



**Márcio Alexandre Emissões de compostos carbonosos pela
Correia Duarte queima doméstica de biomassa**



**Márcio Alexandre
Correia Duarte** **Emissões de compostos carbonosos pela
queima doméstica de biomassa**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e co-orientação da Doutora Margarita Evtuguina, Investigadora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à memória do meu pai.

o júri

presidente

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho

Professor auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

vogais

Professor Doutor Manuel Joaquim Sabença Feliciano

Instituto Politécnico de Bragança

Professora Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes

Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Doutora Margarita Evtyuguina

Investigadora auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço à Professora Doutora Teresa Nunes pela ajuda, disponibilidade e amizade demonstradas durante a duração deste trabalho, bem como todo o seu auxílio na aprendizagem e consolidação de conhecimentos.

Agradeço à Doutora Margarita Evtyuguina a sua disponibilidade ajuda e passagem de conhecimentos.

Ao Professor Doutor Luís Tarelho pela ajuda na realização dos trabalhos práticos.

À Ana Calvo pela ajuda na realização do trabalho, mas também pelo apoio e amizade sempre demonstrado.

Um agradecimento muito especial à Élia pelo encorajamento, compreensão e acima de tudo carinho dado ao longo destes anos.

À Ana Vicente e à Elisabete pela amizade.

A todos os meus amigos principalmente ao Thiago Capitani, Fábio Santos e Daniel Teixeira pela amizade e companheirismo sempre presente.

À Nélia, à Natália e à Carla pelos bons momentos passados em casa, assim como ao pessoal do Bloco 13 pela amizade e carinho demonstrados.

À minha família, mãe e irmã, pela ajuda, apoio e carinho demonstrados.

Uma palavra de agradecimento a todos aqueles que de uma forma ou de outra partilharam comigo esta experiência, a todos o meu muito obrigado.

Este trabalho foi realizado ao abrigo do projeto “Contribution of biomass combustion to air pollutant emissions” (BIOEMI), PTDC/AMB/65706/2006.

palavras chave Biomassa, Combustão Doméstica, Fatores de Emissão, PM₁₀, Carbono Orgânico, Carbono Elementar, COV

resumo Foram realizados um conjunto de ensaios de queima de combustíveis sólidos (madeira) de três espécies típicas portuguesas pinheiro, eucalipto e sobreiro. Estes ensaios de queima foram realizados em dois equipamentos típicos em Portugal, um fogão com recuperador e uma lareira. Com isso pretendeu-se obter perfis de emissão de gases e PM₁₀ de forma a contribuir para uma melhor caracterização da contribuição das emissões provenientes da queima de biomassa em Portugal. Além disso, foram ainda determinados fatores de emissão (EF) de CO, HCT, PM₁₀, OC, EC e COV.

De entre os gases analisados foi na lareira que foram registados os FE mais elevados. Foram determinados FE para o CO que variam entre 38 ($\text{g.kg}^{-1}_{\text{biom, bs}}$) na queima de pinheiro no recuperador, até valores máximos de 87 ($\text{g.kg}^{-1}_{\text{biom, bs}}$) na queima de sobreiro na lareira. Os HCT apresentam os FE mais elevados na queima de sobreiro também na lareira, 25 ($\text{g.kg}^{-1}_{\text{biom, bs}}$), enquanto na queima de pinheiro no recuperador foi onde se verificaram os FE mais baixos, 4 ($\text{g.kg}^{-1}_{\text{biom, bs}}$).

Os perfis de emissão de PM₁₀, OC e EC determinados variam substancialmente ao longo de cada ciclo de queima. Sendo que é nos instantes iniciais que se verificam as emissões mais elevadas possivelmente devido as baixas temperaturas e turbulência insuficiente para promover uma mistura homogénea.

A matéria orgânica presente nas partículas, assim como os rácios de OC/EC apresentam grande variação ao longo da queima, sendo que é na queima de eucalipto no recuperador que se verifica a maior variação de matéria orgânica nas partículas com valores entre 0,32 – 1,00. Além disso é também na queima de eucalipto, mas na lareira, que se verifica a maior variabilidade dos rácios de OC/EC, valores compreendidos entre 2,74 – 124.

A queima de eucalipto e de sobreiro no recuperador apresentam os FE de PM₁₀ e OC mais elevados. Foram determinados FE de PM₁₀ 4,42±1,89, 7,75±3,30 e 6,96±2,12 ($\text{g.kg}^{-1}_{\text{biom, bs}}$) para o pinheiro, eucalipto e sobreiro respetivamente. Na lareira obtiveram-se FE de 20,01±9,28, 23,17±2,72 e 17,47±1,58 ($\text{g.kg}^{-1}_{\text{biom, bs}}$) para o pinheiro, eucalipto e sobreiro. O OC representa mais de 44% da matéria particulada emitida no recuperador, com FE de 1,93±0,78, 4,05±2,08 e 3,68±1,38 ($\text{g.kg}^{-1}_{\text{biom, bs}}$) para o pinheiro, eucalipto e sobreiro respetivamente. Na lareira o OC representa mais de 59% do material particulado, com FE de 12,49±5,96, 13,30±1,56 e 10,57±1,09 ($\text{g.kg}^{-1}_{\text{biom, bs}}$) no pinheiro, eucalipto e sobreiro respetivamente.

Em relação à emissão de EC, as queimas de pinheiro na lareira apresentaram os valores mais elevados, com um FE médio de 1,55±0,74 $\text{g.kg}^{-1}_{\text{biom, bs}}$. O EC nas PM emitidas ocorre em percentagens inferiores a 34 %.

Na queima dos vários combustíveis na lareira também foi onde se verificam os FE de COV mais elevados. Os compostos com número de carbono até 10 são os mais abundantes, onde se destacam o benzeno e tolueno.

keywords

Biomass Combustion, Emission Factors, PM₁₀, Organic Carbon, Elemental Carbon, VOC

abstract

A set of tests of burning solid fuels (wood) was performed on three typical Portuguese species, pine, eucalyptus and cork oak. These tests were performed on two burning equipment typical in Portugal, a woodstove and a fireplace. With the aim of obtain profiles of gas emissions and PM₁₀ in order to contribute to a better characterization of the contribution of emissions from biomass burning in Portugal. Also have been determined FE CO, THC, PM₁₀, OC, EC, and VOCs.

Among the analyzed gas the higher EF were obtained on the fireplace. EF determined for CO ranging from 38 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{biomass, db}}$) in the burning of pine in the fireplace, until maximum values of 87 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{biomass, db}}$) in the burning of oak in the fireplace. THC had the highest EF in fireplace also in oak, 25 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{biomass, db}}$), while the burning of pine wood in the fireplace has lower FE, 4 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{biomass, db}}$).

The profiles of emission of PM₁₀, OC and EC determined vary substantially along each firing cycle. Higher emissions are obtained in the first period of each burning cycle.

The organic matter present in the particles, as well as the ratios of OC / EC varies greatly over the burning. The burning of eucalyptus in the fireplace presents the greatest variation of organic matter particles with values between 0.32 – 1.00. In addition it is also burning the eucalyptus but in the fireplace, where is the greater variability of the ratios of OC / EC values between 2.74 to 124.

The burning of eucalyptus and oak in the fireplace have the higher EF for PM₁₀ and OC. were determined EF for PM₁₀ of 4.42 ± 1.89 , 7.75 ± 3.30 and 6.96 ± 2.12 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{biomass, db}}$) for pine, eucalyptus and oak respectively. In the fireplace were obtained FE from 20.01 ± 9.28 , 23.17 ± 2.72 and 17.47 ± 1.58 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{biomass, db}}$) for pine, eucalyptus and cork oak. The OC is over 44% of particulate matter emitted in the fireplace, with an EF of 1.93 ± 0.78 , 4.05 ± 2.08 and 3.68 ± 1.38 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{biomass, db}}$) for pine, eucalyptus and oak respectively. In the fireplace OC represents more than 59% of particulate matter with an EF of 12.49 ± 5.96 , 13.30 ± 1.56 and 10.57 ± 1.09 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{biomass, db}}$) in pine, eucalyptus and oak respectively.

Regarding of EC emissions, the burning of pine in the fireplace had the highest values, with an average EF of 1.55 ± 0.74 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{biomass, db}}$). The EC issued on PM occurs in percentages below 34%.

Combustion in the fireplace also presented the highest VOC EF. Being that it was the number of carbon compounds with up to 10 who had the highest EF.

Índice

1.	Introdução.....	1
1.1	Motivação do trabalho.....	1
1.2	Impactes associados à queima de biomassa.....	3
1.3	Objetivo da dissertação.....	4
2.	Biomassa florestal.....	7
2.1	Recurso renovável.....	7
2.2	A biomassa e a sua utilização como combustível.....	8
2.3	Fatores de emissão de queima de biomassa.....	11
2.4	A biomassa arbórea em Portugal.....	13
3.	Procedimento experimental.....	17
3.1	Características do combustível.....	18
3.2	Recuperador de calor.....	19
3.3	Lareira.....	20
3.4	Sistema de Amostragem.....	21
3.4.1	Descrição e monitorização do sistema de amostragem.....	25
3.4.2	Amostragem de partículas.....	27
3.4.3	Amostragem de COV.....	28
3.5	Metodologia analítica.....	29
3.5.1	Carbono orgânico e carbono elementar.....	30
3.5.2	Amostragem e análise de COV.....	34
4.	Apresentação e discussão de resultados.....	37
4.1	Perfil de emissão dos gases e consumo de combustível.....	37
4.1.1	Queima de pinheiro.....	37
4.1.2	Queima de Eucalipto.....	41
4.1.3	Queima de Sobreiro.....	44
4.2	Fatores de emissão.....	46
4.2.1	Gases.....	46
4.2.2	PM ₁₀ , OC e EC.....	48
4.2.2.1	Queima de pinheiro.....	48
4.2.2.2	Queima de Eucalipto.....	50
4.2.2.3	Queima de Sobreiro.....	52
4.2.2.4	Síntese dos fatores de emissão de PM ₁₀ , OC e EC.....	54
4.2.2.5	Comparação com outros estudos.....	55
4.2.3	COVs.....	57
5.	Conclusão.....	61
6.	Propostas de trabalho futuro.....	63

7. Referências bibliográficas.....	64
8. Anexos.....	71

Índice de Figuras

Figura 1 - Exemplos de equipamentos de combustão.....	10
Figura 2 - Uso do solo em Portugal.....	13
Figura 3 – Consumo de energia no setor residencial.....	14
Figura 4 – Fatores de emissão para o setor residencial.....	15
Figura 5 - Equipamentos de combustão.....	17
Figura 6 - Recuperador de calor em operação.....	20
Figura 7 - Lareira em operação.....	21
Figura 8 - Analisadores de gás e sistema de aquisição de dados.....	22
Figura 9 - Exemplo de polinómio de 6º grau de ajuste aos dados experimentais.....	24
Figura 10 - Sonda de amostragem de gases.....	27
Figura 11 - Sistema de amostragem de COV.....	29
Figura 12 - Analisador termo-ótico.....	30
Figura 13 - Esquema do analisador termo-ótico.....	31
Figura 14 - Termogramas representativos dos protocolos de temperatura.....	32
Figura 15 - Representação do interior do forno de quartzo.....	33
Figura 16 - Sistema cromatográfico de análise de COV.....	34
Figura 17 - Variação dos parâmetros medidos em contínuo num ciclo de queima de pinheiro no recuperador e na lareira: consumo de biomassa, temperatura e concentração de gases.....	40
Figura 18 - Variação dos parâmetros medidos em contínuo num ciclo de queima de eucalipto no recuperador e na lareira: consumo de biomassa, temperatura e concentração de gases.....	43
Figura 19 - Variação dos parâmetros medidos em contínuo num ciclo de queima de sobreiro no recuperador e na lareira: consumo de biomassa, temperatura e concentração de gases.....	45
Figura 20 - Fatores de emissão de a) CO e b) HCT no recuperador e na lareira.....	46
Figura 21 - Fatores de emissão de PM, OC e EC ao longo de cada ensaio de queima de pinheiro no fogão (recuperador) e na lareira.....	49
Figura 22 - Fatores de emissão de PM, OC e EC ao longo de cada ensaio de queima de eucalipto no fogão (recuperador) e na lareira.....	51
Figura 23 - Fatores de emissão de PM, OC e EC ao longo de cada ensaio de queima de sobreiro no fogão (recuperador) e na lareira.....	53
Figura 24 - Fatores de emissão de COV.....	59
Figura 25 - Representação esquemática da instalação experimental.....	72
Figura 26 - Representação esquemática da instalação experimental.....	73
Figura 27 - Correlação entre as concentrações dos padrões e as concentrações medidas no analisador.....	74
Figura 28 - Correlação entre os caudais do MCM e do medidor de bolha de sabão.....	75
Figura 29 - Esquema de amostragem de VOC no saco de teflon.....	76

Figura 30 - Amostragem de COV no tubo de adsorção	76
Figura 31 - Esquema de tubo de adsorção	77

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Comparação de fatores de emissão de OC e EC provenientes da combustão de biomassa determinados em laboratório.....	11
Tabela 2 - Fatores de emissão do <i>Emission Inventory Guidebook</i>	12
Tabela 3 - Análises imediata e elementar aos combustíveis utilizados.	18
Tabela 4 - Programa de temperaturas do cromatógrafo.....	35
Tabela 5 - Fatores de emissão médios globais e desvio padrão dos gases CO, e HCT para as três espécies florestais queimadas na lareira e no recuperador de calor.....	47
Tabela 6 - Síntese dos fatores de emissão médios globais e respetivo desvio padrão por espécie e tipo de equipamento. Apresentam-se ainda os rácios mínimos e máximos, matéria orgânica/PM ₁₀ e OC/EC associados aos casos anteriores.....	54
Tabela 7 - Síntese dos fatores de emissão médios globais (g.kg-1 combustível, bs) e respetivo desvio padrão por espécie e tipo de equipamento.	55
Tabela 8 – Conteúdo carbonoso no efluente da queima de madeira	56
Tabela 9 - Conteúdo carbonoso no efluente da queima de madeira em fogão eco certificado	57
Tabela 12 - Fatores de emissão de COV	60
Tabela 10 - Relação entre as concentrações dos padrões e o analisador de CO ₂	74
Tabela 11 - Relação entre o caudal do MCM e do Medidor de bolha de sabão.....	75

Lista de abreviaturas

COV	Compostos orgânicos voláteis
EC	<i>Elemental Carbon</i>
HAP	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
HCT	Hidrocarbonetos Totais
M. Org.	Matéria Orgânica
OC	<i>Organic Carbon</i>
OH	Hidróxidos
PM ₁₀	Partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 micrómetros
PM _{2,5}	Partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 micrómetros
TC	<i>Total carbon</i>
ppm	Partes por milhão

Símbolos Químicos

C	Carbono
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
Cr	Crómio
CuO	Oxido cúprico
H	Hidrogénio
He	Hélio
N	Azoto
N ₂	Azoto
Ni	Níquel
NO _x	Óxidos de Azoto

O	Oxigénio
O ₂	Oxigénio
O ₃	Ozono
S	Enxofre

Siglas Utilizadas

IFN	Inventário Florestal Nacional
INERPA	Inventário Nacional de Emissões de Poluentes Atmosféricos
GEE	Gases com Efeito de Estufa
UE	União Europeia

Índices Utilizados

bs	Base seca	
btq	Base tal e qual	
Cc	Concentração do composto i	mg.l ⁻¹
e	Efluente	
j	CO ou HCT	
k	PM ₁₀ , OC ou EC	

Nomenclatura

c	Distancia entre o ponto de amostragem e saída da chaminé	[m]
C_{CO_2}	Concentração de dióxido de carbono	[%v]
$C_{j,e}$	Concentração do gás j no efluente	[ppmv]
D	Diâmetro	[m]
fd	Fator de diluição	
FE	Fatores de emissão	$[g.kg^{-1}_{biom,btq}]$
FE	Fatores de emissão	$[g.kg^{-1}_{biom,bs}]$
FE	Fatores de emissão	$[g.GJ^{-1}]$
l	Distancia entre o ponto de amostragem e saída da câmara de combustão	[m]
m	Massa consumida	[kg]
m_{btq}	Massa de biomassa consumida em cada intervalo de amostragem	[kg]
M_{CO_2}	Massa molar de dióxido de carbono	$[kg.kmol^{-1}]$
M_{cons}	Massa total consumida	[kg]
M_j	Massa molar do gás j	$[kg.kmol^{-1}]$
m_k	Massa da componente k	[mg]
P_{ref}	Pressão de referencia	[Pa]
Q	Caudal	$[m^3.s^{-1}]$
R	Constante dos gases perfeitos (8,314 J.kmol ⁻¹ .K ⁻¹)	$[J.kmol^{-1}.K^{-1}]$
T_{ref}	Temperatura de referência (273 K)	[K]
σ	Desvio padrão	

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo será feita a introdução ao tema, onde será apresentada a motivação para a realização do trabalho de investigação documentado na presente tese. Serão também abordados os impactos associados à queima de biomassa e por fim os objetivos do trabalho realizado.

1.1 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

A procura de energia tem aumentado significativamente nos últimos anos, a fim de satisfazer as necessidades crescentes da sociedade mundial. Este facto leva a uma maior procura e conseqüente aumento de consumo de combustíveis fósseis, o que acarreta um aumento da emissão de Gases com Efeito de Estufa (GEE). Para evitar ou mitigar estes efeitos, tem-se procurado formas de energia alternativas que sejam renováveis e ao mesmo tempo economicamente viáveis.

As importações energéticas na União Europeia (UE) têm vindo a crescer, o que ameaça a segurança de abastecimento e ao mesmo tempo sustenta uma subida dos preços. Para contrariar este efeito a UE alterou a sua política energética, pelo que, neste momento, a prioridade são as fontes renováveis de energia (CE, 2008). A diretiva 2001/77/EC de 27 de Novembro de 2001, veio estabelecer um conjunto de medidas a fim de se alterar o paradigma energético europeu. Esta alteração, além de permitir uma redução da dependência externa do ponto de vista energético, permite também a criação de emprego a nível local, contribuindo para uma maior inclusão social e, ainda, acelerar as metas de Quioto (CE, 2008).

Tendo em consideração os factos supracitados, a utilização de energias renováveis tem interesse quer do ponto de vista económico quer do ponto de vista ambiental. Neste contexto, a biomassa florestal é apontada como um recurso a ter em conta como fonte de energia e a sua utilização deve ser incentivada, permitindo a criação e desenvolvimento de empresas locais, com conseqüente aumento da oferta de emprego e dinamização das atividades económicas da área de influência. Quando utilizada de forma sustentável, não coloca o ambiente em que se encontra sob pressão e pode ainda funcionar como forma de prevenir a destruição da floresta pelos incêndios, dado que o mato é limpo com regularidade (Silva, 2009).

