865.

GELENCSÉR, A.; May, B.; SIMPSON, D.; SÁNCHEZ-OCHOA, A.; KASPER-GIEBL, A.; PUXBAUM, H.; CASEIRO, A.; PIO, C.; LEGRAND, M. - Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin. **Journal of Geophysical Research**. . ISSN 0148-0227. 112:D23 (2007) D23S04. doi: 10.1029/2006JD008094.

GONÇALVES, C.; ALVES, C.; EVTYUGINA, M.; MIRANTE, F.; PIO, C.; CASEIRO, A.; SCHIMDL, C.; BAUER, H.; CARVALHO, F. - Characterisation of PM₁₀ emissions from woodstove combustion of common woods grown in Portugal. **Atmospheric Environment**. 44:35 (2010) 4474–4480. doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.07.026.

GONÇALVES, C.; ALVES, C.; FERNANDES, A. P.; MONTEIRO, C.; TARELHO, L.; EVTYUGINA, M.; PIO, C. - Organic compounds in PM_{2.5} emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species. **Atmospheric Environment**. . ISSN 13522310. 45:27 (2011) 4533–4545. doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.05.071.

GONÇALVES, C.; ALVES, C.; PIO, C. - Inventory of fine particulate organic compound emissions from residential wood combustion in Portugal. **Atmospheric Environment**. 50 (2012) 297–306. doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.12.013.

GONÇALVES, C. V. M. - **Contribution of biomass combustion to air pollutant emissions**. Tese de doutoramento. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro, Aveiro, 2011.

HAYKIRI-AÇMA, H. - Combustion characteristics of different biomass materials. **Energy Conversion and Management**. 44 (2003) 155–162.

HINDS, W. C. - **Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles**. second ed. Los Angeles : John Wiley and Sons, 1999. 426 p. ISBN 0 471 19410 7.

HOUCK, J. E.; PITZMAN, L. Y.; TIEGS, P. - Emission Factors for New Certified Residential Wood Heaters. In **17th International Emission Inventory Conference – Inventory Evolution – Portal to Improved Air Quality**. Portland : U.S. Environmental Protection Agency, 2008a.

HOUCK, J. E.; PITZMAN, L. Y.; TIEGS, P. - Emission Factors for Aged Uncertified Residential Cordwood Heaters. In **7th International Emission Inventory Conference, Inventory Evaluation - Portal to Improved Air Quality, Sponsored by Office of Air Quality Planning and Standards**. U.S. Environmental Protection Agency, 2008b.

HUNTZICKER, J. J.; JOHNSON, R. L.; SHAH, J. J.; CARY, R. A. - Analysis of Organic and Elemental Carbon in Ambient Aerosols by a Thermal-optical Method. In WOLFF, G. T.; KLIMISCH, R. L. (Eds.) - **Particulate carbon: Atmospheric life cycle**. New York : Plenum Press, 1982.

HYTÖNEN, K.; TISSARI, J.; JOKINIEMI, J.; KILPINEN, P.; SIPPULA, O.; SUONMAA, V.; ORAVAINEN, H.; LINNA, V.; PIETILÄ, K.; MAKKONEN, P.; OHLSTRÖM, M.; RUUSUNEN, M.; LAITINEN, A.; TASKINEN, P. - **Reduction of fine particle emissions from residential wood combustion**. Kuopio : University of Kuopio, 2006

ICNF, 2013. IFN6 – **Áreas dos usos do solo e das espécies florestais de Portugal continental. Resultados preliminares**. [pdf], 34 pp, Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas. Lisboa.

IEA - **Share of total primary energy supply in 2009** [Em linha], atual. 2011. [Consult. 11 dez. 2012]. Disponível em WWW:<URL:<http://www.iea.org/statistics/>>.

IEA - **Share of total primary energy supply in 2011** [Em linha], atual. 2013. [Consult. 6 nov. 2013]. Disponível em WWW:<URL:<http://www.iea.org/statistics/>>.

INTERGOVERNMENTAL WORKING GROUP ON RWC - Options to Reduce Emissions from Residential Wood Burning Appliances. (2002).

JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L.; MILES JR., T. R.; MILES, T. R. - Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**. 54 (1998) 17–46. doi: 10.1016/S0378-3820(97)00059-3.

JOHANSSON, L. S. - **Characterisation of particle emissions from small-scale biomass combustion**. Licenciante thesis. Department of Energy Technology. Chalmers University of Technology, 2002.

JOHANSSON, L. S.; TULLIN, C.; LECKNER, B.; SJÖVALL, P. - Particle emissions from biomass combustion in small combustors. **Biomass and Bioenergy**. . ISSN 09619534. 25:4 (2003) 435–446. doi: 10.1016/S0961-9534(03)00036-9.

JOHANSSON, L. S.; LECKNER, B.; GUSTAVSSON, L.; COOPER, D.; TULLIN, C.; POTTER, A. - Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets. **Atmospheric Environment**. . ISSN 13522310. 38:25 (2004) 4183–4195. doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.04.020.

KHAN, A. A.; DE JONG, W.; JANSSENS, P.J.; SPLIETHOFF, H. - Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**. . ISSN 03783820. 90:1 (2009) 21–50. doi: 10.1016/j.fuproc.2008.07.012.

KOPPMANN, R.; CZAPIEWSKI, K. VON; REID, J. S. - A review of biomass burning emissions, part I: gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**. . ISSN 1680-7375. 5:5 (2005) 10455–10516. doi: 10.5194/acpd-5-10455-2005.

LAMBERG, H.; NUUTINEN, K.; TISSARI, J.; RUUSUNEN, J.; YLI-PIRILÄ, P.; SIPPULA, O.; TAPANAINEN, M.; JALAVA, P.; MAKKONEN, U.; TEINILÄ, K.; SAARNIO, K.; HILLAMO, R.; HIRVONEN, M.; JOKINIEMI, J. - Physicochemical characterization of fine particles from small-scale wood combustion. **Atmospheric Environment**. . ISSN 13522310. 45:40 (2011) 7635–7643. doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.02.072.

LEVIN, E. J. T.; MCMEEKING, G. R.; CARRICO, C. M.; MACK, L. E.; KREIDENWEIS, S. M.; WOLD, C. E.; MOOSMÜLLER, H.; ARNOTT, W. P.; HAO, W. M.; COLLETT, J. L.; MALM, W. C. - Biomass burning smoke aerosol properties measured during Fire Laboratory at Missoula Experiments (FLAME). **Journal of Geophysical Research**. . ISSN 0148-0227. 115:D18 (2010) D18210. doi: 10.1029/2009JD013601.

LIPSKY, E. M.; ROBINSON, A. L. - Effects of dilution on fine particle mass and partitioning of semivolatile organics in diesel exhaust and wood smoke. **Environmental science & technology**. . ISSN 0013-936X. 40:1 (2006) 155–62.

LOO, S. Van; KOPPEJAN, J. (EDS.) - **The handbook of biomass combustion and co-firing**. London : EARTHSCAN, 2008. ISBN 9781844072491.

MARTINS, V. - **Emissões de carbono particulado durante a queima doméstica de biomassa**. Tese de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro, Aveiro, 2012.

MCCRACKEN, J. P.; WELLENIUS, G. A.; BLOOMFIELD, G. S.; BROOK, R. D.; TOLUNAY, H. E.; DOCKERY, D. W.; RABADAN-DIEHL, C.; CHECKLEY, W.; RAJAGOPALAN, S. - Household Air Pollution from Solid Fuel Use. **Global Heart**. . ISSN 22118160. 7:3 (2012) 223–234. doi: 10.1016/j.ghart.2012.06.010.

MCDONALD, J. D.; ZIELINSKA, B.; FUJITA, E. M.; SAGEBIEL, J. C.; CHOW, J. C.; WATSON, J. G. - Fine Particle and Gaseous Emission Rates from Residential Wood Combustion. **Environmental Science & Technology**. 34:11 (2000) 2080–2091. doi: 10.1021/es9909632.

MCKENDRY, P. - Energy production from biomass (Part 1): Overview of biomass. **Bioresourcetechnology**. . ISSN 0960-8524. 83:1 (2002) 37–46.

MOLNÁR, A.; MÉZÁROS, E.; HANSSON, H. C.; KARLSSON, H.; GELENCSEÉR, A.; KISS, G. Y.; KRIVÁCSY, Z. - The importance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol particles. **Atmospheric Environment**. 33(1999) 2745–2750.

NDIEMA, C. K. W.; MPENDAZOE, F. M.; WILLIAMS, A. - Emission of pollutants from a biomass stove. **Energy Conversion and Management**. . ISSN 01968904. 39:13 (1998) 1357–1367. doi: 10.1016/S0196-8904(98)00008-9.

NEAS, L. M. - Fine particulate matter and cardiovascular disease. **Fuel Processing Technology**. . ISSN 03783820. 65-66:2000) 55–67. doi: 10.1016/S0378-3820(99)00076-4.

NEVALAINEN, J.; PEKKANEN, J. - The effect of particulate air pollution on life expectancy. **The Science of the total environment**. . ISSN 0048-9697. 217:1-2 (1998) 137–41.