Ao longo da história do Homem, a biomassa florestal tem representado a sua principal fonte de energia calorífica, sendo fortemente utilizada em países em desenvolvimento e zonas rurais onde, muitas vezes, é a única forma de energia economicamente viável. Ao contrário do petróleo é um recurso orgânico renovável (Demirbas, 2004), e é um combustível oxigenado muito atrativo (Agblevor, 1995), pois encontra-se disperso pela natureza e a sua utilização equilibrada não contribui para o aumento das emissões de CO₂. Contudo, este recurso apesar das vantagens que lhe são atribuídas, também tem impactes ambientais.

Os impactes ambientais associados à utilização da biomassa como combustível podem fazer-se sentir em três níveis diferentes. A nível local com a degradação da qualidade do ar interior e exterior, a nível regional pela diminuição da qualidade do ar mas também pela redução da visibilidade e a nível global, pelo seu contributo para a emissão de GEE, onde assumem particular importância o metano e a emissão de aerossóis carbonosos pelos seus efeitos diretos e indiretos sobre o clima. O maior ou menor impacto ambiental é condicionado pelo tipo de combustível e instalação de queima.

A combustão de madeira é considerada uma fonte importante de emissão de poluentes, com forte impacto no ambiente e acima de tudo na saúde pública. Nos últimos anos têm-se dado especial atenção à emissão por queima de biomassa, fogos florestais e queima de resíduos florestais (Reid *et al.*, 2005 a, b; Yokelson *et al.*, 2010; Alves *et al.*, 2011a,b). No entanto uma fração significativa da queima de biomassa ocorre em lareiras domésticas, que mesmo sendo instalações de pequena escala são utilizadas em números consideráveis, tendo um contributo potencial considerável na emissão de poluentes (Zhang *et al.*, 2000). Estudos recentes indicam que a combustão residencial é responsável por 70% da matéria particulada orgânica, nas regiões rurais da Europa durante o inverno (Puxbaum *et al.*, 2007).

Comparando o panorama em Portugal com outros países, o uso de biomassa para aquecimento residencial é uma prática comum, onde se estima que o consumo de madeira ascenda a cerca de 1 950 000 ton ano⁻¹ em equipamentos domésticos (Gonçalves *et al.*, 2011). Como não existem dados detalhados dos fatores de emissão da queima de biomassa para as regiões do Mediterrâneo, são utilizados fatores de emissão (g poluente/kg biomassa queimada) de biocombustíveis Americanos, Alpinos e Escandinavos (Fine *et al.*, 2004, Johansson *et al.*, 2004, Schmidl *et al.*, 2008,), pouco comuns no sul da Europa.

As características da própria instalação, as condições de operação, as condições da combustão, assim como o tipo de madeira queimada e as suas características são fatores que vão condicionar as emissões procedentes da queima de biomassa em instalações domésticas (McDonald *et al.*, 2000). Tendo como finalidade a redução de emissões, o uso de instalações ambientalmente eficientes e o estabelecimento de perfis de emissão para os combustíveis mais comuns na região Mediterrânica, é crucial conhecer as concentrações e propriedades da emissão de gases, bem como das partículas, associadas a diferentes combustíveis e diferentes equipamentos de queima típicos desta região. Desta forma torna-se possível usar dados mais específicos de cada local, associados ao tipo de combustível e equipamentos utilizados, a fim de se obterem dados mais precisos sobre a contribuição da queima de biomassa e dos seus impactos na qualidade do ar.

1.2 IMPACTES ASSOCIADOS À QUEIMA DE BIOMASSA

A queima de biomassa é um processo de obtenção de energia que atraiu a atenção da população mundial, devido à contribuição que tem para a emissão de partículas e GEE (Dennis *et al.*, 2002). Este contributo assume especial importância, pois a emissão proveniente deste processo tem forte impacto na saúde pública, contribuindo para o aumento das taxas de mortalidade e problemas, principalmente, do foro respiratório (Wardoyo, 2007).

Além dos impactes associados à saúde pública, existem também os impactes nos processos atmosféricos, como o balanço radiativo e a acidificação das nuvens, chuva e nevoeiros (Wardoyo, 2007). No balanço radiativo as alterações ocorrem de forma direta, através de alterações nas quantidades de radiação absorvida e refletida; de forma indireta, por atuação das partículas primárias e secundárias como núcleos de condensação de nuvens e alterando os processos microfísicos de formação das nuvens numa escala regional (Kaufman *et al.*, 1998; Martins *et al.*, 1998). A estes efeitos acrescem ainda as alterações ao albedo da neve e do gelo, consequência da deposição seca e húmida dos aerossóis carbonosos (McConnell, *et al.*, 2007; Ming *et al.*, 2009).

A combustão residencial de biomassa é amplamente utilizada durante o inverno para aquecimento, em diversos países. Como do ponto de vista da emissão de CO₂ apresenta um impacte neutro, é cada vez mais utilizada. Contudo, é uma fonte importante na emissão de partículas finas (PM_{2,5}: partículas de diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm)

e gases como a família dos compostos orgânicos voláteis (COV), monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), estes últimos podendo distribuir-se por ambas as fases, gasosa e particulada (MacDonald *et al.*, 2000; Hedberg *et al.*, 2002). Num elevado número de países a maior fonte de partículas finas provém do transporte transfronteiriço. No entanto a combustão residencial tem um contributo relativamente elevado na emissão de COV para a atmosfera desses locais (Glasius *et al.* 2006; Tissari *et al.* 2007). Os COV emitidos em conjugação com a radiação solar levam à formação de ozono (O₃) e outros foto-oxidantes como o cloreto de metil e o brometo de metil, que dado a seu longo tempo de vida podem atingir a estratosfera destruindo o O₃ estratosférico (Koppmann *et al.*, 2005).

A emissão de COV é também responsável pela formação de ácidos orgânicos, que contribuem para a acidificação baixando o pH da água da chuva (Andreae *et al.*, 1988; Jacob e Wofsy, 1988).

1.3 OBJETIVO DA DISSERTAÇÃO

O trabalho desenvolvido no âmbito da dissertação teve como objetivo a caracterização das emissões gasosa e particulada, principalmente a parte carbonosa, provenientes da queima de material lenhoso em instalações domésticas destinadas à produção de energia calorífica.

O trabalho desenvolvido no âmbito da dissertação está integrado num projeto mais alargado (PTDC/AMB/65706/2006 (BIOEMI)) que tem como objetivo a caracterização, o mais amplo possível, das emissões gasosas e de particuladas provenientes da queima de material lenhoso, quer em instalações domésticas destinadas a produção de energia calorífica, quer em fogos florestais ou queimadas de resíduos orgânicos de jardim e agrícolas. Por conseguinte foi definido como objetivo geral do trabalho de dissertação apenas a análise e caracterização da componente carbonosa das emissões provenientes da queima doméstica para aquecimento, em especial da fração carbonosa de PM₁₀. O objetivo específico/último do trabalho é a quantificação dos diferentes fatores de emissão para os poluentes resultantes da fonte acima referida.

Para se cumprir com o objetivo proposto, foram efetuados vários ensaios de queima, em duas instalações distintas, onde se procedeu a avaliação as emissões de diferentes tipos de combustíveis lenhosos: pinheiro (*Pinus pinaster*, “softwood”), eucalipto (*Eucalyptus globulus*, “hardwood”) e sobreiro (*Quercus suber*, “hardwood”), bem como o processo

associado a cada instalação de queima. Esta avaliação foi efetuada através da caracterização da emissão de gases e amostragem de partículas, em termos de massa emitida e frações constituintes, com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 μm . As instalações de queimas utilizadas foram uma lareira e um fogão com recuperador de calor, sendo estas tidas como instalações “tipo” em Portugal.

O trabalho efetuado reveste-se de significativa importância, pois permitiu a obtenção de dados que melhor caracterizam as emissões da região da Europa do sul, uma vez que no decurso do trabalho foram utilizados combustíveis e equipamentos característicos da região. Além disso, são dados que podem ser incorporados nos modelos atmosféricos (emissão e dispersão) e permitem a obtenção de perfis mais próximos da realidade. A informação compilada com este estudo é também da maior importância para criar e desenvolver equipamentos mais eficientes e menos poluentes, e conceber políticas de qualidade do ar e saúde pública que permitam uma mitigação dos impactes associados à emissão por queima de biomassa.

2. BIOMASSA FLORESTAL

No capítulo que se segue far-se-á uma abordagem da biomassa enquanto recurso renovável. Serão considerados alguns aspetos da política energética europeia para a utilização da biomassa como combustível posteriormente, e posteriormente serão descritas as características principais da biomassa enquanto combustível. Por fim será feita uma descrição da situação atual em Portugal.

2.1 RECURSO RENOVÁVEL

Segundo a Diretiva 2001/77/EC de 27 de Setembro de 2001, a biomassa é a fração biodegradável de produtos e resíduos provenientes de atividade agrícola, silvicultura e indústrias conexas, integrando também os resíduos sólidos urbanos (fração biodegradável).

Durante o ciclo de vida das plantas, através da fotossíntese, estas incorporam cerca de 3,67 kg de CO₂ por cada quilograma de biomassa sintetizada, sendo que o carbono corresponde a 48%, aproximadamente, da sua composição (Silva, 2009). Este processo é conhecido como o ciclo do carbono e faz com que do ponto de vista da emissão líquida de CO₂ tenha um efeito nulo (Tarelho *et al.*, 2007).

Apesar dos recursos florestais serem utilizados na produção elétrica, é como fonte de aquecimento direto que o seu contributo é mais significativo (Illsley *et al.*, 2007), através da sua utilização em caldeiras, lareiras e fogões de aquecimento. Contudo a utilização de caldeiras e fogões de aquecimento eficientes é reduzida, o que torna a utilização da biomassa como forma de mitigar as emissões de GEE numa alternativa a ponderar para atingir este objetivo (CE, 2006).

Atualmente a utilização da biomassa como combustível representa apenas 4% das necessidades de energia da UE, pelo que é ainda um recurso pouco aproveitado e por conseguinte apresenta um potencial de crescimento elevado. Na maior parte dos países da UE, o mercado da silvicultura é de pequena expressão, sendo que os locais de desbaste de onde pode ser retirada a biomassa para a produção de energia são restritos. A agravar este facto, a maioria das explorações onde se encontra este tipo de combustível pertencem a privados o que torna a sua mobilização mais difícil (CE, 2005).

A biomassa é, por sua vez, um recurso com um custo associado relativamente baixo e que sofre pouca influência com as variações meteorológicas de curto prazo, podendo funcionar como motor de desenvolvimento de determinada área. Isto porque fomenta a criação de estruturas económicas e fontes de rendimento extra para os produtores (CE, 2005). Estas características colocam a biomassa num recurso com vantagens acrescidas em relação aos combustíveis convencionais.

O aumento da procura de fontes renováveis de energia, em detrimento dos combustíveis fósseis, tem fomentado o desenvolvimento de tecnologia dirigida para o uso de biomassa. Em função desse desenvolvimento, é possível reduzir os impactes gerados pela sua utilização da biomassa, bem como otimizar a eficiência dos processos de combustão.

2.2 A BIOMASSA E A SUA UTILIZAÇÃO COMO COMBUSTÍVEL

A biomassa é um tipo de combustível muito heterogéneo, pois nele se incluem uma grande variedade de produtos e subprodutos da floresta, assim como da agricultura e resíduos municipais e industriais (Johansson, Leckner et al. 2004). Após um processo de conversão, a biomassa pode ser utilizada como combustível para a produção de calor, eletricidade ou mesmo nos transportes, dependendo da tecnologia e do tipo de biomassa (Johansson *et al.* 2004; EEA, 2006).

Como qualquer combustível, a biomassa apresenta vantagens e desvantagens que advêm da forma de utilização. Entre as principais vantagens, tem-se que é um tipo de combustível com volatilidade e reatividade elevadas (Dermibas, 2004). Por outro lado, dado a sua heterogeneidade, torna-se difícil manter uma velocidade de queima constante e sem grandes oscilações na temperatura, bem como possui um poder calorífico por unidade de volume inferior aos combustíveis fósseis. Outro problema associado prende-se com a necessidade de serem indispensáveis grandes áreas de armazenamento. Contudo, é possível a minimização destes problemas através do tratamento prévio da biomassa (Staiss e Pereira, 2001).

A submissão da biomassa a um tratamento inicial torna vantajosa a sua utilização como combustível. Submeter a biomassa a processos de briquetagem ou densificação, permitem uniformizá-la e obter velocidades de combustão semelhantes às do carvão e, ainda, reduzir a emissão de partículas (Balatinecz, 1983). Em termos logísticos obtêm-se poupanças ao nível do transporte, armazenamento e ainda nos sistemas de alimentação

das caldeiras (Balatinez, 1983). Segundo Skytte *et al*, (2006) a transformação da biomassa florestal (resíduos de madeira) em *pellets* será o futuro em termos de comercialização deste combustível.

Aliada às técnicas físicas de tratamento da biomassa é ainda possível utilizar técnicas termoquímicas de transformação de biomassa. Estas distinguem-se pela quantidade de oxigénio que utilizam na conversão da biomassa.

A combustão é um processo químico, no qual o combustível reage com o comburente, normalmente o oxigénio presente no ar atmosférico, produzindo calor intenso e radiação (Arbex *et al.*, 2004). No caso da utilização da biomassa como combustível, o processo de combustão desenvolve-se em quatro fases: hidrólise, oxidação, desidratação e pirólise. A pirólise é utilizada para a produção de carvão vegetal ou combustíveis líquidos e ocorre a altas temperaturas na ausência de oxigénio.

Na combustão, a composição química da biomassa, condiciona todo o processo, dado que diferentes tipos de plantas desenvolvem diferentes tipos de estruturas ao longo do seu ciclo de vida (Simoneit 2002).

No entanto, além da combustão, a biomassa como combustível sólido pode ser sujeita a processos de gaseificação, liquefação ou carbonização. A gaseificação tem como objetivo, obter uma combustão completa do combustível. Para isso promove-se a combustão com quantidades limitadas de oxigénio, onde se obtém um gás que pode ser transformado em combustível líquido. Por outro lado, se neste processo se utilizar ar, o gás obtido pode ser utilizado para a produção de vapor de água ou energia elétrica (Staiss e Pereira, 2001). A liquefação divide-se em dois processos, a pirólise e a síntese do metanol. Neste último, o produto é obtido através do hidrogénio e do monóxido de carbono presente no gás de síntese (Staiss e Pereira, 2001).

O teor de humidade de um determinado combustível sólido, é um factor importante para a eficiência da combustão. Teores de humidade demasiado altos provocam um aumento da quantidade de inqueimados, dado que existe um desvio de energia para a vaporização da água (Core *et al*, 1982). Teores demasiado baixos de humidade fazem aumentar a velocidade da reação podendo levar a um défice de oxigénio durante o processo, provocando um aumento da emissão de fumos (Simoneit 2002). O teor de humidade ótimo para a mitigação das emissões de partículas deve situar-se entre os 20% e 30% (Core *et al*, 1982).

Além da qualidade e origem do combustível, as emissões provenientes da queima de biomassa são também influenciadas pelo tipo de equipamento e respectivas condições operatórias. A utilização de uma lareira (Figura 1, a)) apresenta uma emissão de partículas até cerca de 50 vezes superior a um queimador de *pellets* (Figura 1, b)) (Glacias, *et al.* 2006). Este tipo de poluentes assume particular importância durante períodos com pouca mistura vertical associados a condições meteorológicas estáveis, que diminuem a capacidade de dispersão e provocam um aumento significativo das concentrações de partículas à superfície (Glacias *et al.*, 2006).

A queima de biomassa também contribui para as emissões de COV. Muitos destes compostos são tóxicos e prejudicam a saúde humana e a qualidade do ar. Os COV juntamente com os óxidos de azoto (NO e NO₂), na presença de radiação, dão origem a uma série de reações em cadeia, responsáveis pela produção de ozono e partículas secundárias orgânicas e inorgânicas. Este conjunto de reações tem um efeito na capacidade de oxidação da troposfera (Koppman *et al.*, 2005).

A quantificação e impacto das emissões provenientes da queima de biomassa têm sido alvo de vários estudos na última década, atendendo ao crescente reconhecimento do contributo deste tipo de fonte de poluentes para a deterioração da qualidade do ar e efeitos a nível global.



Figura 1 - Exemplos de equipamentos de combustão; a) lareira comum; b) queimador de *pellets*.

A inovação associada ao desenvolvimento das tecnologias de produção energética cada vez mais sustentáveis é um factor de desenvolvimento económico e social. A tecnologia tem um papel preponderante a desempenhar para a quebra definitiva do elo entre o desenvolvimento económico e a degradação do ambiente, sendo uma forma de garantir energia de forma limpa, segura e a baixo custo.

2.3 FATORES DE EMISSÃO DE QUEIMA DE BIOMASSA

Na Figura 2 são apresentados FE de PM₁₀ de espécies típicas portuguesas usadas a para aquecimento doméstico.

Por sua vez, Tabela 1 são apresentados alguns fatores de emissão, presentes na literatura, para diferentes espécies de madeira. Ao longo do texto será utilizado o acrónimo em inglês para o carbono orgânico (*Organic Carbon* – OC) para evitar confusão com o monóxido de carbono (CO). Manter-se-á também o acrónimo em inglês para o carbono elementar (*Elemental Carbon* – EC).

Tabela 1 - Comparação de fatores de emissão de OC e EC provenientes da combustão de biomassa determinados em laboratório [Adaptado: linuma *et al.*, 2007].

Combustível	OC [mg.kg ⁻¹]	EC [mg.kg ⁻¹]	OC/EC	Referência
Pinheiro	5320	133	40	Schauer <i>et al.</i> , 2001
Eucalipto	4000	221	18	Schauer <i>et al.</i> , 2001
Angiospérmicas (lareira)	3487	395	8,8	McDonald <i>et al.</i> , 2000
Angiospérmicas (recuperador)	2861	312	9,2	McDonald <i>et al.</i> , 2000
Carvalho	3000	165	18	Schauer <i>et al.</i> , 2001

Como se pode observar pelos dados da bibliografia, os FE variam de espécie para espécie.

Os FE que têm sido determinados apresentam variações muito significativas, que vão desde algumas centenas de mg kg⁻¹ de combustível, até valores tão elevados como 60 g kg⁻¹ (base seca) (Kowalczyk *et al.*, 1981). Fine *et al.* (2004) obteve fatores de emissão de PM_{2,5} que variam entre 0,88-3,4, 1,2-2,2 e 3,3-6,8 g kg⁻¹ (base tal e qual - btq) de

biomassa queimada, num forno não-catalítico, forno catalítico e uma lareira, respetivamente.

Como a queima de biomassa apresenta variações significativas a nível das emissões de material particulado é importante conseguir obter dados que representem de forma mais próxima e objetiva possível as emissões deste tipo de combustível, a fim de se poder tomar medidas que possam mitigar não só os seus efeitos a nível de qualidade do ar, mas sobretudo a nível de saúde pública.