NORD-LARSEN, T.; BERGSTEDT, A.; FARVER, O.; HEDING, N. - Drying of firewood – the effect of harvesting time, tree species and shelter of stacked wood. **Biomass and Bioenergy**. 35:7 (2011) 2993–2998. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.03.039.

NUSSBAUMER, T. - Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction. **Energy & Fuels**. . ISSN 0887-0624. 17:6 (2003) 1510–1521. doi: 10.1021/ef030031q.

NUSSBAUMER, T. - **Biomass combustion in Europe - Overview on technologies and regulations**. New York, 2008.

NUSSBAUMER, T.; CZASCH, C.; KLIPPEL, N.; JOHANSSON, L.; TULLIN, C. - **Particulate emissions from biomass combustion in IEA countries - survey on measurements and emission factors**. Zurich, 2008a.

NUSSBAUMER, T.; DOBERER, A.; KLIPPEL, N.; BÜHLER, R.; VOCK, W.- Influence of ignition and operation type on particle emissions from residential wood combustion. In **16th European Biomass Conference and Exhibition**. Valencia, Spain, 2008b.

NUSSBAUMER, T. - **Overview on Technologies for Biomass Combustion and Emission Levels of Particulate Matter**. Zurich, 2010.

OBAIDULLAH, M.; BRAM, S.; VERMA, V. K.; DE RUYCK, J. - A Review on Particle Emissions from Small Scale Biomass Combustion. **International Journal of Renewable Energy Research**. 2:1 (2012).

OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BARNTHALER, G. - Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. **Biomass and Bioenergy**. ISSN 09619534. 30:11 (2006) 973–982. doi: 10.1016/j.biombioe.2006.06.011.

PASTORELLO, C.; CASERINI, S.; GALANTE, S.; DILARA, P.; GALLETTI, F. - Importance of activity data for improving the residential wood combustion emission inventory at regional level. **Atmospheric Environment**. ISSN 13522310. 45:17 (2011) 2869–2876. doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.02.070.

PETTERSSON, E.; BOMAN, C.; WESTERHOLM, R.; BOSTRÖM, D.; NORDIN, A. - Stove Performance and Emission Characteristics in Residential Wood Log and Pellet Combustion, Part 2: Wood Stove. **Energy & Fuels**. . ISSN 0887-0624. 25:1 (2011) 315–323. doi: 10.1021/ef1007787.

PIO, C.; CASTRO, L. M.; RAMOS, M. O. - Differentiated determination of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol particles by a thermal-optical method. In ANGELETTI, G.;

RESTELLI, G. (Eds.) - **Proceedings of the Sixth European Symposium on Physical-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants, Report EUR 15609/2 EN**. Brussels, Belgium, 1994.

PARTICLE METRICS, Inc. - Passive Cavity Aerosol Spectrometer Probe, PMS Model PCASP-X 0.10-10.0. Boulder. (1992).

POPE, C. A.; DOCKERY, D. W. - Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. **Journal of the Air & Waste Management Association**. . ISSN 1096-2247. 56:10 (2006) 1368–80. DOCKERY, D. W.; POPE, C. A. - Acute respiratory effects of particulate air pollution. **Annual Review of Public Health**. 15:1 (1994) 107–132.

PÖSCHL, U. - Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. **Angewandte Chemie**. ISSN 1433-7851. 44:46 (2005) 7520–40. doi: 10.1002/anie.200501122.

QUIRINO, W. F.; DO VALE, A. T.; DE ANDRADE, A. P.; ABREU, V. L. S.; AZEVEDO, A. C. S. - Trabalho sobre poder calorífico para publicação. **Revista da Madeira**. 89 (2005) 100–106.

ROGGE, W. F.; HILDEMANN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R. - Sources of Fine Organic Aerosol. 9. Pine, Oak, and Synthetic Log Combustion in Residential Fireplaces. **Environmental Science & Technology**. . ISSN 0013-936X. 32:1 (1998) 13–22. doi: 10.1021/es960930b.

SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E. A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M.S.; MEKHILEF, S. - A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. . ISSN 13640321. 15:5 (2011) 2262–2289. doi: 10.1016/j.rser.2011.02.015.

SÁNCHEZ DE LA CAMPA, M.; PIO, C.; DE LA ROSA, J. D.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; GONZÁLEZ-CASTANEDO, Y. - Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Doñana National Park (SW Spain). **Environmental research**. 109:6 (2009) 671–81. doi: 10.1016/j.envres.2009.05.002.

SCHAUER, J. J.; KLEEMAN, M. J.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. - Measurement of Emissions from Air Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood. **Environmental science & technology**. 35:9 (2001) 1716–1728.

SCHMIDL, C.; LUISSER, M.; PADOUVAS, E.; LASSELSBERGER, L.; RZACA, M.; RAMIREZ-SANTA CRUZ, C.; HANDLER, M.; PENG, G.; BAUER, H.; PUXBAUM, H. - Particulate and gaseous emissions from manually and automatically fired small scale combustion systems. **Atmospheric Environment**. . ISSN 13522310. 45:39 (2011) 7443–7454. doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.05.006.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. - **Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change**. Second Edi ed. New York : John Wiley & Sons, Inc, 1998. ISBN ISBN: 0-471-17815-2.

SOLZAIMA - **Biomass heating solutions**. [Em linha], atual. 2013. [Consult. 20 set. 2013]. Disponível em WWW:<URL: <http://www.solzaima.pt/>. >.

TARELHO, L. A. C.; CALVO, A. I.; NEVES, D. S. F.; ALVES, C.A.; MATOS, M. A. A. - CHARACTERISTICS OF WOOD COMBUSTION IN A PORTUGUESE FIREPLACE AND STOVE. In **19th European Biomass Conference and Exhibition**. Berlin, Germany, 2011.

TISSARI, J. - **Fine Particle Emissions from Residential Wood Combustion**. Doctoral Dissertation. Department of Environmental Science. University of Kuopio, 2008.

TISSARI, J.; LYYRÄNEN, J.; HYTÖNEN, K.; SIPPULA, O.; TAPPER, U.; FREY, A.; SAARNIO, K.; PENNANEN, A.S.; HILLAMO, R.; SALONEN, R.O.; HIRVONEN, M.-R.; JOKINIEMI, J. - Fine particle and gaseous emissions from normal and smouldering wood combustion in a conventional masonry heater. **Atmospheric Environment**. . ISSN 13522310. 42:34 (2008) 7862–7873. doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.07.019.

TISSARI, J.; HYTÖNEN, K.; SIPPULA, O.; JOKINIEMI, J. - The effects of operating conditions on emissions from masonry heaters and sauna stoves. **Biomass and Bioenergy**. 33:3 (2009) 513–520. doi: 10.1016/j.biombioe.2008.08.009.

TODD, J. J. - *Wood-Smoke Handbook : Woodheaters , Firewood and Operator Practice*. (2003).

TROZZI, C.; KUBICA, K.; PARADIZ, B.; DILARA, P.; KLIMONT, Z.; KAKAREKA, S.; DEBSK, B.; WOODFIELD, M.; STEWART, R. - *Small Combustion EMEP/EEA emission inventory guidebook*. (2009).

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. - An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**. . ISSN 00162361. 89:5 (2010) 913–933. doi: 10.1016/j.fuel.2009.10.022.

VOGEL, M. - *Heating with Wood : Principles of Combustion*. Montana. (2005).

WARDOYO, A. Y. P. - **Biomass burning: particle emissions, characteristics, and airborne measurements**. Doctoral thesis. School of Physical and Chemical Sciences. Queensland University of Technology, 2007.

WARDOYO, A. Y. P. - The Relation of Ultrafine Particle Emission Production to Temperature from Wood Burning. **International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)**. 1:2 (2012) 161–169.

WILLIAMS, A.; JONES, J. M.; MA, L.; POURKASHANIAN, M. - Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**. ISSN 03601285. 38:2 (2012) 113–137. doi: 10.1016/j.pecs.2011.10.001.

Anexo I – Calibração do sistema termo-ótico

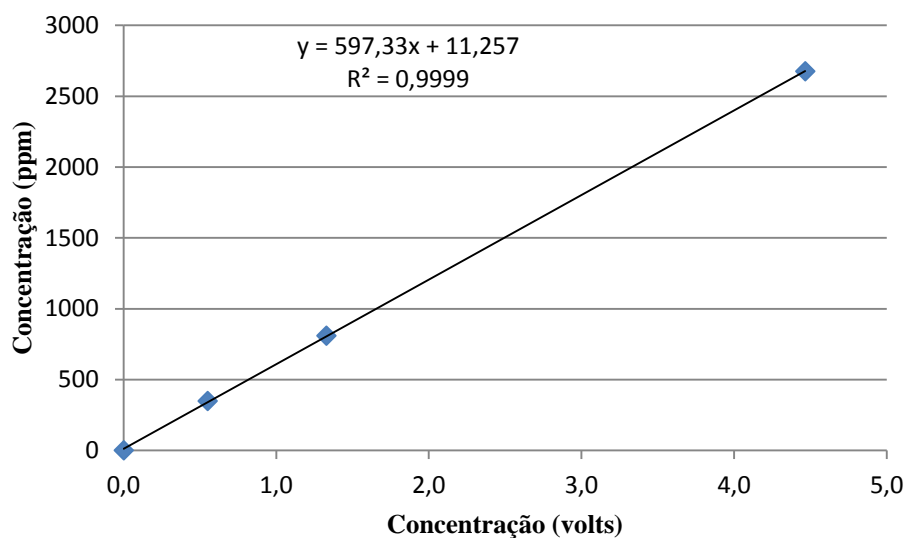


Figura AI.1. Correlação entre as concentrações dos padrões e as concentrações medidas no analisador.