Na europa, de acordo com várias publicações que surgiram na fase final da última década, a queima doméstica de biomassa é uma das principais fontes de partículas para a atmosfera, principalmente no inverno (Gelencsér *et al.*, 2007; Krecl *et al.*, 2008; Puxbaum *et al.*, 2007). Contudo, é reconhecido que a investigação desta fonte comporta ainda uma grande incerteza (Tabela 2). Por exemplo, na versão mais recente do *Corinair Guidebook*, assume-se que os fatores de emissão de partículas apresentam incertezas que oscilam entre os 50% e os 150% dos valores por defeito (*default values*), não se distinguindo os diferentes tipos de biomassa. Da compilação de dados presente nesta obra também se constata uma grande disparidade de valores de equipamentos, o que revela a dificuldade na quantificação das emissões provenientes deste sector de atividade.

Tabela 2 - Fatores de emissão (g.GJ⁻¹) do *Emission Inventory Guidebook* (adaptado de *Emission Inventory Guidebook*, 2006)

	Lareira	Fogão	Fogão moderno	Fogão tradicional	Lareira	Aparelhos de queima	Lareira EPA	Fogão EPA
PM ₁₀	860	810	-	-	-	-	805	724
PM _{2,5}	850	810	-	-	-	-	-	-
CO	6000	6000	-	-	-	-	-	-
COVNM	1300	1200	-	-	-	-	-	-
PTS	-	-	81		41	42	875	787
HCT	-	-	200	1750	-	-	-	-

O conhecimento de FE credíveis e representativos dos vários sectores de atividade são hoje em dia uma ferramenta imprescindível na avaliação e gestão da qualidade do ar,

para proteção da saúde humana e ecossistemas, etc. É também reconhecido que a diminuição dos erros na inventariação das emissões de poluentes para a atmosfera passa pela caracterização das fontes de emissão à escala local e regional, refletindo a diversidade quer na biomassa utilizada como combustível, quer no tipo de instalações utilizadas.

A caracterização da composição química e física de PM emitida é uma mais valia na avaliação dos efeitos sobre o ambiente e saúde, assim como servir de “input” a modelos no receptor, permitindo resolver e quantificar fontes de poluentes não tratadas pelo vulgar processo dos modelos de inventário.

2.4 A BIOMASSA ARBÓREA EM PORTUGAL

Em Portugal cerca de 39% do território é ocupado por florestas, o que corresponde a uma área de cerca de 3.458.557 ha (Figura 3). Do total da área ocupada pela floresta, o pinheiro-bravo ocupa cerca de 27%, o eucalipto e o sobreiro cerca de 23% cada e a azinheira 13% (IFN, 2010). Estas quatro espécies no seu todo ocupam cerca de 86% do território florestal português.

A distribuição das espécies florestais é influenciada principalmente por dois fatores, o clima e o tipo de solo. Em Portugal continental existe uma maior concentração de florestas de pinheiro-bravo e eucalipto a norte do território, enquanto a sul as espécies dominantes são a azinheira e o sobreiro. Por sua vez na região de Lisboa e Vale do Tejo as espécies predominantes são o sobreiro e o eucalipto (Inventário Florestal 2010).

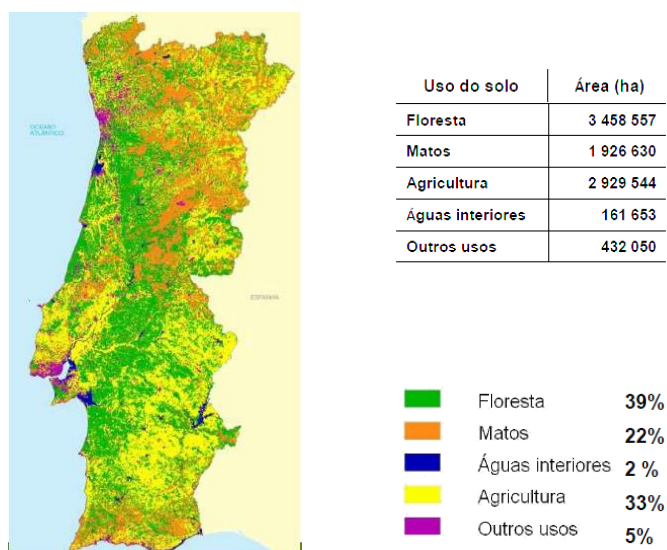


Figura 2 - Uso do solo em Portugal (Adaptado de 5º IFN).

Tendo em conta a diferente distribuição de espécies arbóreas pelo país, a sua exploração e utilização como combustível é diferente. Contudo, como a floresta ocupa uma vasta área do território (Figura 3), a utilização de biomassa como combustível pode ser aproveitada de forma eficiente, contribuindo por um lado para a redução de emissões de GEE e cumprir o protocolo de Quioto, e por outro funcionando como motor da economia local.

As estimativas apontam que em Portugal são utilizadas anualmente 1 950 000 toneladas de madeira em equipamentos domésticos de queima, sendo que em Espanha esse valor é superior. Assim, uma caracterização das emissões é essencial, pois as mesmas assumem uma grande importância quer a nível Ibérico quer a nível mundial (Gonçalves *et al.*, 2011).

Tendo em conta dados do inventário nacional de emissões de 2009 (INERPA), para este ano foi estimado um consumo de energia doméstica proveniente da madeira de cerca de 48 577 950 GJ (Figura 4). No mesmo inventário tem-se ainda fatores de emissão para o CO₂ e CH₄ de 109,6 kg.GJ⁻¹ e 0,3 kg.GJ⁻¹ respetivamente (Figura 5).

Fuel		NAPFUE	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Residual Oil	L	203	2 594	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Diesel/Gas Oil	L	204	90 426	82 408	120 300	380 121	666 824	599 849	1 438 140	573 862	332 719	380 658
Kerosene	L	206	365 327	194 406	147 838	89 780	88 601	50 087	30 795	25 188	28 661	22 385
Motor Gasoline	L	208	772	93	24 848	36 159	37 346	57	84	0	0	0
LPG	L	303	33 436 221	30 740 137	30 729 805	29 733 968	29 234 481	28 536 176	26 357 931	24 747 505	22 084 767	21 218 354
City Gas	L	308	1 212 913	156 763	0	0	0	0	0	0	0	0
Natural Gas	G	301	2 883 241	4 450 418	5 568 369	6 640 771	6 880 762	7 581 594	7 688 057	8 354 918	8 733 026	10 028 102
Wood	B	111	47 071 130	47 280 335	47 280 335	48 127 150	48 477 991	48 727 878	48 577 950	48 577 950	48 577 950	48 577 950
Charcoal	B	112	638 360	627 201	616 042	604 883	593 724	582 565	571 406	560 247	549 088	537 929
Biodiesel	B	223	0	0	0	0	0	0	1 568	2 793	1	14 959

Figura 3 – Consumo de energia no setor residencial: L- líquido; G - gasoso; B - Solido (adaptado de INERPA 2009).

Fuel		NAPFUE	LHV		CO ₂		CH ₄	N ₂ O
			MJ/kg	kg/GJ	Oxidation Factor	% C fossil	g/GJ	g/GJ
Residual Oil	L	203	40.17	77.4	0.990	100	5.1	0.14
Diesel/Gas Oil	L	204	43.31	74.1	0.990	100	5.0	1.55
Kerosene	L	206	43.72	71.9	0.990	100	5.0	1.55
Motor Gasoline	L	208	44.77	69.3	0.990	100	9.9	0.6
LPG	L	303	47.28	63.1	0.995	100	1.5	1.4
City Gas	L	308	15.69	60.0	0.995	100	1.5	1.4
Natural Gas	G	301	45.97	56.1	0.995	100	2.5	0
Wood	B	111	12.55	109.6	1.000	0	300	4.3
Charcoal	B	112	25.10	109.6	1.000	0	300	4.3
Biodiesel	B	223	37.00	73.8	1.000	0	5.0	1.55

Figura 4 – Fatores de emissão para o setor residencial (adaptado de INERPA 2009).

Tendo em conta os dados do inventário nacional de emissões e admitindo que o consumo de energia neste sector em 2010 foi igual ao de 2009, podemos estimar para este ano uma emissão $5,32 \times 10^6$ ton de CO₂ e de 14573,385 ton de CH₄.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram utilizados dois sistemas de combustão que tinham sido já anteriormente aplicados para a avaliação das emissões de $PM_{2,5}$, no âmbito do trabalho de um aluno de doutoramento. (Cátia Gonçalves). Os sistemas foram alvo de algumas modificações de modo a ultrapassar alguns problemas detetados nesta primeira fase de estudos. Os problemas a ultrapassar prendiam-se com a quantificação de biomassa consumida ao longo de cada ciclo de queima, assim como, maior flexibilidade na operação de caudais de diluição do efluente gasoso de modo a evitar constrangimentos no funcionamento de alguns analisadores de monitorização dos gases de combustão. Em relação ao estudo anterior, nestes ensaios procedeu-se à caracterização da composição química das emissões de COV.

Os sistemas de combustão utilizados durante a realização dos ensaios laboratoriais correspondem tipicamente aos que são utilizados a nível doméstico em Portugal, um recuperador de calor e uma lareira de tijolo refratário (Figura 6).

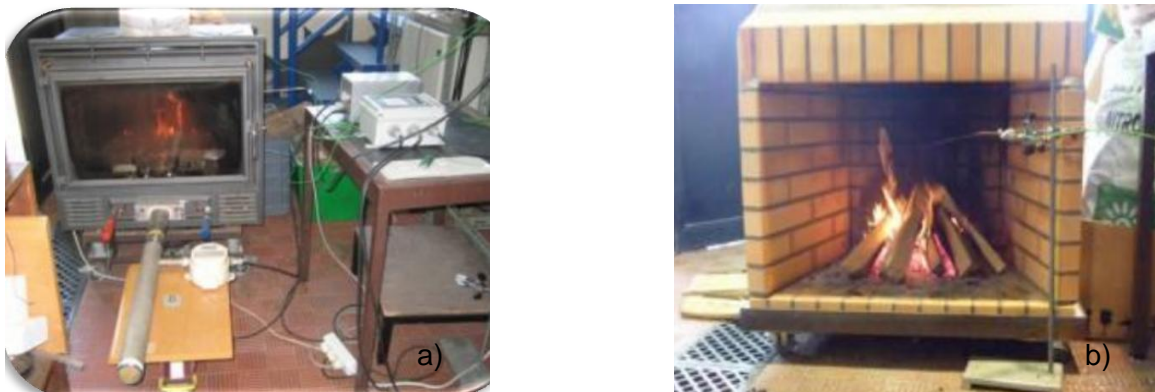


Figura 5 - Equipamentos de combustão; a) recuperador de calor, b) lareira

O recuperador de calor pode ser operado em condições controladas (caudal de ar), enquanto a lareira não. As suas características térmicas e a tiragem de ar são fortemente influenciadas pelas condições envolventes e atmosféricas (Tarelho *et al.*, 2010).

3.1 CARACTERÍSTICAS DO COMBUSTÍVEL

Para a realização dos trabalhos, foram utilizados como combustível, três espécies de árvores típicas em Portugal, o pinheiro (*Pinus pinaster*), o eucalipto (*Eucalyptus globulus*) e o sobreiro (*Quercus suber*). O pinheiro é denominado de *softwood*, o eucalipto e o sobreiro são denominados de *hardwood*. Esta diferença deve-se a alterações no anel aromático da lenhina de cada tipo de madeira. No caso de ser uma madeira do tipo *softwood* o anel aromático da lenhina é constituída por 4-hidroxi-3-metoxifenil com uma pequena quantidade de *p*-hidroxifenil. Nas madeiras do tipo *hardwood* o anel aromático é constituído por 3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil (Asmandi *et al.*, 2011).

Os troncos foram cortados em quatro partes, com um comprimento máximo entre 30 e 40 cm e peso de $0,5 \pm 0,2$ kg. Em cada ciclo de queima usou-se $1,8 \pm 0,2$ kg de biomassa e a sua duração cifrou-se entre os 45 – 60 minutos, dependendo da espécie lenhosa.

O ar atmosférico foi usado como fonte de oxigénio para a combustão e durante as experiências a temperatura e a pressão ambiente variaram entre os 20 °C e os 25°C e os 101 kPa e os 102 kPa, respetivamente.

A composição elementar de cada combustível é dada na Tabela 2, tendo sido seguidas as normas CEN/TS 14775 e CEN/TS 14774-3 para determinação do teor de cinzas e humidade, respetivamente. A análise elementar foi efetuada num laboratório externo (*Stable Isotopes and Instrumental Analysis Facility - SIAF*). Os elementos foram determinados por combustão de Dumas (adaptado), num analisador elementar *EuroEA* (*EuroVector*, Itália), sendo aferida contra os materiais de referência "*Sulphanilamide reference*" (*EuroVector*, Itália).

Tabela 3 - Análises imediata e elementar aos combustíveis utilizados.

		Pinheiro	Eucalipto	Sobreiro
Análise imediata (% massa, btq)	Humidade	9,65	9,98	8,22
	Cinza	0,46	0,25	2,14
Análise elementar (% massa, bs)	C	51,4	48,6	51,6
	H	6,20	6,20	6,03
	N	0,16	0,16	0,18
	S	*bdl	*bdl	*bdl
	O (por diferença)	41,78	44,79	40,04

*bdl – "below detection level", abaixo do limite de deteção.

Tendo em conta o que foi referido na secção 2.2, é de esperar que as emissões de partículas sejam elevadas, dado que a percentagem de humidade encontra-se muito abaixo do teor ideal para a atenuação das emissões deste poluente.

3.2 RECUPERADOR DE CALOR

A infraestrutura experimental é composta pelo recuperador de calor (Figura 7) e respetiva chaminé, túnel de diluição, ventilador, sistema de amostragem de partículas, sistema de amostragem e caracterização do fluxo de gases e ainda um sistema de controlo e aquisição de dados (Figura 25, Anexo I).

O recuperador foi fabricado em Portugal (modelo *Sahara, Solzaima*) e foi escolhido por ser do tipo normalmente utilizado no país. A sua alimentação é descontínua e feita por cargas de biomassa, sendo que o modelo em causa tem como principal objetivo a produção de ar quente. A câmara de combustão tem cerca de 0,093 m³ volume, a que corresponde uma altura de 0,44 m, um comprimento de 0,59 m e uma profundidade de 0,36 m.

Acoplado ao recuperador encontra-se a respetiva chaminé, com 0,20 m de diâmetro interno e 3,30 m de altura. A conduta de exaustão está isolada com uma espessa camada de fibra cerâmica (Cerablanket, 128 kg.m⁻³, 0,025 m, 0,23 W.m⁻¹.K⁻¹) imediatamente à saída do recuperador (1m de altura) por razões de segurança de operação.

A unidade de queima possui acoplada á grelha de suporte de biomassa, um sensor de massa que permite observar e registar a evolução do consumo de combustível no decurso do ciclo de queima. Além disso, é também possível monitorizar a admissão de ar à câmara de combustão através de uma pequena conduta ligada à entrada da câmara, onde se encontra um medidor de caudal mássico (Figura 7).

Uma descrição mais detalhada do sistema pode ser encontrada em Calvo *et al.*, 2011.



Figura 6 - Recuperador de calor em operação

3.3 LAREIRA

A utilização da lareira (Figura 8) tem como objetivo a comparação dos resultados obtidos neste equipamento com os dados obtidos no recuperador, em termos de emissão de gases e PM_{10} .

A lareira utilizada é de fabrico artesanal construída em tijolo refratário e apresenta um volume de $0,15 \text{ m}^3$. A respetiva chaminé tem $0,20 \text{ m}$ de diâmetro e $2,43 \text{ m}$ de altura. À semelhança do recuperador, a lareira foi igualmente montada sobre uma plataforma móvel, para facilitar o seu manuseamento, em tijolo refratário.

Na Figura 26 do Anexo II, encontra-se a representação esquemática da lareira. Excetuando a câmara de combustão, todo o sistema de controlo e amostragem é o mesmo que é utilizado aquando da utilização do recuperador.

Inicialmente a lareira não possuía um sistema que permitisse verificar o consumo de biomassa. Para contornar esta limitação procedeu-se à adaptação da grade do recuperador para se poder utilizar o mesmo sensor de massa (C, Figura 26 no Anexo II).

No caso da lareira e atendendo à sua configuração é difícil medir o fluxo de ar de combustão, dado que tecnicamente é impossível adaptar um medidor de fluxo antes de o ar entrar na câmara de combustão. Para ultrapassar este problema, são efetuadas medidas da velocidade de escoamento dos gases de combustão assim como da temperatura no interior da chaminé, com recurso a um tubo de Pitot e a um termopar (tipo K). Este processo é efetuado várias vezes ao longo de cada ensaio de queima (intervalos de tempo de cinco minutos entre cada medição), para que se possa estimar o caudal de ar de combustão (Figura 27, Anexo II).



Figura 7 - Lareira em operação

3.4 SISTEMA DE AMOSTRAGEM

O sistema de amostragem integra um conjunto de analisadores de gás (Figura 8, a)) cujo ponto de amostragem se situa na chaminé e permite a monitorização em contínuo dos gases de combustão (CO_2 , CO , O_2 e HCT). A chaminé tem cerca de 3,30 m de comprimento e 0,20 m de diâmetro, o ponto de amostragem de gases se situa a 2,80 m da saída da câmara de combustão e a 0,5 m do ponto de descarga para a conduta de diluição, respeitando as condições necessárias para assegurar um escoamento completamente desenvolvido e uma mistura de gases homogénea, distância a montante da última perturbação $>8D_{\text{interno}}$ e a jusante $>2D_{\text{interno}}$ (NP - 2167:2007 ed 2). A amostragem de partículas foi efetuada no túnel de diluição em condições isocinéticas, com recurso a um amostrador de baixo caudal (Figura 8, b)). Próximo do ponto de amostragem de partículas (~0,5 m) existe uma 2ª toma de ar, para amostragem de COV.



Figura 8 - Analisadores de gás e sistema de aquisição de dados (a)), amostrador de partículas (b)) e sistema de recolha de COV (c)).

O conjunto de analisadores acoplados às instalações de combustão permitiu a monitorização em contínuo dos gases CO, CO₂, O₂ e HCT, e em intermitentes de partículas PM₁₀. Complementarmente à monitorização de HCT foram colhidas amostras de gás em sacos de TEDLAR (PolyVinylidene Fluoride) para posterior análise e especiação de COV emitidos durante a combustão. As amostras de partículas (PM₁₀) foram avaliadas em termos de massa total (método gravimétrico) e de carbono orgânico e elementar (método termo-ótico).

A partir da quantificação dos parâmetros acima referidos nos gases emitidos ao longo da combustão do material lenhoso de uma dada espécie florestal e do conhecimento do consumo de biomassa foi possível a obtenção dos respetivos fatores de emissão.