Tabela AI.1. Relação entre as concentrações dos padrões e o analisador de CO₂.

<i>Analisador CO₂ (volt)</i>	<i>Padrão de CO₂ (ppm)</i>
0,0006	0
4,4650	2675,9
1,3290	809
0,5491	349,4

Anexo II- Representação esquemática do sistema de amostragem

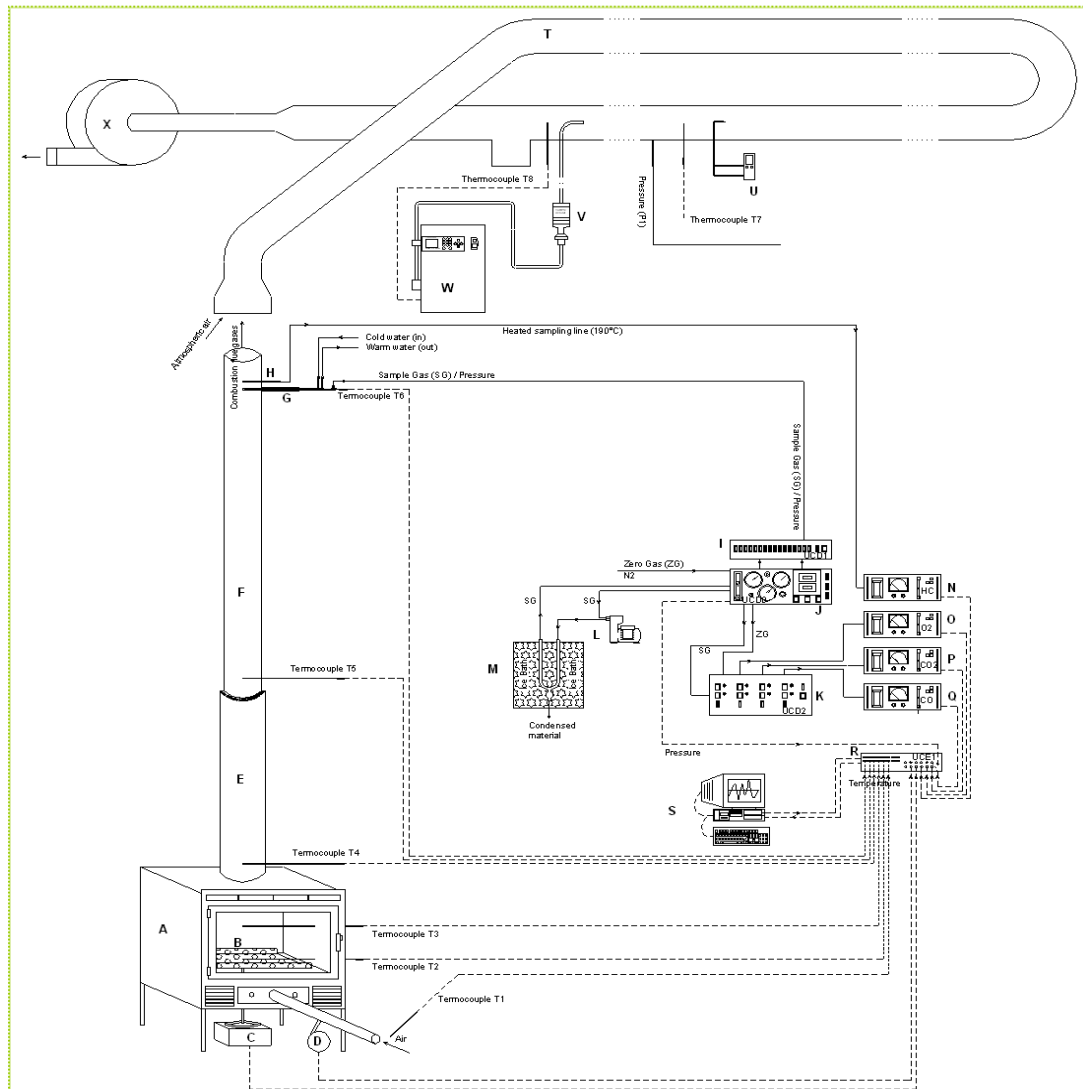
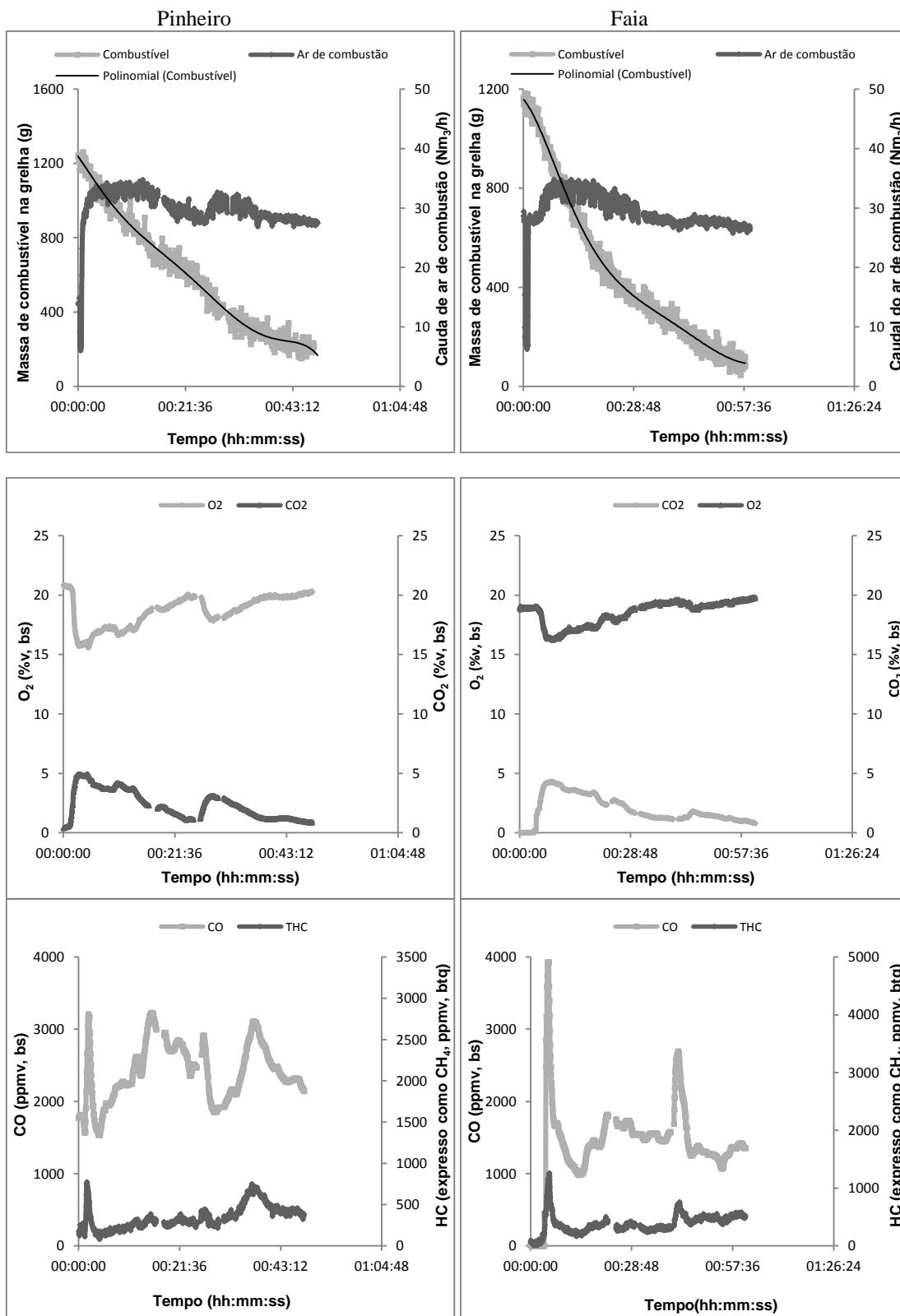


Figura AII.1. Representação esquemática da instalação experimental.

Legenda da Figura:

A – Equipamento de combustão ; B – grade de carga ; C – sensor de massa; D – medidor de fluxo de ar ; E – cobertura térmica (parte inicial da chaminé); F – chaminé (parte final) ; G – sonda de amostragem de gases e sistema de arrefecimento ; H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S – sistema de amostragem e análise de gases e sistema de controlo e aquisição de dados ; T – túnel de diluição ; U – tubo de Pitot,
V, W – Tecora, sistema de amostragem de PM_{10} ; X – ventilador.

Anexo III- Evolução das condições operatórias e das concentrações dos gases de exaustão



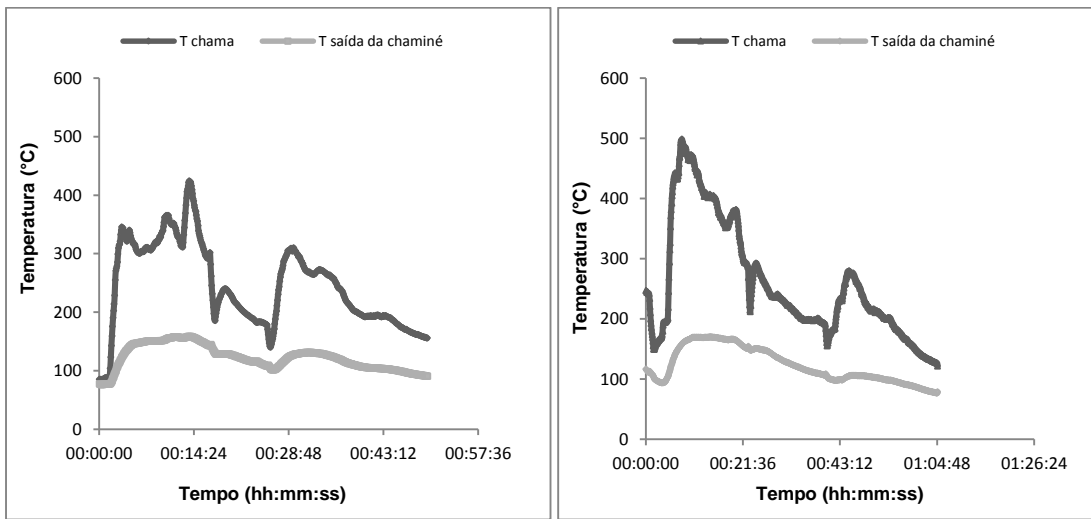
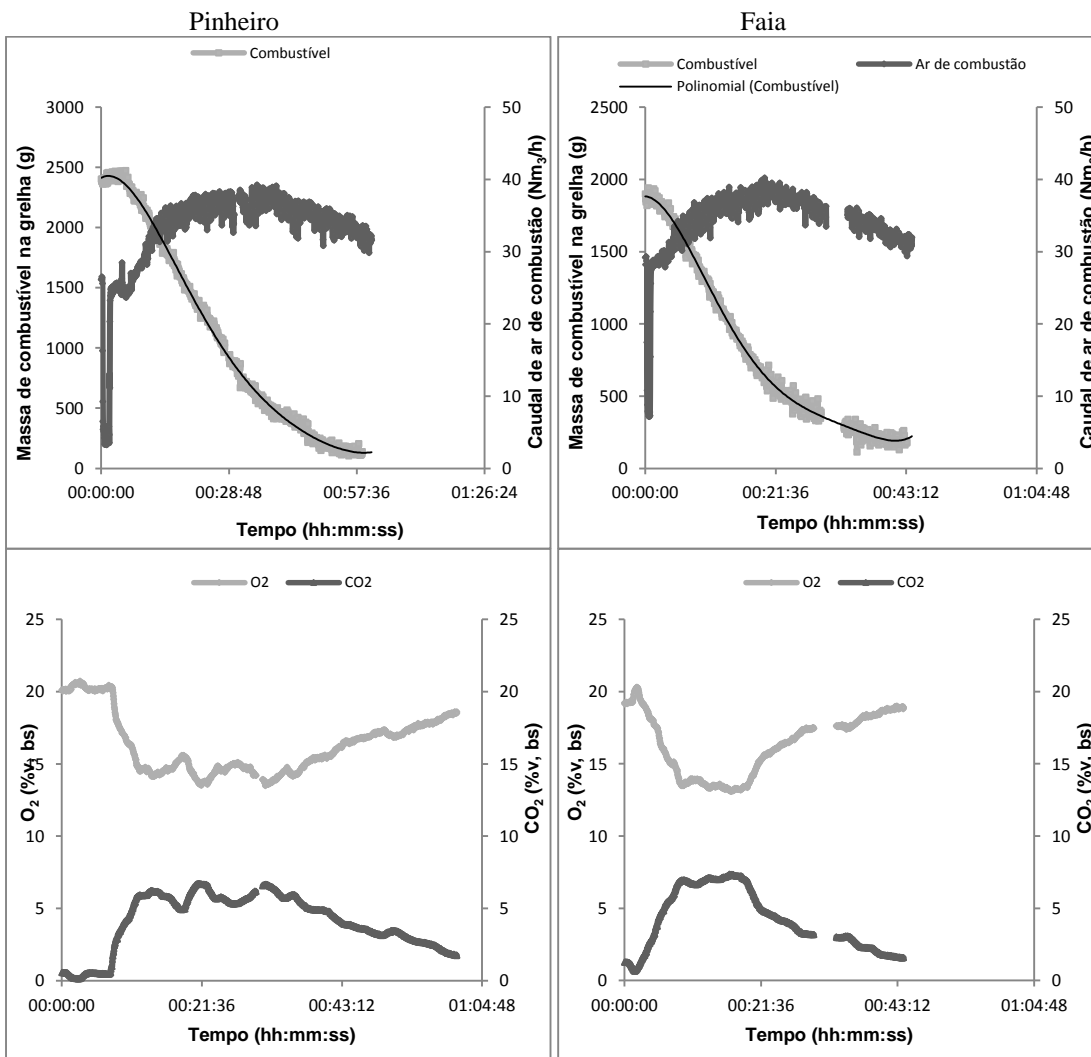


Figura AIII.1. Evolução das variáveis operacionais e das concentrações de O₂, CO, CO₂ e HCT, durante a combustão de um lote de madeira de faia e pinheiro em condições de carga reduzida.



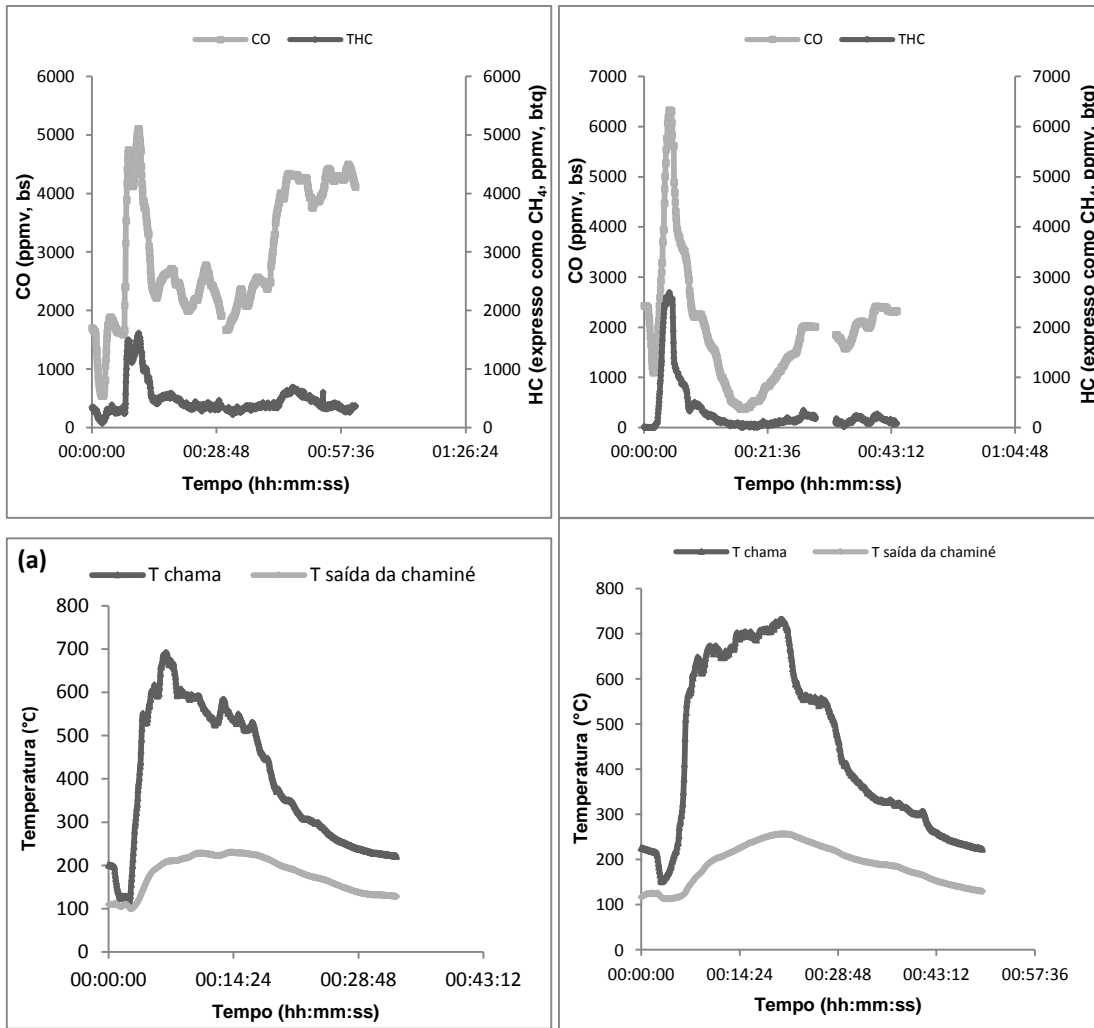
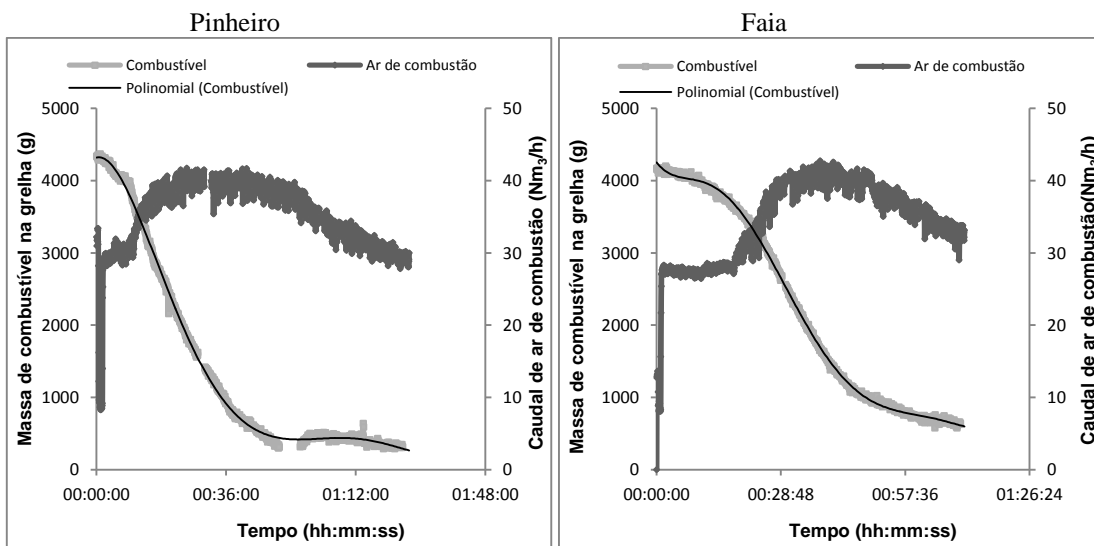