Os gases de combustão são medidos após a remoção do vapor de água por condensação (gases secos) do efluente gasoso. As razões volúmicas são traduzidas por sua vez em concentração mássica (g.Nm⁻³) de acordo com as equações abaixo.

CO₂:

$$C_{CO_2} [g CO_2/Nm^3] = \left(\frac{(C_{CO_2,e} * 10000 * P_{ref} * M_{CO_2})}{(R * T_{ref})} \right) * 1000 \quad \text{(Equação 1)}$$

onde,

$C_{CO_2,e}$ – concentração de CO₂ no efluente gasoso (%v);

R – constante dos gases perfeitos (8314 J.kmol⁻¹.K⁻¹);

M_{CO_2} – massa molar do CO₂ (44 kg.kmol⁻¹);

P_{ref} – pressão de referência [PA];

T_{ref} – temperatura de referência [K].

CO e HCT:

$$C_j [g.Nm^{-3}] = \left[\frac{(C_j \times P_{ref} \times M_j)}{(R \times T_{ref})} \right] \times 1000 \quad \text{(Equação 2)}$$

onde,

j – CO ou HCT;

$C_{j,e}$ – concentração do gás j no efluente (ppmv);

M_j – massa molar do CO (28 kg.kmol⁻¹) ou massa molar de HCT (CH₄) (16 kg.kmol⁻¹).

Após a conversão das concentrações no efluente gasoso aplicou-se a equação 3 para fazer o cálculo dos FE.

$$Fe [g.kg^{-1} \text{ de biomassa queimada, bs}] = \frac{\sum_{ti}^{tf} C_{i,e} \times Q_{G,e}}{\dot{m}} \quad \text{(Equação 3)}$$

onde,

$C_{i,e}$ - concentração do gás i no efluente [$g.Nm^{-3}$];

i – CO_2 , CO ou HCT ;

m – massa de combustível consumida no intervalo $t_i - t_f$.

Para a determinação dos FE, devido á interferência e incerteza própria do equipamento no registo do consumo de biomassa, aplicou-se um polinómio de 6ª grau de ajuste aos dados experimentais. Como se ilustra na Figura 9, todos os valores anómalos foram previamente removidos do ficheiro de dados, antes de aplicar o “*fitting*”. Deste modo foi possível estimar os consumos de combustível nos diversos intervalos de amostragem de cada filtro necessários para calcular os fatores de emissão.

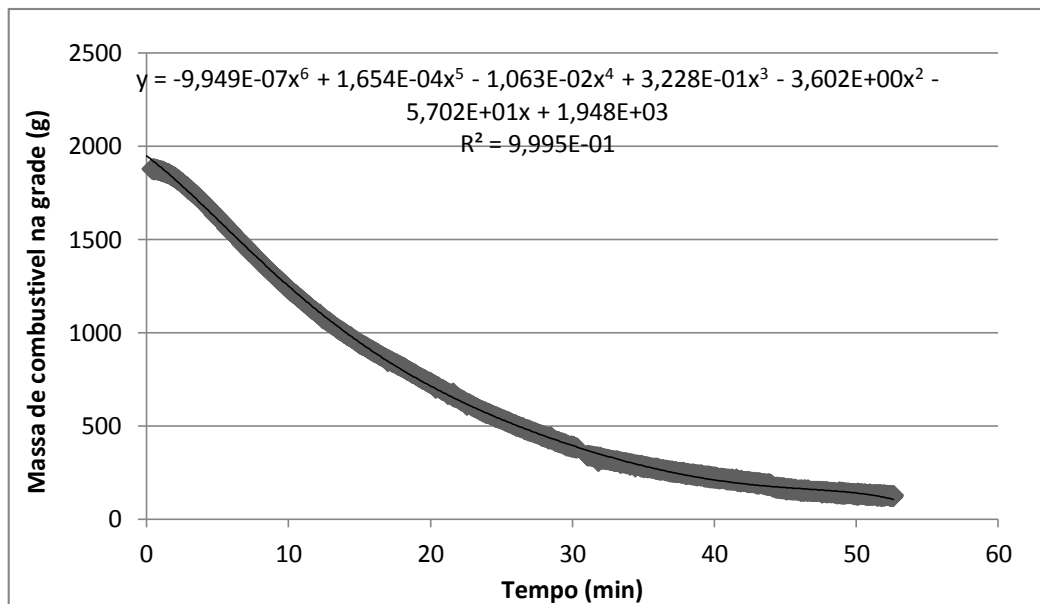


Figura 9 - Exemplo de polinómio de 6º grau de ajuste aos dados experimentais.

Após isto e após a quantificação da massa de PM_{10} , OC e EC efetuou-se o cálculo dos respetivos FE segundo a equação:

$$Fe (g.kg^{-1}biomassa, btq) = \frac{m_k \times fd}{mb_{btq}} \quad \text{(Equação 4)}$$

onde,

m_k – massa de PM_{10} , OC ou EC (mg);

fd – factor de diluição;

m_{btq} – massa de biomassa consumida em cada intervalo de amostragem, btq.

Os FE dos COV foram calculados segundo a equação:

$$Fe (mg.kg^{-1}) = \frac{([Cc](mg.m^{-3}) \times Q(m^3.min^{-1}))}{Mcons (kg) \times \frac{1}{\Delta t} (min)} \quad \text{(Equação 5)}$$

onde,

Cc – concentração do composto;

Q – caudal médio do efluente;

Mcons – massa total de combustível consumido.

3.4.1 DESCRIÇÃO E MONITORIZAÇÃO DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM

No recuperador de calor o ar de combustão entra na câmara por baixo da grade (ar primário) e flui através da grade onde se encontra a biomassa em combustão. Este efeito é provocado por convecção natural resultante da ascensão dos gases quentes pela chaminé. O fluxo de ar de combustão é monitorizado com recurso a um medidor de fluxo de ar (*Kurz*, Model:500-2.0-P 40). No caso da lareira, o ar flui livremente por convecção natural.

O consumo de biomassa ao longo de cada ciclo de queima é registado através de um sensor de massa (*DSEUROPE* Modelo 535QD-A5) acoplado à grade onde se coloca o material lenhoso.

À saída da chaminé, a uma distância de aproximadamente 36 cm, encontra-se o túnel de diluição. Este caracteriza-se por uma secção de entrada mais larga (22 cm de diâmetro), comparativamente com a chaminé de exaustão dos equipamentos, apresentando cerca 10,5 m de comprimento e um diâmetro de 20 cm de modo a captar todo o ar de combustão. No final do túnel de diluição encontra-se o ventilador, responsável pela

aspiração e conseqüente extração dos gases. Este ventilador opera a caudal próximo dos $700 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$. Além disso, todo o sistema foi montado de forma a não influenciar o caudal de admissão de ar à câmara de combustão, para ambos os equipamentos (Calvo *et al.*, 2011).

A amostragem de O_2 , CO_2 , CO e HCT realizada a uma altura de 2,8 m do ponto de entrada da chaminé. A amostragem de gases neste local permite a homogeneização do efluente de saída, deste modo garantindo-se a representatividade dos gases que estão a ser emitidos pela combustão. Os COV e as partículas são amostrados no túnel de diluição a 10 m da entrada do túnel. Este ponto de amostragem de partículas respeita as distâncias necessárias para garantir a representatividade da amostra, pois encontra-se a uma distância superior a seis vezes o diâmetro da perturbação que a precede e a mais duas vezes o diâmetro da perturbação seguinte. A temperatura é medida continuamente em dois pontos com recurso a termopares do tipo K (Ni – CrNi). Um encontra-se no centro da câmara de combustão a uma altura de 0,20 m acima da chama (termopar T3, Figura 26 no Anexo I). O outro na chaminé, a uma altura de 2,8 m acima da câmara de combustão (termopar T6, Figura 26 no Anexo I). O sistema de monitorização e caracterização dos gases (O_2 , CO_2 , CO) utiliza um conjunto de unidades de condicionamento e distribuição dos mesmos, bem como um conjunto de analisadores. A sonda de amostragem encontra-se equipada com um filtro de fibra cerâmica na ponta, a fim de remover o material particulado presente no efluente (Figura 10). Esta sonda possui um sistema externo de arrefecimento, um termopar do tipo K e um filtro de partículas de gás arrefecido com gelo. Os analisadores são precedidos por um sistema de remoção de partículas, uma bomba de amostragem, um permutador de calor imerso num banho de gelo para arrefecer o gás e remover o vapor de água. Além disso, possuem também um conjunto de circuitos pneumáticos que permitem efetuar as calibrações necessárias, bem como purgar e recolher os gases para análise. Detalhes deste sistema podem ser encontrados em Tarelho *et al.* (2011) e Calvo *et al.* (2011).



Figura 10 - Sonda de amostragem de gases.

No conjunto de analisadores utilizados incluem-se o analisador de O₂ (paramagnético, modelo ADC O2-700 com um Módulo de Servomex) e os analisadores de CO e CO₂ (luz de infravermelho não dispersiva, MIR 9000).

Os HCT totais são recolhidos através de uma sonda aquecida a 190 °C e reencaminhados por uma linha de amostragem, também ela aquecida, diretamente para a câmara do analisador FID (Dyna-FID Analisador de Hidrocarbonetos gasosos, modelo SE-310).

3.4.2 AMOSTRAGEM DE PARTÍCULAS

A concentração de partículas no fluxo de gás de combustão foi continuamente caracterizada no túnel de diluição a jusante da chaminé (T no Anexo I). A velocidade do gás na secção transversal do túnel foi determinada com recurso a um tubo de Pitot (Testo AG 808) (W Anexo I), um sensor de pressão e um termopar tipo K. Isto permitiu efetuar o cálculo do caudal volúmico de gás que flui através do túnel e os respetivos rácios de diluição. O objetivo desta diluição é simular o que acontece em condições reais quando os gases provenientes da queima de biomassa se misturam com o ar atmosférico, provocando um rápido arrefecimento e diluição do mesmo. Este processo influencia a distribuição entre gases e partículas de material semi-volátil no fluxo gasoso (Gonçalves *et al.*, 2010)

Ao longo de cada ciclo de queima são amostrados um número variável de filtros (5 a 9). O nº de filtros por ciclo é função da carga de PM no efluente, que pode levar à sua colmatação. Em função do tempo de amostragem do primeiro filtro, estipula-se tempos de amostragem progressivamente mais longos, entre cinco a dez minutos.

A amostragem de partículas foi efetuada em condições isocinéticas, a 10 m da entrada do túnel de diluição. As partículas foram recolhidas em filtros de quartzo (47 mm de diâmetro), previamente calcinados a 500°C, com recurso a um amostrador de baixo caudal. O trem de amostragem inclui uma cabeça de amostragem específica (PM₁₀), uma bomba que opera a um caudal de 38 l.min⁻¹ de acordo com o tipo de entrada e uma unidade de controlo e registo de dados. Todos estes componentes fazem parte de um amostrador de partículas TCR TECORA (modelo 2.004.01). Foi colocado um termopar (tipo K) perto do local de recolha de partículas para se poder caracterizar a temperatura do gás de combustão. Ao longo de cada ciclo de queima foram efetuadas amostragens consecutivas, de modo a prevenir a colmatção dos filtros, amostrando-se um número total de filtros variável entre os cinco e os oito, dependendo este número do equipamento de queima e da espécie lenhosa utilizada como combustível. Cada substituição de filtro demorou menos de um minuto, os rácios de diluição variam de 1:20 – 1:25 para o recuperador e 1:4 – 1:5 para a lareira, respetivamente, durante os ensaios.

3.4.3 AMOSTRAGEM DE COV

A amostragem de ar de combustão para a análise de COV foi efetuada em paralelo com a de partículas. Foram utilizados sacos de Tedlar com um volume de 25 l cada. Estes sacos foram limpos segundo a técnica descrita por Beauchamp *et al.* (2008) utilizando N₂ como gás de purga. Para o controlo de limpeza foi realizada a análise de “brancos” de sacos. Para este fim, alguns dos sacos foram enchidos com N₂ e tratou-se cada um como de uma amostra se tratasse. O sistema de amostragem de COV no sistema (Figura 30, Anexo IV) é composto por uma bomba de teflon, um porta filtro com filtro de quartzo, um condensador, que tem como função a remoção da água, uma válvula, um medidor de caudal e o saco de Tedlar. A amostragem foi efetuada a um caudal sensivelmente constante, compreendido entre os 350 e os 500 ml.min⁻¹, em períodos compreendidos entre os 45 e os 60 minutos, de acordo com a duração de cada ciclo de queima. Para cada ciclo de queima utilizou-se apenas um saco – amostra integrada.



Figura 11 - Sistema de amostragem de COV

A análise de COV deve ser efetuada num período não superior a seis horas após a colheita para o saco, para evitar por um lado a perda de COV mais leves e por outro a alteração da amostra quer por reação entre os constituintes quer por difusão através das paredes do saco (Beauchamp *et al.*, 2008). Sendo assim, de modo a evitar a perda ou alteração de composição dos COV amostrados, imediatamente após a colheita procedeu-se à concentração de COV presentes na amostra em tubos de adsorção. A adsorção é efetuada com recurso a dois tubos em série para salvaguardar que a capacidade de adsorção do 1º tubo se esgote (Figura 31, Anexo IV). Um tubo de teflon com carbonato de potássio (K_2CO_3) foi utilizado para remover alguma humidade que possa ainda existir na amostra e assim causar interferências durante a análise. O volume de amostra concentrada variou entre 0,1 e 1 litro. De modo a garantir a representatividade dos resultados obtidos nas análises, efetuaram-se várias réplicas de colheita de COV nos tubos para cada saco. Os tubos depois de amostrados foram selados e guardados no congelador a uma temperatura de $-18\text{ }^\circ\text{C}$ até à análise.

3.5 METODOLOGIA ANALÍTICA

Nas subsecções seguintes serão descritos os métodos analíticos aplicados à quantificação da fração carbonosa das partículas e COV.

3.5.1 CARBONO ORGÂNICO E CARBONO ELEMENTAR

A amostragem de partículas foi realizada com dois objetivos, primeiramente determinar a massa de partículas emitida durante a queima e em segundo lugar quantificar o seu conteúdo em carbono orgânico (OC) e carbono elementar (EC) usando para o efeito uma parte do filtro. O resto do filtro é ainda usado para a quantificação dos iões solúveis e Levoglucosano (traçador típico da queima de biomassa), parâmetros estes que não fazem parte do trabalho aqui apresentado.

Após a amostragem e posterior pesagem para determinação da massa de partículas, os filtros foram acondicionados no congelador a uma temperatura de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ até à sua análise. A quantificação dos teores de carbono orgânico e carbono elementar é realizada com recurso ao método termo-ótico (Figura 12), desenvolvido no DAO (Pio *et al.* 1994).



Figura 12 - Analisador termo-ótico

Esta técnica de análise baseia-se no aquecimento seletivo da amostra, em diferentes condições de oxidação, convertendo as diferentes formas de carbono na amostra em CO_2 e a sua quantificação é feita por um analisador de CO_2 de infravermelhos não dispersivo. De modo a corrigir/minimizar as interferências inerentes às técnicas térmicas, conversão parcial do carbono orgânico em carbono pirolítico que mascara a distinção entre OC-EC, a técnica de análise integra um laser que permite a monitorização da transmissão de luz através da amostra, cuja informação é usada para obter uma melhor diferenciação entre as duas frações de carbono.

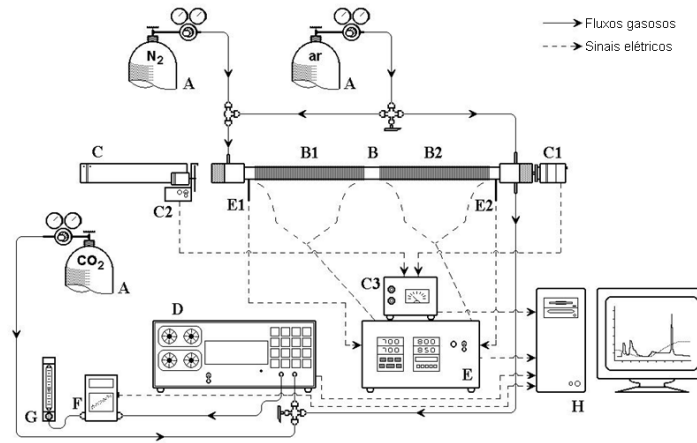


Figura 13 - Esquema do analisador termo-ótico.

Legenda da Figura:

- | | |
|--|--|
| A – Garrafa de gás; | C3 – Transdutor; |
| B – Forno de quartzo; | D – Analisador de CO_2 ; |
| B1 – Zona 1 de aquecimento; | E – Controlador de temperatura; |
| B2 – Zona 2 de aquecimento; | E1 e E2 – Termopares; |
| C – Laser; | F – Medidor de caudal mássico; |
| C1 – Detetor; | G – Rotâmetro; |
| C2 – Pulsador (<i>Chopper</i>); | H – Computador. |

O sistema de análise (Figura 13) é composto por um tubo de quartzo (B) com duas zonas de aquecimento (B1 e B2), provido de termopares (E1 e E2) que permitem o controlo da temperatura, uma fonte de laser hélio-néon de 632,8nm (C) e despectivo detetor (C1) conectado a um transdutor (C3). O sistema inclui ainda um analisador de CO_2 , NDIR (D), o qual permite quantificar o carbono volatilizado durante o aquecimento na forma de CO_2 , um controlador de temperatura (E) onde se inserem os diferentes programas de temperatura e um computador (H) que efetua a aquisição de dados em contínuo durante cada análise (temperatura, concentração de CO_2 , transmitância, etc.) (Castro, 1997).

Este sistema apresenta em associação com o laser, um pulsador (*chopper*) (C2), que tem como função suprimir possíveis interferências causadas por outras fontes luminosas.

Como forma de controlar os caudais de gases (N_2 e O_2) que são introduzidos no forno, este sistema é provido ainda de uma electroválvula (G) e um medidor de caudal mássico (F).

Na Figura 14 encontra-se um termograma típico de análise a uma amostra. Nesta figura é possível observar os diferentes patamares de temperatura de acordo com o programa de temperaturas aplicado e o comportamento do sinal do laser à medida que decorre a análise assim como a variação da concentração de CO_2 , resultante da oxidação do carbono particulado libertado durante o aquecimento.