Figura AIII.2. Evolução das variáveis operacionais e das concentrações de O₂, CO, CO₂ e HCT, durante a combustão de um lote de madeira de faia e pinheiro em condições de carga média.



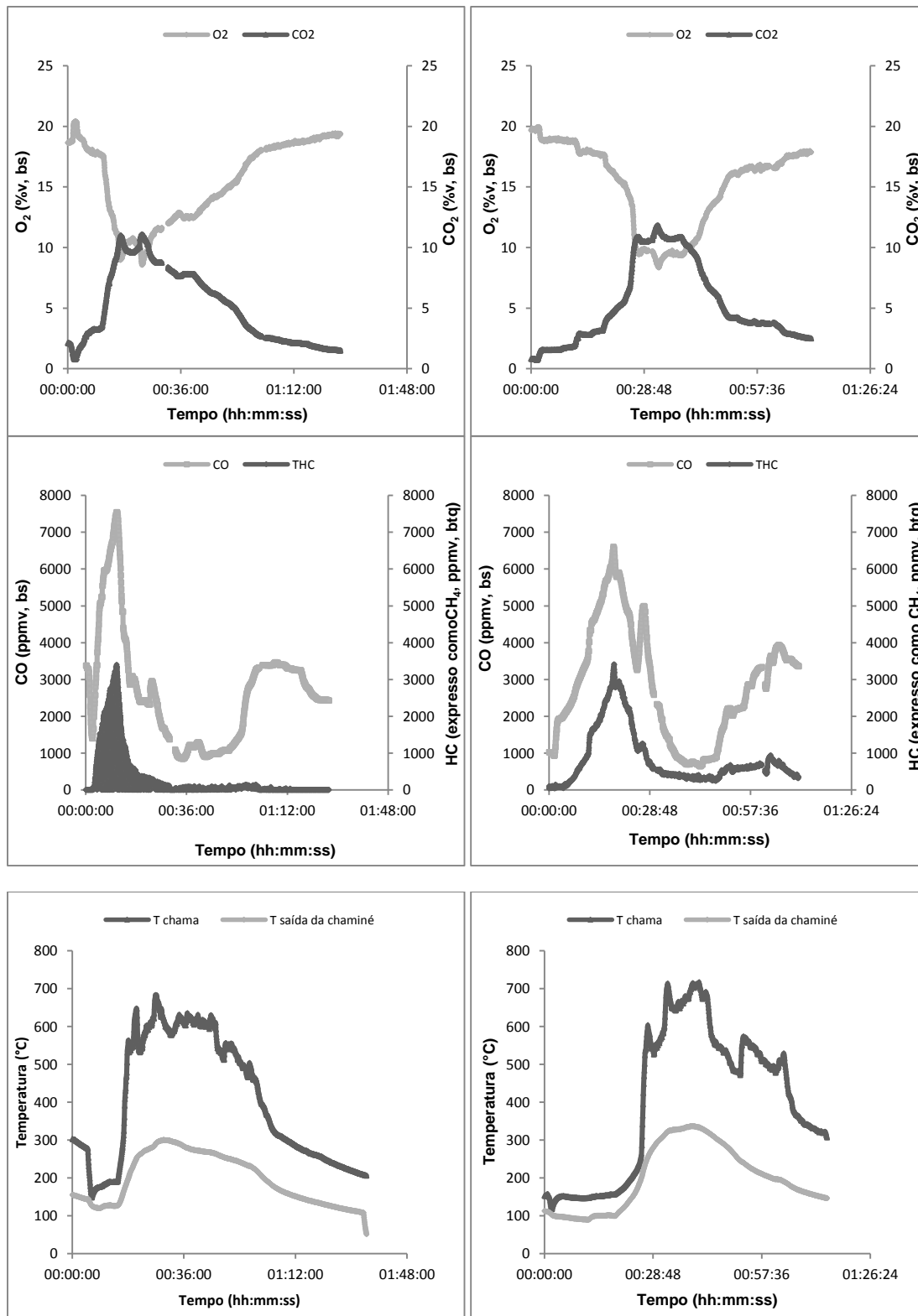
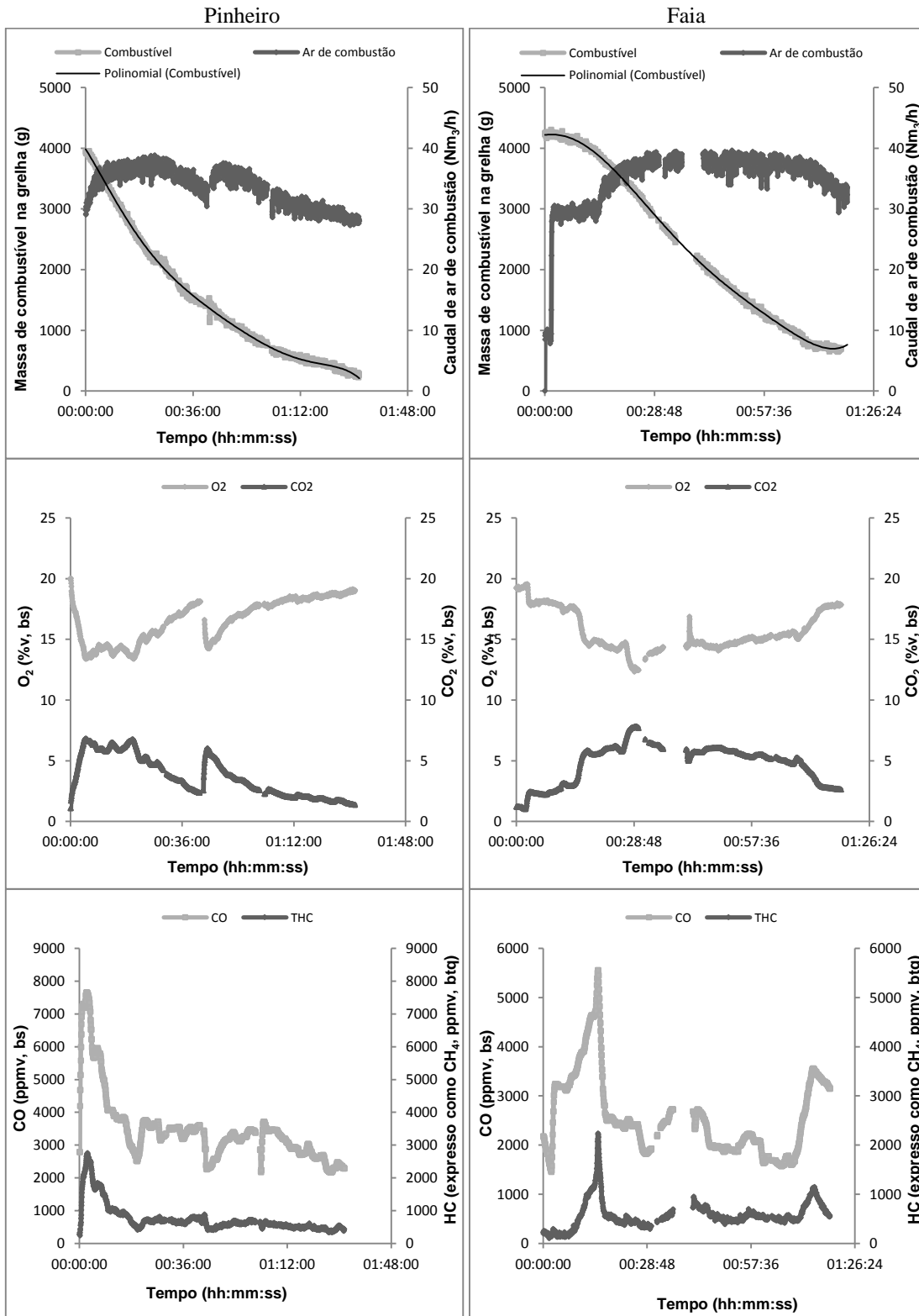


Figura AIII.3. Evolução das variáveis operacionais e das concentrações de O₂, CO, CO₂ e HCT, durante a combustão de um lote de madeira de faia e pinheiro em condições de carga elevada.