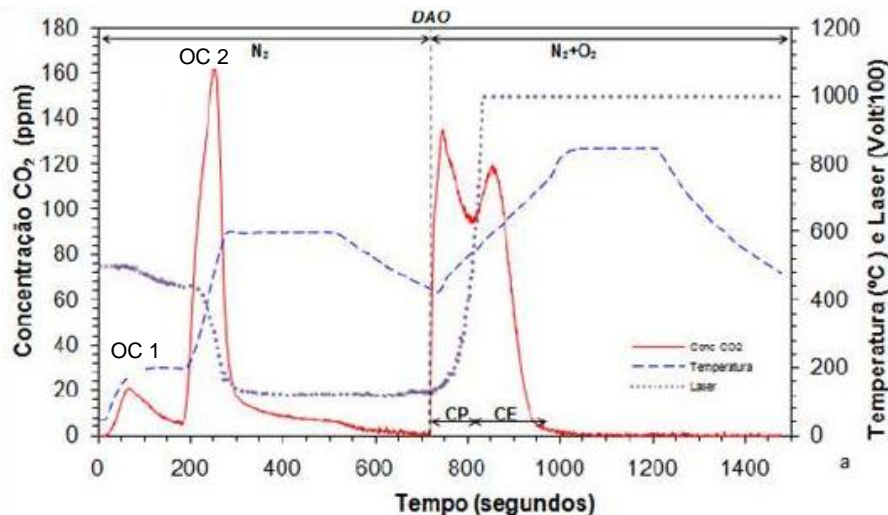


Figura 14 - Termogramas representativos dos protocolos de temperatura (adaptado de Almeida, 2009).

O filtro com a amostra é dobrado a meio e retirado deste, com o auxílio de um vazador, um par de círculos com 9 mm de diâmetro, sendo estes analisados individualmente devido à elevada carga de material particulado. Com este processo diminui-se o risco de se perder amostra e obtêm-se uma maior representatividade do material presente na amostra, visto que a análise é feita com recurso a duas réplicas opostas.

A análise do OC e EC das amostras ocorre em duas fases. Numa primeira fase, a amostra é colocada no forno 1, fecha-se o sistema e varre-se todo o circuito com gás de arraste (purga do sistema) para remover qualquer vestígio de CO_2 decorrente da entrada de ar do exterior, antes de se iniciar o aquecimento. Após este processo dá-se o início ao aquecimento controlado com o programa de temperatura desejado para o forno 1 (Figura 14). Este aquecimento é feito numa atmosfera contendo apenas N_2 e provoca uma volatilização diferenciada dos compostos de carbono. Os compostos de carbono volatilizados são de seguida oxidados num segundo forno, com óxido cúprico

(catalisador) a 650°C, em serie com o primeiro, onde entra um pequeno caudal de ar (4% de O₂ na mistura N₂+O₂). Ao mesmo tempo que ocorre a volatilização, ocorre também pirólise de alguma fração de carbono, que provoca um enegrecimento do filtro. Este fenómeno pode ser observado no sinal do laser (Figura 14), que começa a decrescer, uma vez que a intensidade da luz que passa através do filtro diminui devido à absorção da mesma por parte do carbono pirolisado.

Numa segunda fase de aquecimento, por ação de uma válvula, o caudal de ar que entra no 2º forno passa a ser admitido conjuntamente com o N₂ no 1º forno, tornando a atmosfera dentro do forno oxidante. Este efeito provoca a oxidação e volatilização do carbono elementar as temperaturas aplicadas.

A distinção entre carbono elementar e carbono pirolisado é feita pelo controlo do sinal do laser. Considera-se carbono pirolisado aquele que se liberta entre o momento em que se torna a atmosfera dentro do 1º forno oxidante e o momento em que o sinal do laser atinge o valor inicial. Todo o carbono libertado após este processo é medido como carbono elementar.

O forno 2 encontra-se a uma temperatura constante de 650°C e tem uma atmosfera com uma mistura de ar e azoto. Isto permite oxidar os compostos de carbono volatilizando-o a CO₂, para que possa ser contabilizado no analisador de infravermelhos não dispersivo. A conversão total é assegurada por um catalisador, óxido cúprico (CuO) que ocupa o interior do 2º forno.

Na Figura 15 é possível observar-se em detalhe o interior do tubo, onde são colocadas as amostras a analisar.

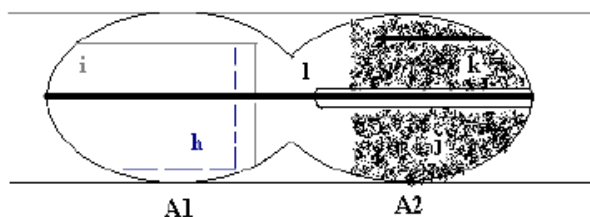


Figura 15 - Representação do interior do forno de quartzo (fonte: Afonso *et al.*, 2004)

Legenda da figura:

- A1** – Zona 1 de aquecimento (onde se coloca a amostra a analisar);
- A2** – Zona 2 de aquecimento (revestida com óxido cúprico);
- h** – Filtro de fibra de quartzo contendo as partículas a analisar;
- i** – Tubo de quartzo utilizado para colocar o filtro;
- j** – Enchimento de óxido cúprico;
- k** – Tubo perfurado que permite fornecer O_2 à zona 2 de aquecimento;
- l** – Vareta de quartzo.

O analisador de CO_2 presente neste sistema corresponde a um analisador CO_2/H_2O LICOR modelo Li-7000. O analisador de CO_2 é diariamente calibrado com misturas de CO_2 de concentração conhecida (45, 81, 349,7 e 809 ppm). Adicionalmente o sistema é também verificado com a análise de padrões preparados com uma solução de hidrogenoftalato sujeito a um tratamento idêntico ao das amostras (Almeida, 2009). Para garantir a fiabilidade o medidor de caudal mássico usado na análise também foi previamente calibrado (Anexo III).

3.5.2 AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE COV

A análise de COV amostrados nos tubos de adsorção foi feita por cromatografia gasosa com detetor de chama (GC-FID) (Figura 16), acoplado a um injetor de desadsorção térmica (DANI).



Figura 16 - Sistema cromatográfico de análise de COV: a) injetor; b) GC-FID; c) computador.

O processo de desadsorção térmica inicia-se automaticamente, sendo o tubo sujeito a uma temperatura de 250 °C. Simultaneamente um caudal de N₂ (gás de arraste) passa no interior do tubo e transporta os COV desadsorvidos para um “trap” que se encontra à uma temperatura de -30°C o que provoca nova adsorção dos COV nesta fase. Este processo tem a duração de 15 minutos, findo o qual se inicia nova fase de desadsorção a 250°C e posterior injeção no GC-FID. Finda esta sequência de desadsorção – adsorção – desadsorção, tem início a análise propriamente dita. Após a injeção, os tubos de aço inox são regenerados diretamente no injetor, a uma temperatura de 300 °C, com uma pressão de N₂ de 10 psi (0,69 bar) durante 40 minutos.

O injetor está acoplado ao cromatógrafo (*THERMO SCIENTIFIC*) que possui uma coluna capilar TR-5MS com 60 m de comprimento, diâmetro de 0,32 mm e uma espessura de filme de 0,25 µm. O programa de temperaturas usado no GC encontra-se sintetizado na tabela 4.

Tabela 4 - Programa de temperaturas do cromatógrafo.

	Rampa (°C.min ⁻¹)	T (°C)	Tempo de espera (min)
Inicial	--	5	3
Estágio 1	2	50	0
Estágio 2	5	210	0
Estágio 3	25	270	3

A análise dos COV é feita com um caudal de “split” de 10 ml.min⁻¹ durante 62,9 minutos.

O detetor FID opera a uma temperatura de 280 °C, com caudais de gases de 300 ml.min⁻¹ de ar K, 30 ml.min⁻¹ de H₂ e 30 ml.min⁻¹ de N₂ que é o gás de “make up”.

O cromatógrafo foi sujeito a calibrações com padrões mistos e individuais em metanol com graus de pureza superiores a 98%, bem como duas misturas recomendadas pela EPA. Foram calibrados 51 compostos entre eles encontram-se os BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos), derivados de benzeno, e alguns compostos halogenados. A gama de calibração utilizada foi de 20 a 100 ng.µl⁻¹.

Foram injetados volumes entre os 2, 3 e 4 μl , com recurso a uma seringa, nos tubos de aço inox, fez-se passar por estes um caudal de N_2 de $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de forma a secar o solvente (metanol) e por fim foi feita a análise no GC – FID.

A identificação e quantificação dos diferentes COV nas amostras foi feita com base nos tempos de retenção e fatores de resposta, respetivamente, dos compostos presentes nos padrões.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo do documento serão apresentados os resultados obtidos durante a realização dos ensaios práticos. Cada tipo de combustível lenhoso foi sujeito a três ciclos de queima sequenciais em cada uma das instalações, lareira e fogão. Para cada tipo de combustível e unidade de queima é apresentado um perfil típico da evolução das temperaturas na câmara de combustão e chaminé de exaustão, assim como da variação das concentrações dos gases de exaustão (CO, O₂ e HCT) de modo a facilitar a interpretação de resultados referentes à caracterização da componente carbonosa emitida, gasosa e particulada. Por conseguinte, no próximo subcapítulo faz-se uma análise geral e integrada das condições de queima observadas em cada tipo de instalação e para os diferentes combustíveis estudados. Posteriormente serão apresentados e discutidos os resultados relativos à avaliação dos fatores de emissão em particular da matéria particulada carbonosa e como estes variam ao longo do processo. Por fim, será feita uma análise comparativa entre os dois equipamentos utilizados e tipo de combustível lenhoso, comparando também com dados da bibliografia existentes.

Não serão consideradas as concentrações medidas de CO₂ nem os seus respetivos FE, pois foi detetado que no período inicial da queima, a libertação de hidrocarbonetos perturba o analisador de CO₂ não permitindo que este quantifique corretamente as concentrações deste gás no efluente.

4.1 PERFIL DE EMISSÃO DOS GASES E CONSUMO DE COMBUSTÍVEL

Nos subcapítulos seguintes faz-se uma análise a título de exemplo, para cada espécie e tipo de equipamento de queima.

4.1.1 QUEIMA DE PINHEIRO

Na Figura 17 apresenta-se um exemplo da variação dos diferentes parâmetros medidos em contínuo nos dois sistemas de queima de biomassa que permitem caracterizar o processo de combustão de madeira de pinheiro. Durante cada ensaio, por volta dos 30 min, verifica-se uma ausência de dados decorrente de constrangimentos associados ao procedimento da amostragem de gases e respetiva aquisição. A evolução de um ciclo de queima de biomassa colocada na grade fixa, quer na lareira quer no fogão, é

caracterizada por três períodos distintos: um período inicial relativamente curto, normalmente inferior a 5 minutos, em que há uma pequena perda de massa sem chama visível; um segundo período onde se observa um consumo rápido de biomassa acompanhado por chama vigorosa que se mantém sensivelmente até se atingir cerca de um terço da biomassa inicial; nesta altura a massa de combustível remanescente encontra-se carbonizada e o seu consumo decresce rapidamente, sem chama visível, correspondente ao terceiro período. Este comportamento é análogo nos dois sistemas de queima, embora na lareira o decaimento inicial de biomassa seja menor, mantendo-se esta tendência pelo segundo período, enquanto no terceiro período se observa o oposto, ou seja na fase final a taxa de consumo de biomassa é maior na lareira. O primeiro período do ciclo de queima está relacionado com o aquecimento e secagem do combustível, ocorrendo uma desvolatilização inicial sem a presença de chama visível. O segundo período está relacionado com a desvolatilização e ignição de voláteis e combustão do carbonizado. O terceiro período corresponde à combustão da biomassa carbonizada, ocorrendo de vez em quando chama visível.

A evolução do consumo de biomassa foi acompanhada por variações na temperatura quer na câmara de combustão quer nos gases da chaminé, Figura 17, refletindo o comportamento dinâmico da conversão de biomassa, e da intensidade e altura da chama na proximidade do sensor de pressão. Em todos os ensaios com pinheiro as temperaturas máximas atingidas na câmara de combustão do fogão foram significativamente superiores às observadas na lareira. No recuperador as temperaturas máximas da chama chegam a ultrapassar os 600°C, enquanto que na lareira não ultrapassaram os 400°C. Apesar da temperatura no tunel de diluição (Figura 17, T9) ter um perfil análogo à temperatura da chama, neste caso os picos de temperatura associados à combustão já se encontram atenuados não se verificando temperaturas muito elevadas, efeito este visível em ambos os casos. A temperatura dos gases de combustão refletem por conseguinte a taxa de consumo de combustível e simultaneamente a razão ar/combustível e respetivo caudal de ar de combustão. As diferenças na concentração dos gases de exaustão na chaminé entre os dois sistemas são, por um lado, reflexo dos caudais de admissão à câmara de combustão de cada um dos sistemas, que dependem do tipo de configuração do equipamento e das condições ambiente envolventes e, por outro lado, dependem da taxa de conversão e eficiência do processo de combustão.

Em relação à evolução da composição dos gases de combustão observa-se que nos instantes iniciais dos ensaios se verificam alterações significativas na composição do

efluente gasoso. No caso do recuperador verifica-se uma redução significativa dos teores de O_2 (mínimos de 13% em v/v), ao mesmo tempo que o CO e HCT sofrem um incremento até concentrações de 6000 ppm e 3750 ppm, respetivamente. Este comportamento está relacionado com a primeira fase assinalada anteriormente em que ocorre uma rápida desvolatilização das partículas de combustível fruto da exposição ao ambiente quente dos equipamentos. Esta súbita libertação de voláteis, que em termos visuais é bem visível na zona de transição da chaminé para a entrada no túnel de diluição, será responsável por um consumo significativo de O_2 principalmente no fogão. Este fenómeno sugere uma carência de oxigénio na combustão, o que impede uma oxidação mais extensa do CO a CO_2 , provocando as elevadas concentrações de CO no efluente gasoso. O segundo pico de CO ocorre sensivelmente por volta dos 25-30 min, após o início do ciclo de queima, quando a biomassa se encontra parcialmente carbonizada. Nesta fase, apesar de o O_2 apresentar concentrações elevadas, será o abaixamento da temperatura e/ou uma insuficiente turbulência, que ocorre a partir deste momento, o principal factor para o aumento das concentrações CO não permitindo uma oxidação deste mais extensa. Este fenómeno/comportamento também é observado para os HCT. Para atingir a combustão completa dos produtos da decomposição térmica da madeira são necessárias três premissas, conhecidas como a regra dos 3Ts, temperatura, tempo de residência e turbulência. A temperatura mínima necessária para manter o interior da câmara de combustão suficientemente quente, de forma a assegurar uma combustão completa deve situar-se em termos médios entre 800 e 1000°C. O tempo de residência médio dos gases na câmara, para temperaturas de 900°C deve ser de 0,5 segundos. A turbulência é importante para garantir uma correta mistura de oxigénio necessário à oxidação do material volátil durante a combustão. Normalmente é assegurada pela injeção de ar secundário, previamente aquecido, diretamente na zona acima do leito de combustível.

Em relação ao comportamento dos gases de combustão na lareira encontra-se paralelismo com o que foi apresentado anteriormente para o fogão embora as concentrações atingidas sejam bem menores, fruto do elevado caudal que passa na câmara de combustão. Contudo o pico inicial de CO observado na lareira, não será devido a uma diminuição de oxigénio como ocorreu no recuperador, mas sim pelas temperaturas de combustão atingidas serem mais baixas não permitindo uma oxidação mais extensa. A temperatura, o tempo de residência dos gases, a turbulência e o oxidante disponível são reconhecidas variáveis que governam a conversão de combustíveis gasosos onde se inclui o CO e os HCT. Em termos globais, apesar das

concentrações de CO e HCT observadas serem menores no sistema lareira, devido a efeitos de diluição, os fatores de emissão de CO e HCT para o pinheiro, apresentados na Tabela 4 são mais baixos no recuperador, refletindo uma maior extensão da reação de oxidação do combustível neste último.

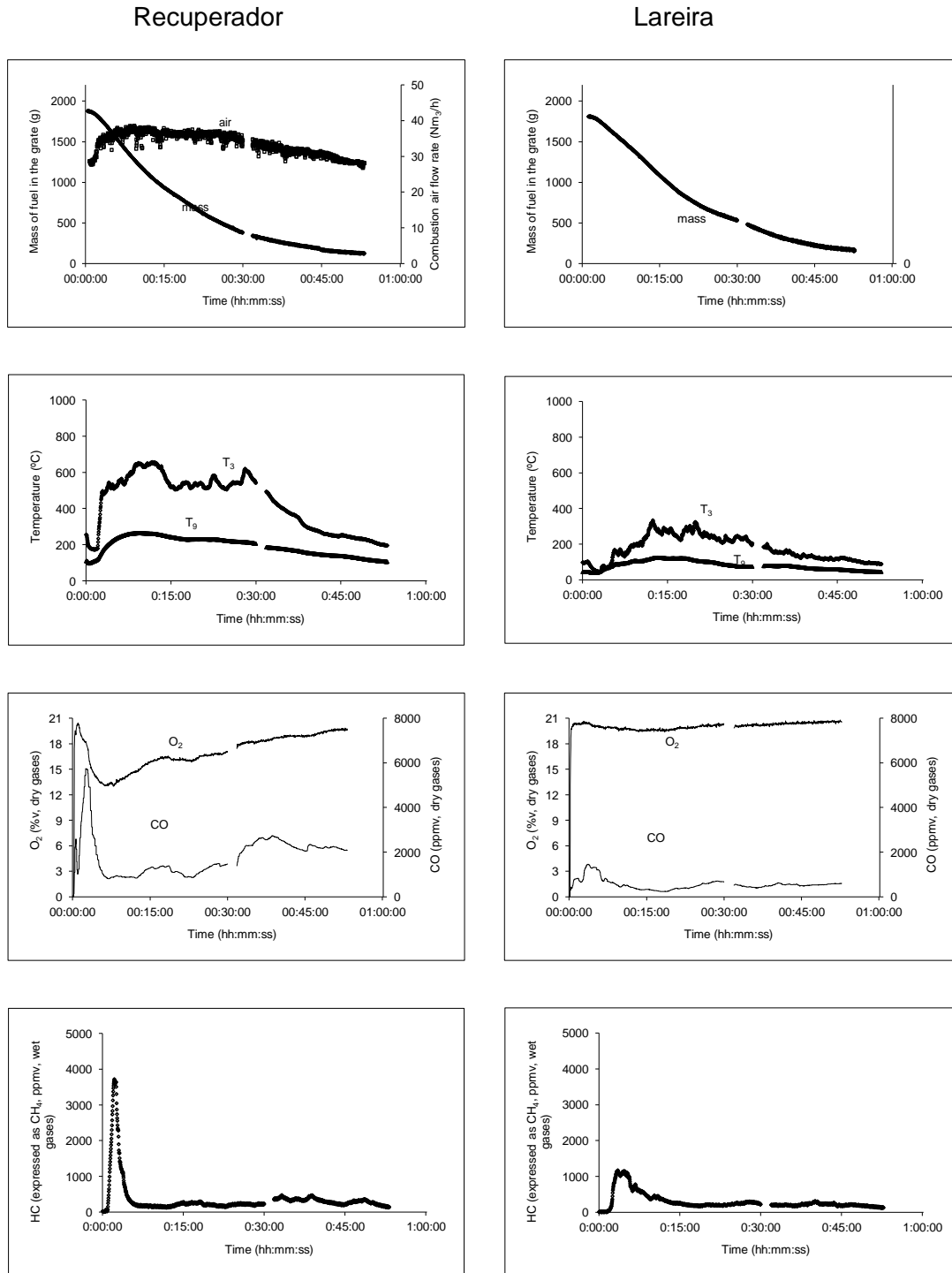


Figura 17 - Variação dos parâmetros medidos em contínuo num ciclo de queima de pinheiro no recuperador e na lareira: consumo de biomassa, temperatura e concentração de gases (chaminé).

4.1.2 QUEIMA DE EUCALIPTO

Os comportamentos descritos na secção anterior, no caso dos ensaios com utilização do pinheiro, são semelhantes em termos de comportamento, quer para o eucalipto quer para o sobreiro, pelo que não será feita uma descrição tão exaustiva dos mesmos. Serão apenas destacados as principais divergências.

No Figura 18 apresenta-se um exemplo da variação dos parâmetros medidos em contínuo, mas neste caso aquando da utilização de eucalipto como combustível.

De modo análogo ao que acontece com o pinheiro, verifica-se a ausência de dados por volta dos 30 minutos de ensaio. Voltam a verificar-se os três períodos distintos do ciclo de queima caracterizados anteriormente. Um período inicial em que há uma pequena perda de massa sem chama visível; um segundo período onde se observa um consumo rápido de biomassa acompanhado por chama vigorosa; e um terceiro período com um consumo de combustível baixo, caracterizado pela carbonização do combustível remanescente, sem chama visível. No caso da lareira, observa-se que o período inicial da combustão é mais extenso (superior a 15 min) que no caso do pinheiro. Este facto sugere um período de secagem, aquecimento e volatilização superior ao pinheiro possivelmente devido as características do combustível (pinheiro é do tipo *softwood*, o eucalipto é do tipo *hardwood*) pois os teores de humidade entre eles são semelhantes. Se no caso do recuperador este facto pode não assumir uma importância significativa, dado que a combustão decorre num ambiente menos afetado pela envolvente, o mesmo já não se poderá dizer da lareira. A conjugação das diferentes variáveis resulta numa combinação complexa das condições de operação e características do combustível que condicionam a composição dos gases de combustão.

As temperaturas máximas atingidas são muito próximas em ambos os equipamentos (~600°C), mas comparando as temperaturas atingidas com a queima de pinheiro na lareira, verifica-se no caso do eucalipto uma temperatura máxima superior em 200°C.

Mais uma vez é nos instantes iniciais que se verificam fortes alterações na composição dos gases do efluente gasoso. Verifica-se a redução dos teores de O₂ (mínimos de 14% v/v), ao mesmo tempo que os teores de CO e HCT sofrem aumentos até atingirem concentrações de 6000 ppm e 3000 ppm respetivamente no recuperador, comportamento característico da primeira fase da combustão. A partir deste momento, a concentração de CO começa a diminuir até ao término do ensaio. O perfil de concentração de HCT tem comportamento análogo ao perfil do CO. Comparando com a queima de pinheiro, verifica-se que a concentração máxima de HCT é menor aquando da utilização de

eucalipto e que ao contrário do que acontece com o pinheiro, a concentração de CO diminui ao longo do ensaio. Este facto sugere que a oxidação do CO a CO₂ no recuperador é mais extensa com este combustível pelo que a diminuição da temperatura não tem o mesmo efeito que no caso da queima de pinheiro.

Na lareira os gases de combustão têm um comportamento diferente do recuperador. A concentração de CO é pouco variável (~1800ppm) ao longo de todo o ensaio. A concentração de HCT é superior no recuperador (3000 ppm), mas na lareira apresenta uma diminuição mais gradual ao longo do ensaio.

Mais uma vez neste caso, são verificadas concentrações mais elevadas no recuperador, mas em termos globais, como se verá mais adiante, os FE são mais elevados no caso da lareira, facto associado aos efeitos de diluição das concentrações da lareira.

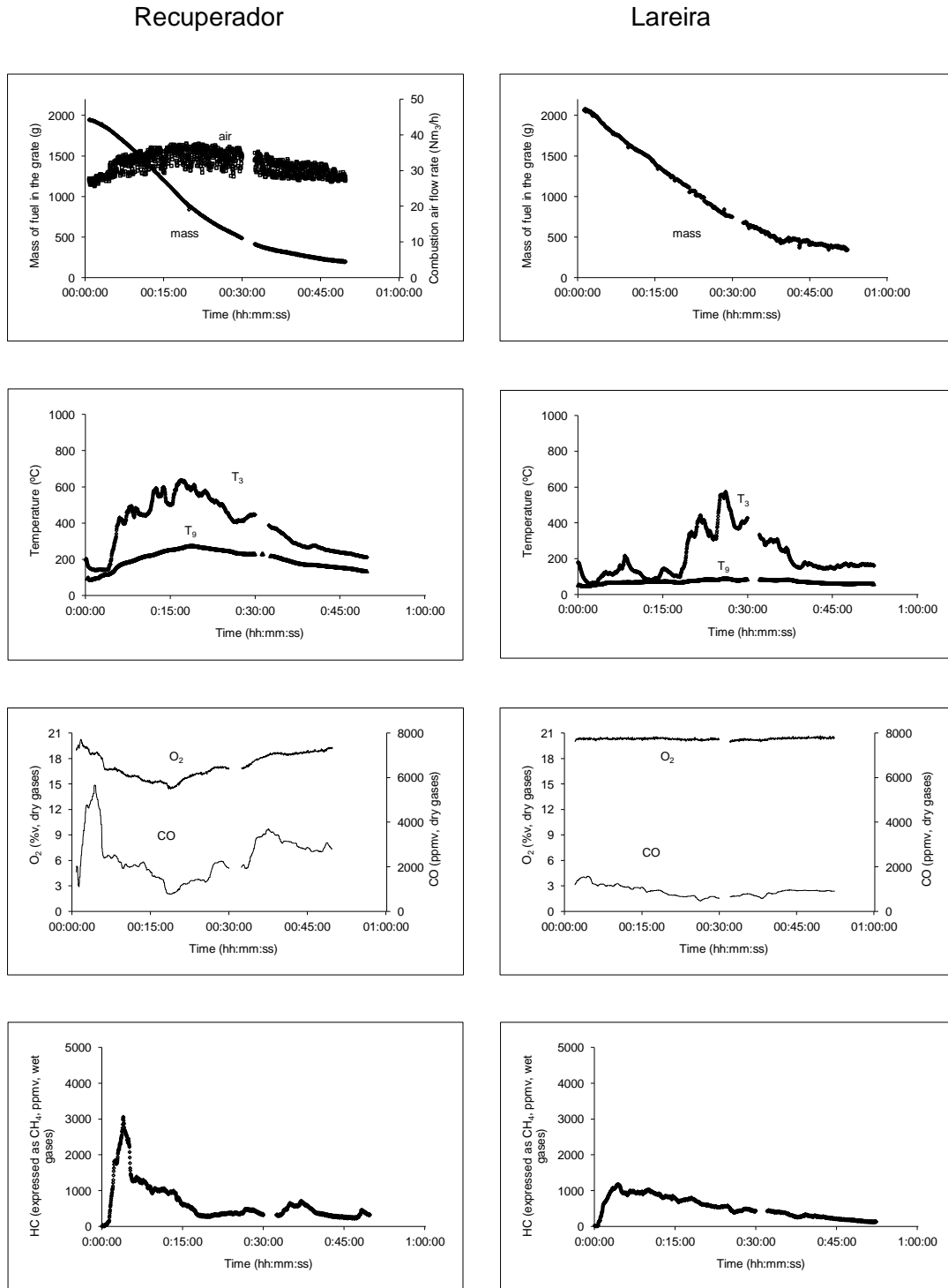


Figura 18 - Variação dos parâmetros medidos em contínuo num ciclo de queima de eucalipto no recuperador e na lareira: consumo de biomassa, temperatura e concentração de gases (chaminé).

4.1.3 QUEIMA DE SOBREIRO

O sobreiro tal como o eucalipto também é denominado de *hardwood*, pelo que é de esperar um comportamento semelhante ao verificado na utilização do eucalipto.

No caso do recuperador, a utilização do sobreiro apresenta um comportamento em tudo semelhante ao eucalipto, quer a nível das concentrações atingidas quer ao nível dos perfis de concentração verificados. No entanto, a temperatura máxima atingida foi de 703°C contra os 638°C no caso do eucalipto.

No entanto, na lareira é possível observa-se diferenças significativas. Observa-se um período de tempo mais alargado até se verificar o aparecimento da combustão com chama declarada (cerca de 10 min.). Por sua vez a temperatura máxima na câmara de combustão só é atingida mais para o final do ensaio seguida de uma queda mais pronunciada do que nos casos anteriores. A temperatura máxima atingiu os 700°C. Este efeito provoca contudo uma variação muito atenuada nas temperaturas medidas no túnel de diluição.

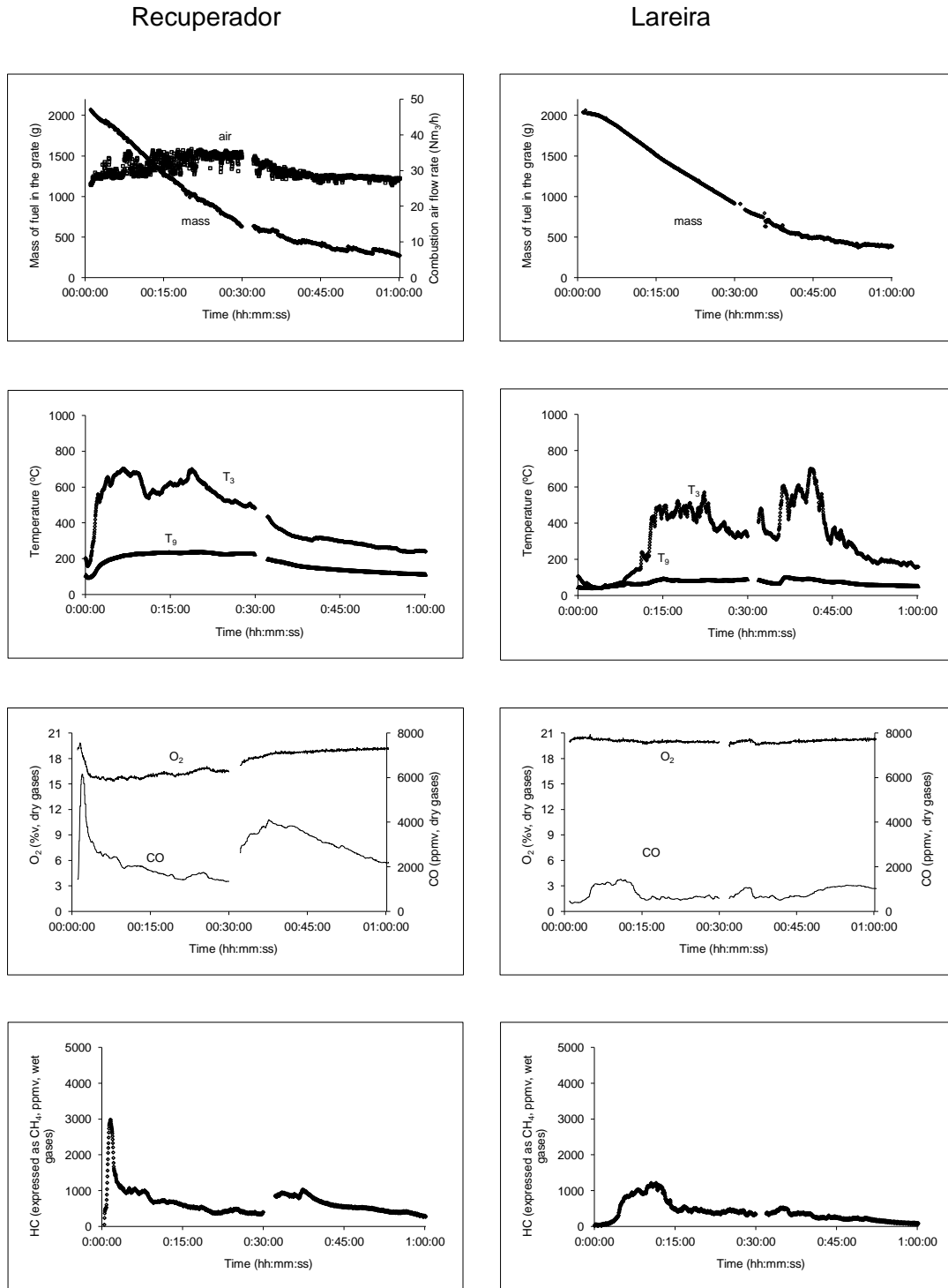


Figura 19 - Variação dos parâmetros medidos em contínuo num ciclo de queima de sobreiro no recuperador e na lareira: consumo de biomassa, temperatura e concentração de gases (chaminé).

4.2 FATORES DE EMISSÃO

4.2.1 GASES

Nesta secção será feito um resumo geral do FE de gases referidos anteriormente. Na generalidade verifica-se que os fatores de emissão são mais elevados na lareira (Figura 20). Esta última apresenta os FE mais elevados e maior variabilidade (à exceção do FE de CO do eucalipto) para todos os gases amostrados, com qualquer dos combustíveis utilizados.

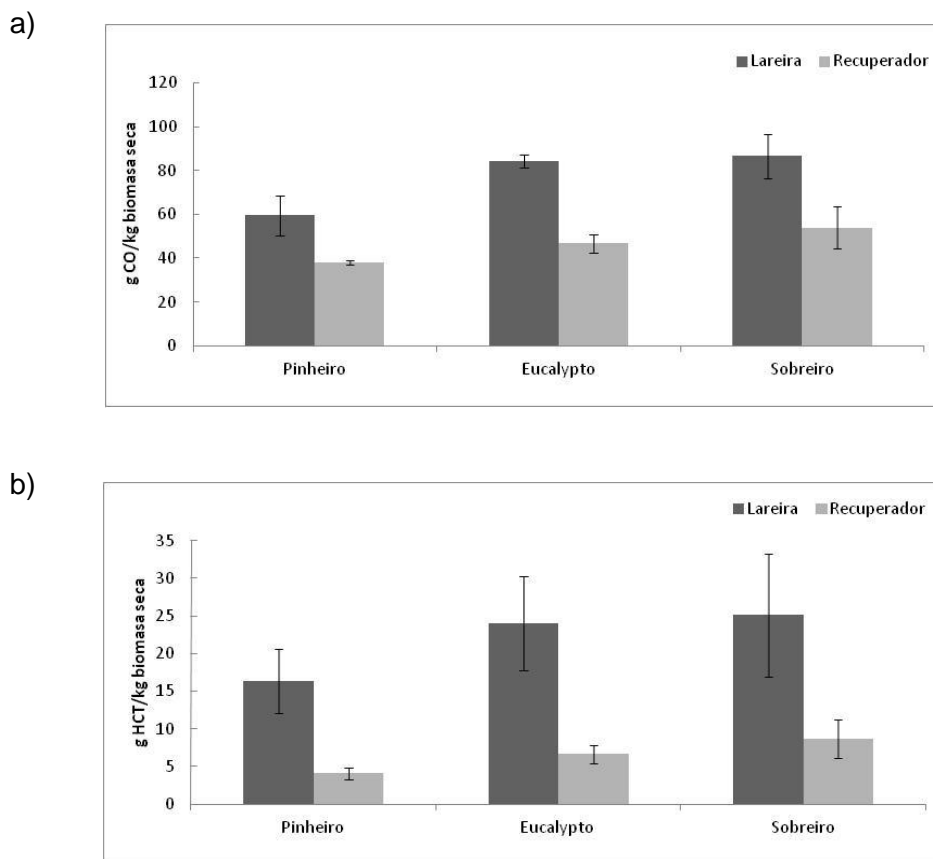


Figura 20 - Fatores de emissão de a) CO e b) HCT no recuperador e na lareira.

Na tabela 5 são apresentados os FE médios para o CO e HCT, obtidos com os dois equipamentos de combustão para as diferentes madeiras.

Como o CO e HCT apresentam fatores de emissão médios mais baixos no recuperador, pode afirmar-se que este equipamento tem uma melhor capacidade de oxidação do combustível, sendo que do ponto de vista da emissão destes dois gases é mais eficiente.

Tabela 5 - Fatores de emissão médios globais e desvio padrão dos gases CO, e HCT para as três espécies florestais queimadas na lareira e no recuperador de calor.

Espécie	Equipamento	CO	HCT
		[g.kg ⁻¹ combustível, bs]	[g.kg ⁻¹ combustível, bs]
Pinheiro	Recuperador	38 ± 0,8	4 ± 0,8
	Lareira	60 ± 9,0	16 ± 4,3
Eucalipto	Recuperador	47 ± 4,2	7 ± 1,2
	Lareira	84 ± 2,9	24 ± 6,2
Sobreiro	Recuperador	54 ± 9,4	9 ± 2,6
	Lareira	87 ± 10,2	25 ± 8,2

Em Portugal não existem normas de emissão em vigor aplicadas a este tipo de equipamento. Por exemplo na Áustria desde 1999 que o limite para as emissões definidos em 1100 mg.MJ⁻¹ para o CO, 80 mg.MJ⁻¹ para HC e 150 mg.MJ⁻¹ para NO_x (não analisado neste trabalho) sendo admitido que o poder calorífico do combustível é cerca de 20 MJ.kg⁻¹ (Gras *et al.*, 2002), usando este valor de poder calorífico de combustível, o limite de emissão em g. kg⁻¹ será de 2,2 e 0,16 para o CO e HCT, respetivamente.

Quando comparados os dados obtidos neste trabalho com os dados da norma austríaca verifica-se que os FE determinados neste trabalho para os diferentes combustíveis nos diferentes aparelhos não respeitam os valores indicados na norma referida.

4.2.2 PM₁₀, OC e EC

4.2.2.1 QUEIMA DE PINHEIRO

Na Figura 21 estão representados os perfis de emissão de PM₁₀, OC e EC no recuperador e na lareira, respetivamente, aquando da realização dos ensaio de queima de pinheiro.

O perfil do FE obtidos apresentam um comportamento análogo aos perfis de emissão de HCT e CO, isto é, os valores mais elevados são obtidos no período inicial da queima durante a fase de secagem e aquecimento. Isto indica que é durante esta fase que se dá a maior emissão de material particulado. No caso do recuperador, o valor máximo de emissão de PM₁₀ atingido foi de 13,2 g.kg⁻¹ de combustível, enquanto na lareira o valor atingido foi de 138,7 g.kg⁻¹. Após o período inicial, quer no caso do recuperador quer no caso da lareira, os FE sofrem uma redução considerável comparativamente aos valores atingidos inicialmente; no entanto na lareira os valores obtidos continuam a ser mais elevados. No recuperador os FE variam entre os 0,8 e as 7 g.kg⁻¹, sendo que na lareira a variação é entre 1,71 e 24 g.kg⁻¹ de PM₁₀.