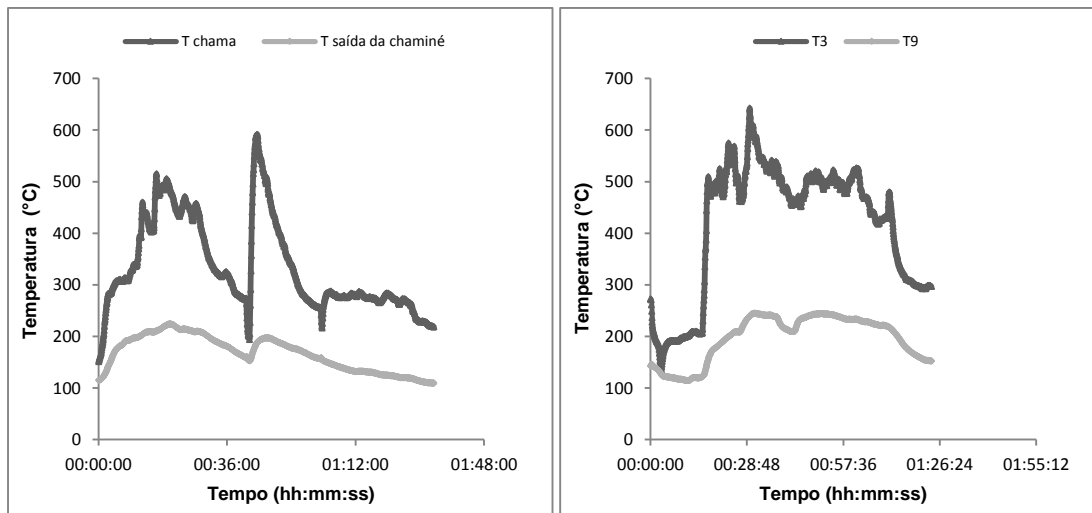
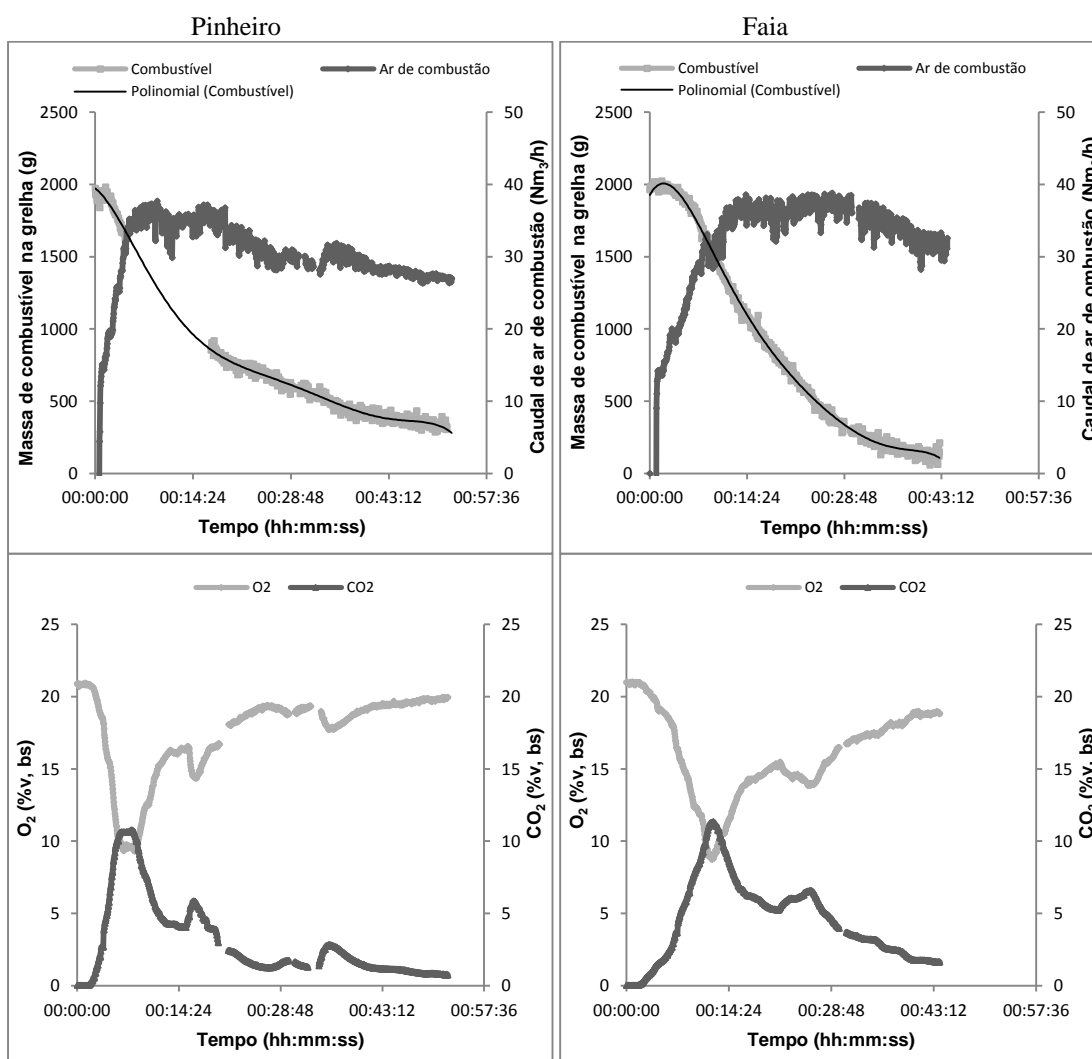


Figura AIII.4. Evolução das variáveis operacionais e das concentrações de O₂, CO, CO₂ e HCT, durante a combustão de um lote de madeira de faia e pinheiro em condições de carga elevada SC.



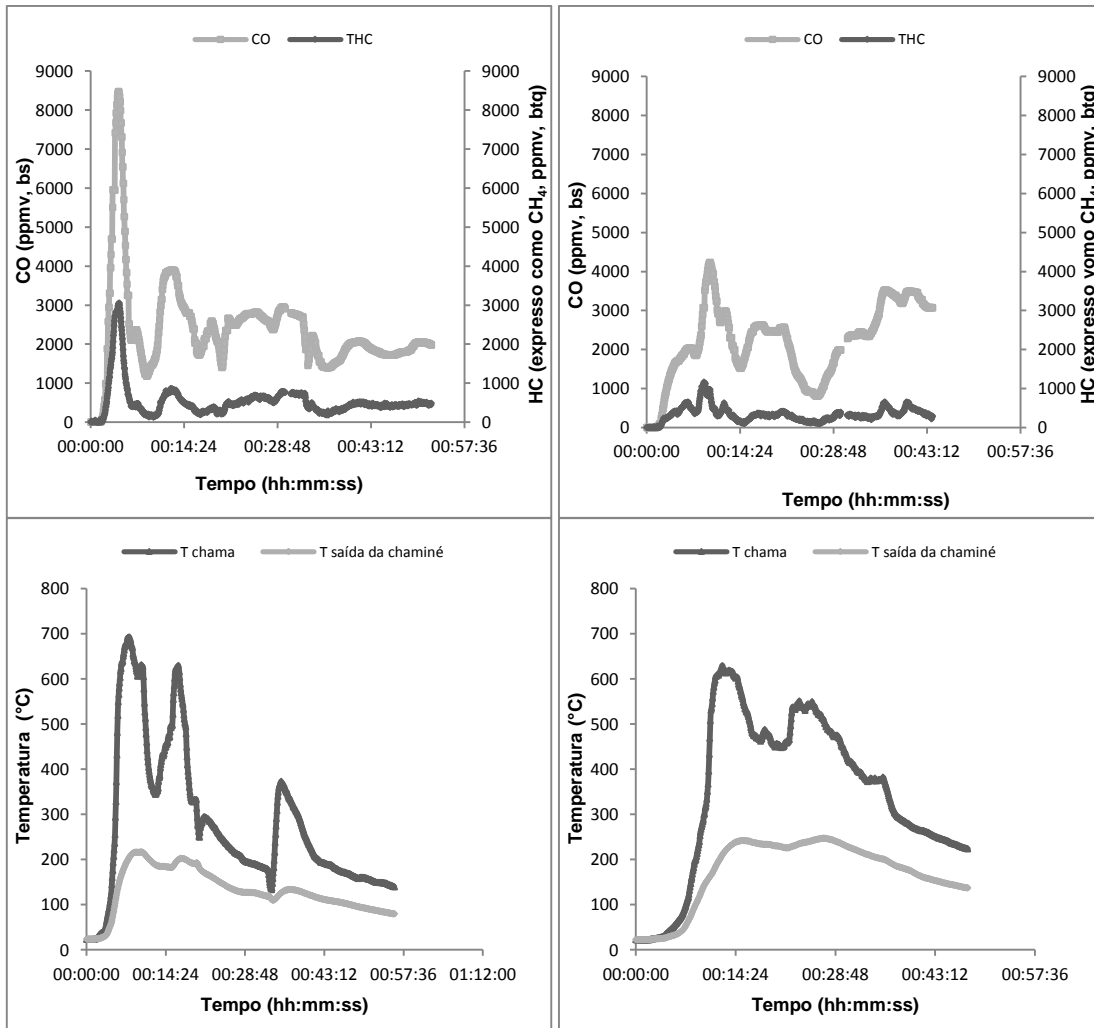
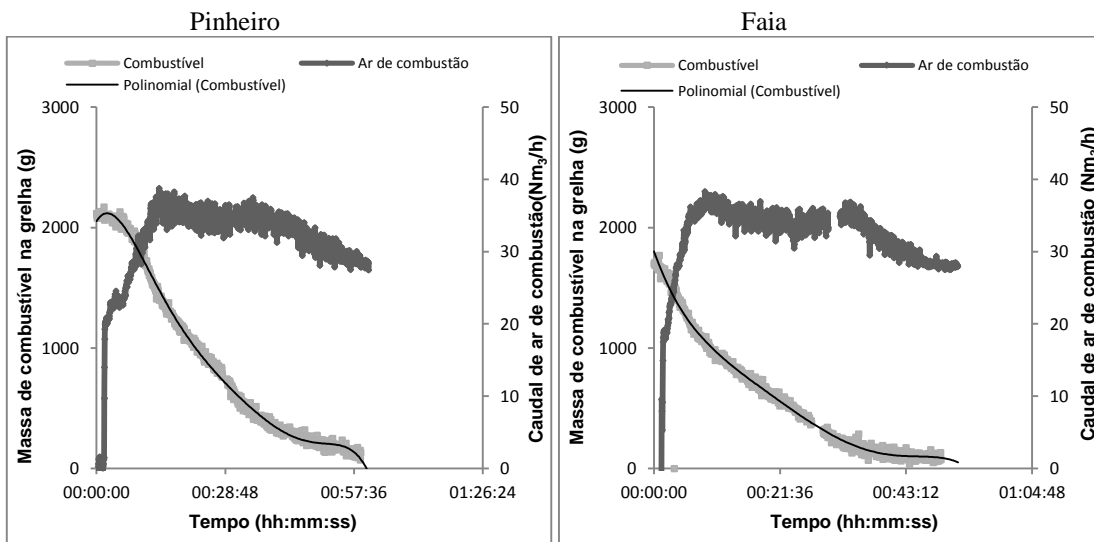


Figura AIII.5. Evolução das variáveis operacionais e das concentrações de O₂, CO, CO₂ e HCT, durante a combustão de um lote de madeira de faia e pinheiro utilizando a técnica de ignição pela base.



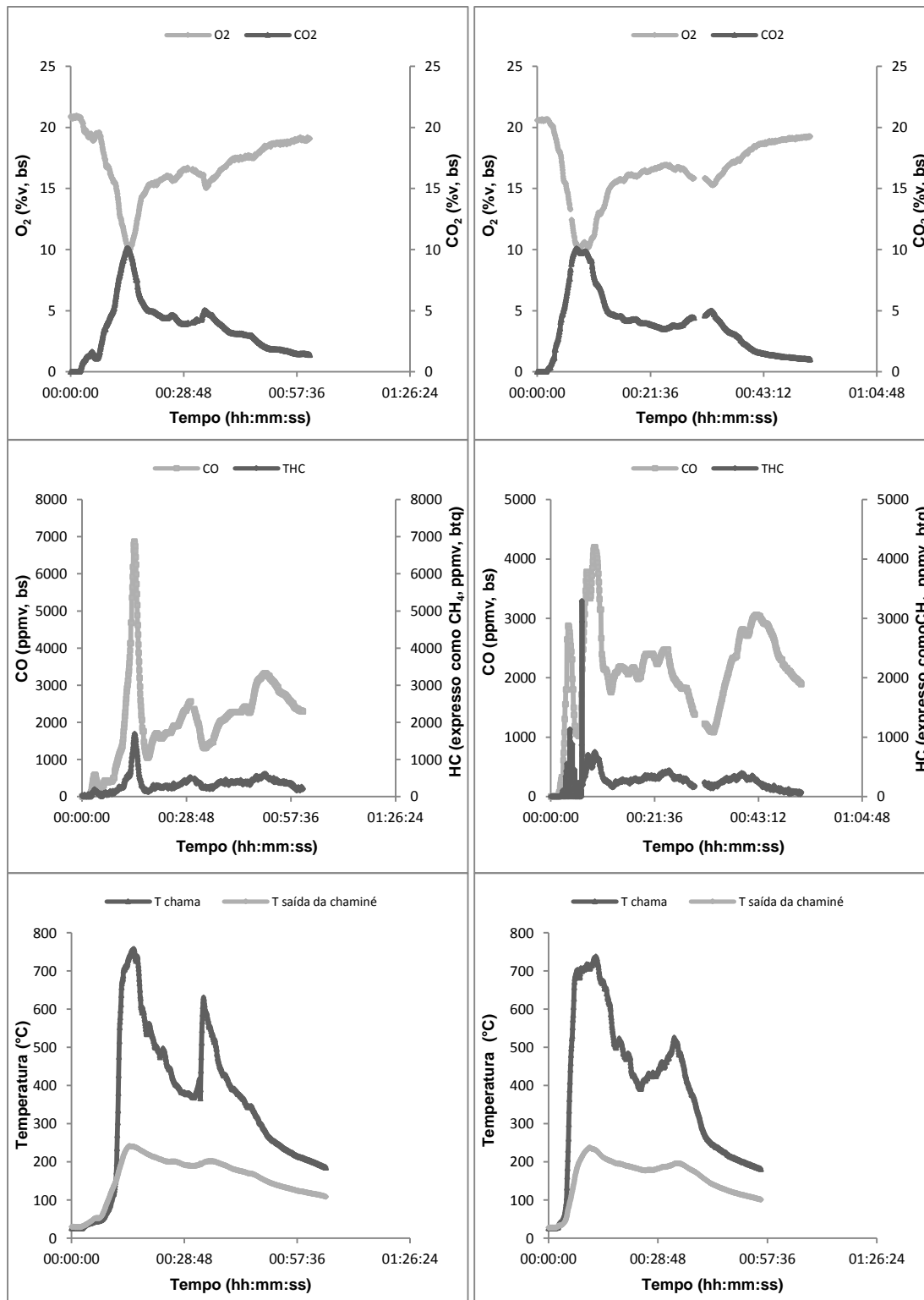


Figura AIII.6. Evolução das variáveis operacionais e das concentrações de O₂, CO, CO₂ e HCT, durante a combustão de um lote de madeira de faia e pinheiro utilizando a técnica de ignição pelo topo.

Anexo IV- Intervalos de tamanhos medidos com a PCASP e índice de refração

Tabela AIV.1. Intervalo de diâmetros e valor médio de cada um dos canais da sonda PCASP quando se efetua a calibração com esferas de látex e após estimar o índice de refração do aerossol gerado na combustão de faia em condições de operação com carga média.

CANAL PCASP	Esferas de látex			Estimado		
	IR = (1,58-0i)			IR = (1,62-0,16i)		
	INTERVALO (µm)		VALOR MÉDIO(µm)	INTERVALO (µm)		VALOR MÉDIO (µm)
1	0,10	0,12	0,11	0,07	0,09	0,08
2	0,12	0,14	0,13	0,09	0,11	0,10
3	0,14	0,16	0,15	0,11	0,12	0,11
4	0,16	0,18	0,17	0,12	0,14	0,13
5	0,18	0,20	0,19	0,14	0,16	0,15
6	0,20	0,23	0,22	0,16	0,18	0,17
7	0,23	0,26	0,25	0,18	0,20	0,19
8	0,26	0,30	0,28	0,20	0,23	0,21
9	0,30	0,35	0,33	0,23	0,27	0,25
10	0,35	0,40	0,38	0,27	0,29	0,28
11	0,40	0,45	0,43	0,29	0,33	0,31
12	0,45	0,50	0,48	0,33	0,46	0,39
13	0,50	0,60	0,55	0,46	0,78	0,60
14	0,60	0,70	0,65	0,78	1,67	1,14
15	0,70	0,80	0,75	1,67	1,98	1,82
16	0,80	0,90	0,85	1,98	2,24	2,11
17	0,90	1,00	0,95	2,24	2,50	2,37
18	1,00	1,20	1,10	2,50	2,75	2,62
19	1,20	1,40	1,30	2,75	3,01	2,88
20	1,40	1,60	1,50	3,01	3,26	3,13
21	1,60	1,80	1,70	3,26	3,53	3,39
22	1,80	2,00	1,90	3,53	3,87	3,70
23	2,00	2,30	2,15	3,87	4,45	4,15
24	2,30	2,60	2,45	4,45	5,15	4,79
25	2,60	3,00	2,80	5,15	5,75	5,44
26	3,00	3,50	3,25	5,75	6,39	6,06
27	3,50	4,00	3,75	6,39	7,47	6,91
28	4,00	5,00	4,50	7,47	9,28	8,33
29	5,00	6,50	5,75	9,28	11,80	10,46
30	6,50	8,00	7,25	11,80	14,31	12,99
31	8,00	10,00	9,00	14,31	17,43	15,79

Tabela AIV.2. Intervalo de diâmetros e valor médio de cada um dos canais da sonda PCASP quando se efetua a calibração com esferas de látex e após estimar o índice de refração do aerossol gerado na combustão de pinheiro em condições de operação com carga média.