O OC apresenta FE elevados no início de cada queima, sendo coincidente com as elevadas concentrações de HCT referidas anteriormente. No entanto, os FE não apresentam um perfil definido ao longo de cada ensaio, apresentando uma forte variabilidade. O mesmo acontecendo com os FE do EC. A lareira continua, neste caso, a apresentar FE mais elevados para o OC, contudo apresenta FE de EC comparáveis ao recuperador.

Em termos globais o TC (TC = OC+EC) representa cerca de 60% (m/m) das emissões totais de material particulado na lareira e 50% (m/m) no recuperador.

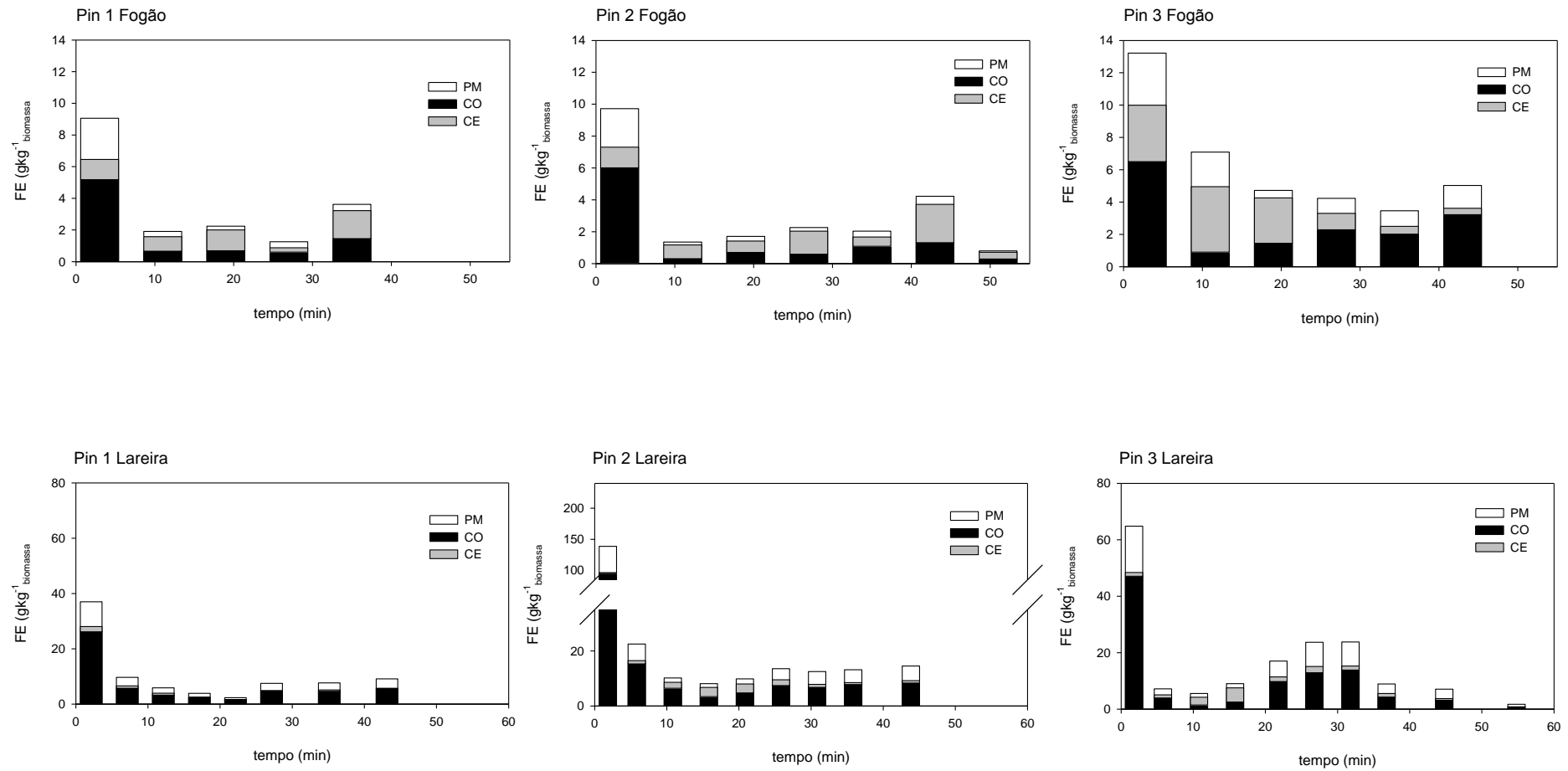


Figura 21 - Fatores de emissão de PM, OC e EC ao longo de cada ensaio de queima de pinheiro no fogão (recuperador) e na lareira.

4.2.2.2 QUEIMA DE EUCALIPTO

A Figura 22 representa os FE de PM₁₀, OC e EC ao longo dos ensaios de queimas realizados com o eucalipto como combustível, no recuperador e na lareira respetivamente.

Neste caso os FE são substancialmente mais baixos que no caso anterior, sendo que no recuperador os FE atingem uma máximo de 74,75 g.kg⁻¹ (PM₁₀) e na lareira 56,78 g.kg⁻¹ (PM₁₀). O período inicial continua a ser onde se verifica a emissão de PM mais elevada, sendo que para o final de cada ciclo de combustão se verifica uma diminuição das FE.

O perfil de variação dos FE acompanha a curva de concentração dos HCT, como no caso anterior. Sendo possível observar que os FE mais elevados acontecem no momento de maior concentração e a diminuição dos FE é simultânea com a diminuição verificada no perfil de concentração.

O OC apresenta um máximo de FE de 43,08 g.kg⁻¹ no recuperador e 33,42 g.kg⁻¹ no caso da lareira. O EC por seu lado tem um FE máximo de 3,88 g.kg⁻¹ do recuperador e na lareira o máximo atingido é inferior a 1 g.kg⁻¹.

Em comparação com o caso anterior, o TC representa cerca de 50% (m/m) no recuperador e 60% (m/m) na lareira. No entanto neste caso o EC tem um contributo muito reduzido comparativamente ao OC.

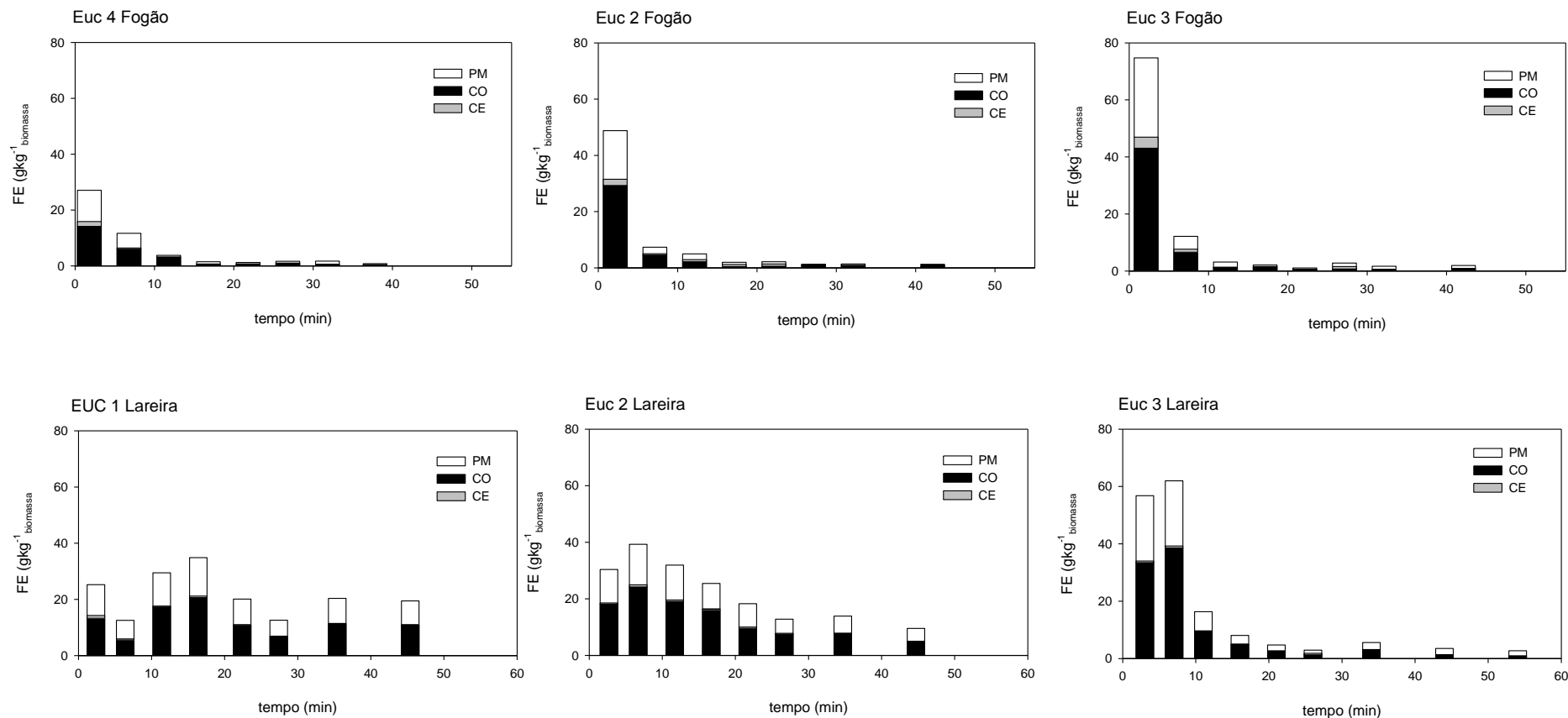


Figura 22 - Fatores de emissão de PM, OC e EC ao longo de cada ensaio de queima de eucalipto no fogão (recuperador) e na lareira.

4.2.2.3 QUEIMA DE SOBREIRO

Nas Figuras 25 e 26 estão representados os FE de emissão relativos à utilização de sobreiro como combustível nos ensaios realizados.

No caso do sobreiro os FE apresentam um perfil mais irregular comparativamente com o pinheiro e eucalipto, uma vez que não apresentam uma tendência definida no caso do recuperador. Na lareira já é possível observar uma tendência semelhante aos casos anteriores, sobretudo com o eucalipto. Quer o perfil de emissão quer os FE são semelhantes para estas duas espécies, possivelmente devido a serem ambas *hardwood*.

Apesar da indefinição da tendência verifica-se que os períodos de maior emissão são coincidentes com o período de maior concentração de HCT no efluente gasoso, facto que vai ao encontro dos casos anteriores, revelando que o período inicial de secagem e aquecimento tem um efeito semelhante em todos os combustíveis.

No total dos ensaios realizados, os FE de PM₁₀ variam entre 1,66 - 35,61 g.kg⁻¹, 1,60 - 76,17 g.kg⁻¹ no recuperador e na lareira, respetivamente. Mais uma vez se verifica uma maior variabilidade dos FE na lareira, suportando o facto deste género de equipamento sofrer maior influência do ambiente envolvente.

No sobreiro o TC representa cerca de 60%, em termos médios, da massa das partículas emitidas quer na lareira quer no recuperador. Comparando com o eucalipto, verifica-se um comportamento análogo, uma vez que a emissão de EC comparativamente com a emissão de OC em ambos os casos é muito reduzida em qualquer dos equipamentos utilizados.

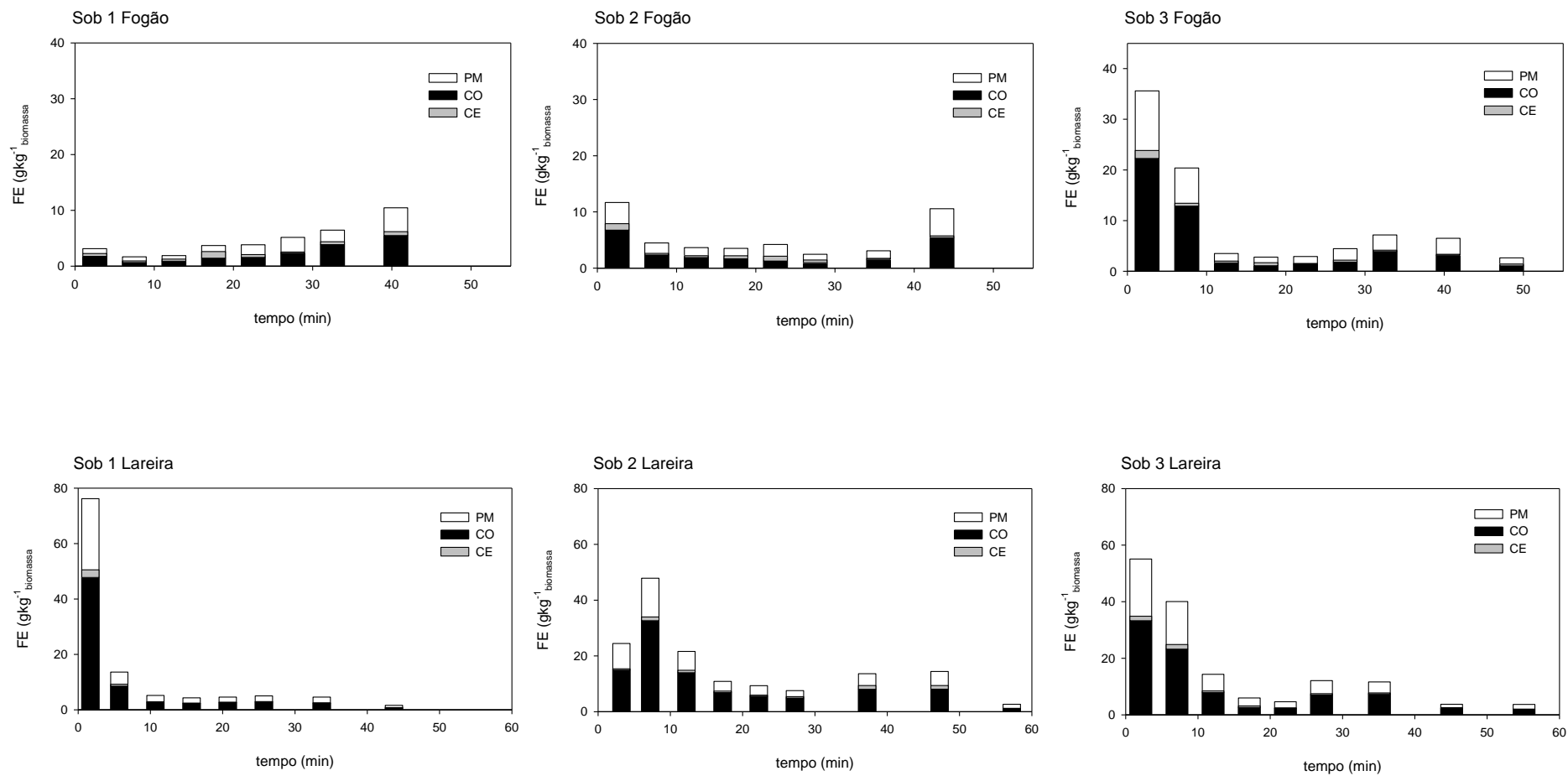


Figura 23 - Fatores de emissão de PM, OC e EC ao longo de cada ensaio de queima de sobreiro no fogão (recuperador) e na lareira.

4.2.2.4 SÍNTESE DOS FATORES DE EMISSÃO DE PM₁₀, OC E EC

Na tabela 6 é apresentada uma síntese dos FE determinados, bem como dos rácios mínimos e máximos de M.Org/PM e OC/EC.

Segundo Fine *et al.* (2001) é possível determinar os rácios de matéria orgânica (M.org) na massa das partículas da queima de biomassa, bastando aplicar um fator de conversão de 1,2 a 1,4 ao OC determinado. Neste caso aplicou-se um fator de 1,3 por ser o fator médio defendido por este autor.

No caso do recuperador, foi a queima de eucalipto que apresentou os FE de PM₁₀ e OC mais elevados, sendo que relativamente ao EC, foi no pinheiro que a emissão foi mais elevada.

Tabela 6 - Síntese dos fatores de emissão médios globais (g.kg^{-1} combustível, btq) e respetivo desvio padrão por espécie e tipo de equipamento. Apresentam-se ainda os rácios mínimos e máximos, matéria orgânica/PM₁₀ e OC/EC associados aos casos anteriores.

			Pinheiro	Eucalipto	Sobreiro
Recuperador	média $\pm \sigma$ (g kg^{-1} biom btq)	PM	3,99 \pm 1,71	6,57 \pm 3,41	6,39 \pm 1,94
		OC	1,74 \pm 0,70	3,65 \pm 1,88	3,38 \pm 1,27
		EC	1,39 \pm 0,50	0,52 \pm 0,20	0,49 \pm 0,06
	min. – máx.	M.org/PM	0,17 – 0,83	0,32 – 1,00	0,39 – 0,89
	min. – máx.	OC/EC	0,22 - 8,02	0,66 - 66,0	1,19 - 22,5
Lareira	média $\pm \sigma$ (g kg^{-1} biom btq)	PM	14,50 \pm 5,61	17,34 \pm 4,28	12,07 \pm 3,15
		OC	8,16 \pm 2,52	4,10 \pm 2,01	7,05 \pm 1,96
		EC	1,25 \pm 0,50	0,59 \pm 0,17	0,56 \pm 0,23
	min. – máx.	M.org/PM	0,35 – 0,94	0,47 – 0,82	0,56 – 0,89
	min. – máx.	OC/EC	0,50 - 110	2,74 - 124	4,41 - 47

Tendo em consideração os teores de humidade de cada espécie apresentada na tabela 2, apresenta-se na tabela 6 os fatores de emissão da tabela anterior expressos em base seca.

Tabela 7 - Síntese dos fatores de emissão médios globais (g.kg⁻¹ combustível, bs) e respetivo desvio padrão por espécie e tipo de equipamento.

			Pinheiro	Eucalipto	Sobreiro
Recuperador	média ± σ (g.kg ⁻¹ biom, bs)	PM	4,42±1,89	7,75±3,30	6,96±2,12
		OC	1,93±0,78	4,05±2,08	3,68±1,38
		EC	1,54±0,56	0,58±0,23	0,53±0,06
Lareira	média ± σ (g.kg ⁻¹ biom, bs)	PM	20,01±9,28	23,17±2,72	17,47±1,58
		OC	12,49±5,96	13,30±1,56	10,57±1,09
		EC	1,55±0,74	0,43±0,08	0,72±0,11

Os rácios de M.org/PM₁₀ e OC/EC apresentados na tabela são referentes aos rácios mínimos e máximos que se verificam ao longo de cada ensaio de combustão.