CANAL PCASP	Esferas de látex		Estimado			
	IR = (1,58-0i)		IR = (1,61-0,15i)			
	INTERVALO (µm)		VALOR MÉDIO (µm)	INTERVALO (µm)		VALOR MÉDIO (µm)
1	0,10	0,12	0,11	0,08	0,09	0,08
2	0,12	0,14	0,13	0,09	0,11	0,10
3	0,14	0,16	0,15	0,11	0,13	0,12
4	0,16	0,18	0,17	0,13	0,14	0,13
5	0,18	0,20	0,19	0,14	0,16	0,15
6	0,20	0,23	0,22	0,16	0,18	0,17
7	0,23	0,26	0,25	0,18	0,21	0,19
8	0,26	0,30	0,28	0,21	0,23	0,22
9	0,30	0,35	0,33	0,23	0,27	0,25
10	0,35	0,40	0,38	0,27	0,29	0,28
11	0,40	0,45	0,43	0,29	0,35	0,32
12	0,45	0,50	0,48	0,35	0,47	0,41
13	0,50	0,60	0,55	0,47	0,77	0,60
14	0,60	0,70	0,65	0,77	1,72	1,15
15	0,70	0,80	0,75	1,72	2,05	1,88
16	0,80	0,90	0,85	2,05	2,31	2,18
17	0,90	1,00	0,95	2,31	2,58	2,44
18	1,00	1,20	1,10	2,58	2,84	2,71
19	1,20	1,40	1,30	2,84	3,10	2,97
20	1,40	1,60	1,50	3,10	3,36	3,23
21	1,60	1,80	1,70	3,36	3,65	3,50
22	1,80	2,00	1,90	3,65	4,00	3,82
23	2,00	2,30	2,15	4,00	4,59	4,28
24	2,30	2,60	2,45	4,59	5,31	4,94
25	2,60	3,00	2,80	5,31	5,93	5,61
26	3,00	3,50	3,25	5,93	6,59	6,25
27	3,50	4,00	3,75	6,59	7,70	7,12
28	4,00	5,00	4,50	7,70	9,57	8,58
29	5,00	6,50	5,75	9,57	12,16	10,79
30	6,50	8,00	7,25	12,16	14,75	13,39
31	8,00	10,00	9,00	14,75	17,96	16,28

Anexo V- Curvas de evolução cumulativa dos diâmetros das partículas

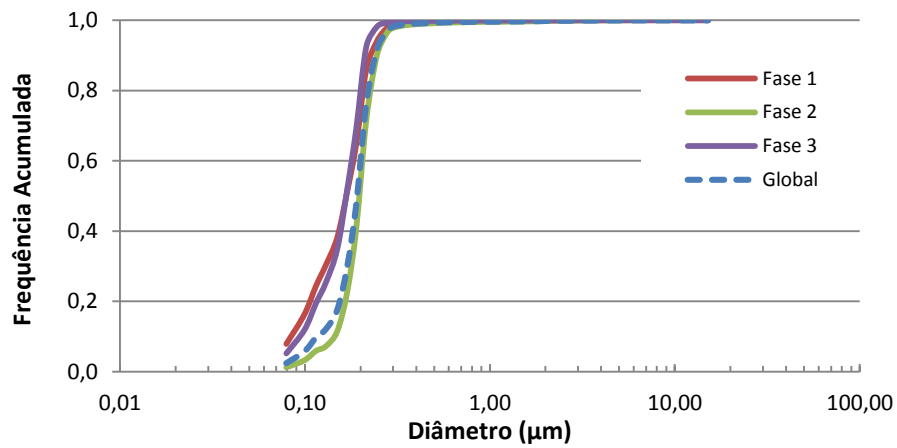


Figura AV.1. Curva de distribuição cumulativa por tamanho do número de partículas para a combustão de pinheiro em condições de carga reduzida.

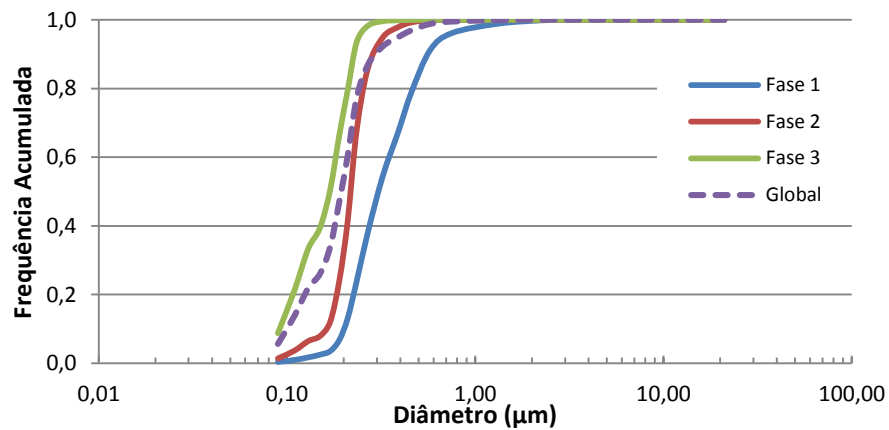


Figura AV.2. Curva de distribuição cumulativa por tamanho do número de partículas para a combustão de pinheiro em condições de carga elevada SC.

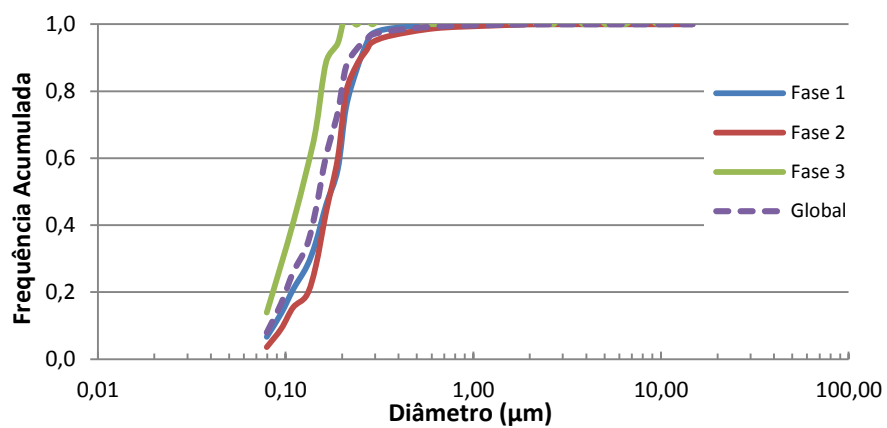


Figura AV.3. Curva de de distribuição cumulativa por tamanho do número de partículas para a combustão de pinheiro utilizando a técnica de ignição pela base.

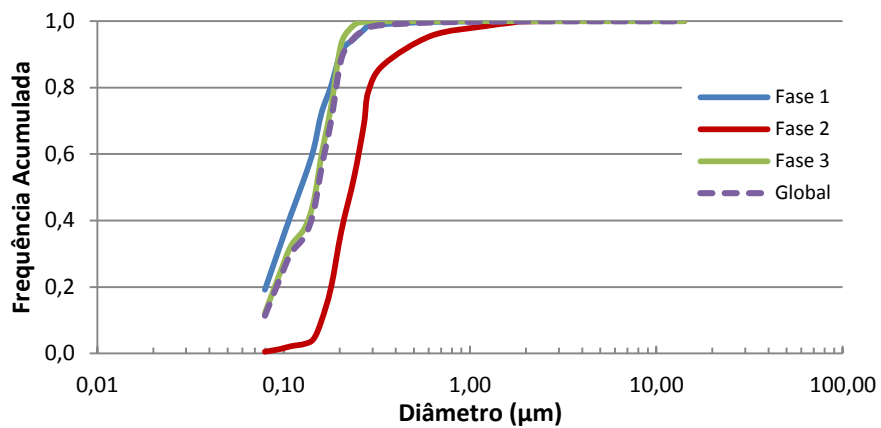


Figura AV.4. Curva de distribuição cumulativa por tamanho do número de partículas para a combustão de pinheiro utilizando a técnica de ignição pelo topo.