A matéria orgânica representa uma grande parte da massa de partículas emitida, atingindo gamas de valores que variam entre mínimos de 17% na queima de pinheiro no recuperador, até valores de 100% na queimada de eucalipto também no recuperador, o que indica que a queima destes combustíveis neste tipo de equipamentos não é suficientemente eficiente para oxidar a matéria orgânica. Contudo, este valor de 100% deve-se ao facto de estrar a ser feita uma aproximação, uma vez que, a matéria particulada contém iões e metais na sua constituição.

É possível observar que os FE na lareira são mais elevados para qualquer das espécies, comparativamente ao recuperador, e apresentam uma maior variabilidade. Isto é indicador de que este tipo de equipamento é fortemente influenciado pelas condições ambientes que o rodeiam.

Os rácios de OC/EC são muito variáveis ao longo de cada ciclo de queima, sendo esta variação mais acentuada na lareira.

4.2.2.5 COMPARAÇÃO COM OUTROS ESTUDOS

Gras *et al.* (2002) apresenta no relatório técnico n.º 5, valores limite de emissão de partículas em alguns países europeus. Na Suécia o limite é de 0,8 g.kg⁻¹ e na Áustria de 0,120 g.kg⁻¹. Na Noruega e no Reino Unido são permitidos valores mais elevados, 10 g.kg⁻¹ e 5,5 g.kg⁻¹, respetivamente. Tendo em conta os FE de PM₁₀ obtidos neste trabalho

e os utilizados na Suécia e Áustria, verifica-se que em nenhum dos casos (recuperador e lareira) esses valores são cumpridos. Quando comparado com os valores utilizados no Reino Unido, apenas o FE de PM na queima de pinheiro no recuperador cumpre esse limite. Comparando com o limite na Noruega, os FE de PM no recuperador encontram-se dentro do limite mas os da lareira excedem em larga medida o limite referido.

Segundo Core *et al*, (1982) para mitigar a emissão de partículas, o combustível deve ter um teor de humidade compreendido entre os 20 e os 30%. Neste trabalho os combustíveis sólidos apresentavam teores de humidade próximos dos 10%. Tendo isto em conta, se os combustíveis tivessem teores de humidade dentro da gama defendida pelo autor citado seria de esperar que os FE das partículas fossem menores.

Na tabela 8 encontra-se o resumo do conteúdo carbonoso das partículas do efluente resultante da queima de madeira realizado para este trabalho. Na tabela 9 encontram-se dados de um estudo análogo realizado por Gonçalves *et al.*, (2010).

O carbono orgânico e o carbono elementar representam respetivamente, 44,3 – 54,5% (m/m) e 7,9 – 33,2 % (m/m) da massa de partículas emitida durante a combustão no recuperador. Na lareira o carbono orgânico sofre um ligeiro aumento em detrimento do carbono elementar. Neste caso o OC representa entre 57,7 – 60,6% (m/m) e o EC 1,9 – 11,0 % (m/m) da massa de partículas.

A queima de pinheiro no recuperador foi a que apresentou a emissão mais elevada de EC (33,2%). Por outro lado a emissão de OC foi superior na queima de sobreiro na lareira.

No geral a lareira apresenta emissões mais elevadas para a fracção orgânica das partículas, enquanto o recuperador apresenta as emissões mais elevadas de carbono elementar.

Tabela 8 – Conteúdo carbonoso no efluente da queima de madeira (%m C/m PM₁₀).

		Tipo de madeira	OC	EC	OC/EC
Recuperador	P. pinaster	<i>Softwood</i>	44,3±7,5	33,2±5,5	1,33
	E. globulus	<i>Hardwood</i>	54,5±0,9	7,9±2,4	6,9
	Q. suber	<i>Hardwood</i>	51,7±7,1	10,6±5,2	4,9
Lareira	P. pinaster	<i>Softwood</i>	59,8±4,9	11,0±4,6	6,3
	E. globulus	<i>Hardwood</i>	57,7±2,4	1,9±0,1	30,1
	Q. suber	<i>Hardwood</i>	60,6±4,2	4,4±0,4	13,9

Tabela 9 - Conteúdo carbonoso no efluente da queima de madeira (%m/m PM₁₀) em fogão eco certificado (adaptado de Gonçalves *et al.*, 2010).

	Tipo de madeira	OC	EC	OC/EC
P. pinaster	<i>Softwood</i>	26,1±10,3	37,1±12,2	0,9
E. globulus	<i>Hardwood</i>	31,8±4,6	13,4±8,3	3,1
Q. suber	<i>Hardwood</i>	42,8±2,0	11,3±4,5	4,4
A. Longifolia	<i>Hardwood</i>	19,7±7,0	24,3±9,7	1,0
Madeira alpina (1)	<i>Hardwood</i>	49 - 56	10 - 21	2,6 - 5,7
Madeira americana (2)	<i>Hardwood</i>	51 - 59	3 - 23	2,6 - 17,3
Madeira americana (2)	<i>Softwood</i>	44 - 78	8 - 22	3,0 - 10,2

(1) Schmidl *et al.* (2008a); (2) Fine *t al.* (2004b).

4.2.3 COVs

Na Figura 24 e na tabela 12 estão representados os fatores de emissão dos diversos COV que foram identificados no decurso das análises efetuadas. No Anexo V encontram-se os valores dos respetivos FE com maior detalhe. Os FE determinados encontram-se em $\text{mg}_{\text{composto}} \cdot \text{kg}^{-1}$ de combustível (btq).

Como se pode constatar na figura e na tabela referidas anteriormente, o(s) composto(s) que apresentam o FE de mais elevado são o tolueno e o grupo formado pelo ciclohexano/benzeno. Além disso, e como seria e espetável tendo em conta os dados obtidos até anteriormente, é a lareira que apresenta os FE mais elevados para a grande maioria dos compostos. De salientar ainda que são os COV mais “leves” (cadeias de carbono inferiores a 10) que apresentam os FE mais elevados.

O ciclohexano e o benzeno são compostos que durante a análise são detetados em simultâneo, daí que o FE determinado seja para os dois em conjunto. Quer na lareira quer no recuperador é o que apresenta o fator de emissão mais elevado, seja qual for o combustível considerado. Foram determinados FE, para estes compostos, que variam entre os 74 - 558 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (queima de pinheiro) no recuperador e na lareira, respetivamente. Andreae e Merlet (2001) apresentam um FE para o benzeno, na queima de biocombustível, de 1,9 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de combustível seco.

O tolueno é o composto que apresenta o segundo FE mais elevado, com valores que variam entre 32 - 325 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ na queima de pinheiro no recuperador e na lareira respetivamente. No estudo referido no parágrafo anterior, o tolueno apresenta um FE de 1,1 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de combustível seco. As diferenças obtidas entre o FE determinados neste trabalho e os FE do estudo referido, podem dever-se por um lado à metodologia de

cálculo dos FE (neste trabalho o FE é determinado em btq) e por outro ao tipo de biocombustível ao qual o estudo se refere.

Por norma, compostos como α -pineno e β -pineno representam entre 83 a 87% da resina do pinheiro (Arrabal *et al.*, 2005). Contudo apenas o FE do α -pineno na lareira apresenta um valor elevado. Isto pode dever-se ao facto de, por um lado o combustível já estar demasiado seco e este compostos serem facilmente volatilizados mesmo à temperatura ambiente, ou as temperaturas atingidas e o tempo de residência na câmara de combustão não foram suficiente para oxidar estes compostos.

O eucaliptol é um composto que represente entre 70 a 80% do óleo essencial do eucalipto (Vincenzi *et al.*, 2002). No entanto, também neste caso o FE de emissão determinado é muito baixo. Isto pode dever-se ao facto de o combustível estar seco e como este composto está maioritariamente presente no óleo, ter já sido volatilizado.

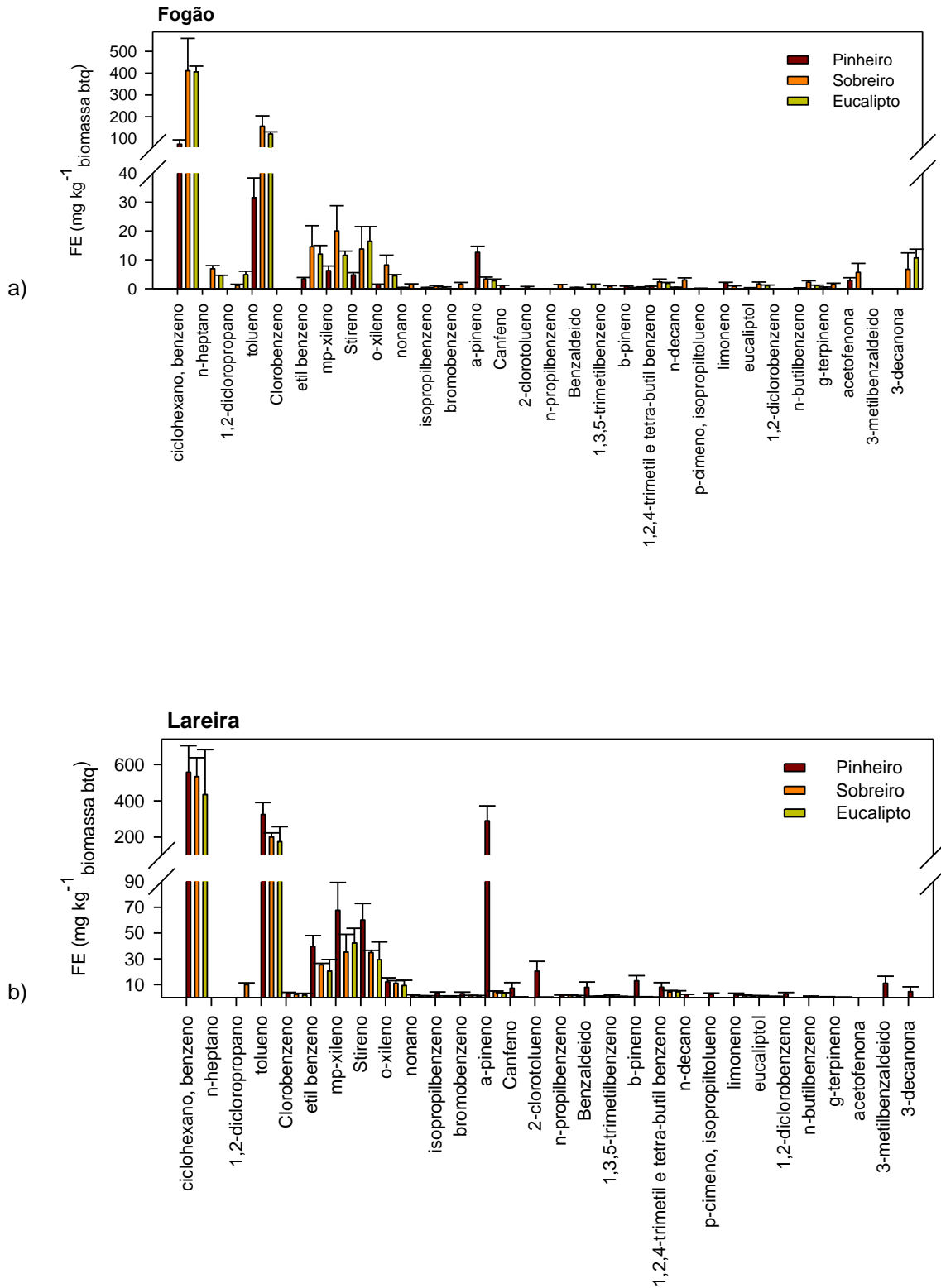


Figura 24 - Fatores de emissão de COV; a) recuperador; b) lareira.

Tabela 10 - Fatores de emissão de COV (mg.kg^{-1} biom, btq)

	Pinheiro recuperador	Pinheiro lareira	Eucalipto recuperador	Eucalipto lareira	Sobreiro recuperador	Sobreiro lareira
Ciclohexano, Benzeno	73,87±20,2	557 ± 145	405 ± 26	434 ± 247	411,08 ± 148	533 ± 104
n-heptano	nd	nd	4,52 ± 0,09	nd	6,90 ± 1,10	nd
1,2-dicloropropano	nd	nd	4,88 ± 1,15	nd	1,13 ± 0,37	10,0± 1,4
Tolueno	31,7 ± 6,8	324 ± 65	120 ± 9,5	175 ± 82	156 ± 47	201± 22
Clorobenzeno	nd	3,16 ± 0,90	nd	2,03 ± 1,26	nd	2,35± 0,77
Etil benzeno	3,3 ± 0,5	39,7 ± 8,4	11,9 ± 3	20,5 ± 8,9	14,56 ± 7,26	25,5 ± 1,2
<i>mp-xileno</i>	6,26 ± 1,59	67,7 ± 21,6	11,6 ± 1,5	42,3 ± 11,4	20,00 ± 8,76	35,3± 13,7
Stireno	4,78 ± 0,76	60,1 ± 12,8	16,5 ± 5,1	29,4 ± 13,8	13,72 ± 7,79	34,9 ± 1,70
o-xileno	1,48 ± 0,08	12,1 ± 3,3	4,45 ± 0,4	9,36 ± 3,98	8,20 ± 3,41	11,1 ± 2,04
Nonano	0,38 ± 0,07	1,52 ± 0,53	Nd	0,93 ± 0,42	1,49 ± 0,16	1,27 ± 0,15
Isopropilbenzeno	0,37 ± 0,07	3,30 ± 1,08	0,53 ± 0,09	0,99 ± 0,33	0,83 ± 0,29	1,23 ± 0,08
Bromobenzeno	nd	3,00 ± 1,23	Nd	1,32 ± 0,25	1,58 ± 0,57	1,47 ± 0,20
α -pineno	12,5 ± 2,1	289 ± 82	2,74 ± 0,60	3,30 ± 0,47	3,35 ± 0,65	4,71 ± 0,38
Canfeno	1,04±0,10	7,30 ± 4,24	nd	nd	nd	0,52 ± 0,08
2-clorotolueno	0,67 ± 0,10	20,4 ± 7,6	nd	nd	nd	0,41 ± 0,06
n-propilbenzeno	nd	1,61 ± 0,33	nd	0,96 ± 0,65	1,34 ± 0,09	1,56 ± 0,33
Benzaldeido	0,41± 0,03	7,89 ± 4,20	1,43 ± 0,12	1,13 ± 0,15	nd	0,96 ± 0,07
1,3,5-trimetilbenzeno	nd	1,40 ± 0,68	nd	0,59 ± 0,21	0,74 ± 0,30	0,80 ± 0,13
β -pineno	0,79 ± 0,08	12,9 ± 4,1	0,49 ± 0,12	0,39 ± 0,06	0,35 ± 0,05	0,58 ± 0,11
1,2,4-Trimetilbenzeno, Tetra-butilbenzeno	0,82 ± 0,04	8,03 ± 3,48	1,85 ± 0,28	4,52 ± 0,69	2,31 ± 1,01	4,46 ± 1,01
<i>n-decano</i>	0,50 ± 0,04	2,10 ± 0,41	nd	nd	3,01 ± 0,74	nd
p-cimeno, Isopropiltolueno	0,14 ± 0,01	2,49 ± 1,00	nd	0,53 ± 0,13	0,65 ± 0,11	nd
Limoneno	1,96 ± 0,25	2,10 ± 1,33	nd	1,29 ± 0,08	0,81 ± 0,18	1,40 ± 0,48
Eucaliptol	0,30 ± 0,05	1,05 ± 0,44	1,0 ± 0,24	0,74 ± 0,21	1,63 ± 0,65	0,70 ± 0,03
1,2-diclorobenzeno	nd	2,93 ± 1,03	nd	nd	1,05 ± 0,14	1,31 ± 0,30
n-butilbenzeno	0,31± 0,00	0,82 ± 0,40	1,06 ± 0,16	0,45 ± 0,18	2,26 ± 0,46	nd
g-terpineno	0,48 ± 0,09	nd	nd	nd	1,60 ± 0,26	0,29 ± 0,17
Acetofenona	2,84 ± 0,92	nd	nd	nd	5,62 ± 3,14	nd
3-metilbenzaldeido	nd	11,09 ± 5,41	22,7 ± 5,92	nd	nd	nd
3-decanona	nd	4,55 ± 3,72	10,6 ± 3,03	nd	6,73 ± 5,65	nd

nd – não detetado

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos durante a realização dos ensaios experimentais permitiram atingir o objetivo inicialmente proposto, em virtude de ter sido possível reunir todo um conjunto de dados de acerca dos fatores de emissão de gases, PM_{10} , OC e EC.

Os diferentes tipos de combustíveis utilizados apresentam comportamentos diferentes entre eles durante a combustão. Contudo, os perfis de emissão tendem a ser muito semelhantes, o que sugere uma manutenção dos fatores de emissão quando as condições dos equipamentos são as mesmas.

Globalmente a lareira apresenta FE superiores para todos os tipos de gases amostrados bem como para as PM_{10} , OC, EC e COV. Como é um equipamento no qual a câmara de combustão é aberta, está sujeito às condições do ambiente envolvente, pelo que variações neste vão provocar alterações na forma como a combustão decorre, influenciando a velocidade, as temperaturas de combustão e conseqüentemente os perfis de emissão.

Por outro lado, no recuperador, as condições de combustão são mantidas visto que decorrem numa câmara fechada, pelo que se obtiveram FE mais baixos. No entanto, pode concluir-se que nos períodos iniciais da combustão, a admissão de ar à câmara é deficiente, provocando emissão acentuada de CO e HCT devido à carência de O_2 na combustão, não permitindo uma oxidação eficiente destes compostos.

Este processo pode ser mitigado de duas formas, por um lado aumentando o caudal de entrada de ar, por outro aumentando o tempo de residência dos gases na câmara. Estas alterações são passíveis de aumentar a extensão da oxidação do CO a CO_2 e por conseqüência a redução da sua emissão. No entanto, deve ter-se em atenção que este efeito pode provocar uma diminuição das temperaturas de combustão contrabalançando o efeito pretendido.

Os perfis de emissão de PM_{10} , OC e EC indicam que os FE mais elevados ocorrem nos minutos iniciais da combustão, possivelmente devido às baixas temperaturas e turbulência para promover uma mistura eficiente, serem insuficientes.

A matéria orgânica presente nas partículas, assim como os rácios de OC/EC apresentam grande variação ao longo da queima, sendo que é na queima de eucalipto no

recuperador que se verifica a maior variação de matéria orgânica nas partículas. Além disso, é também na queima de eucalipto, mas na lareira, que se verifica a maior variabilidade dos rácios de OC/EC.

Os dois tipos de *hardwood* utilizados (eucalipto e sobreiro) apresentam os FE de emissão mais elevados de PM e OC no recuperador, enquanto o pinheiro (*softwood*) apresenta os FE de emissão de EC mais elevados quando é queimado na lareira. Os rácios de OC/EC mais elevados nas espécies de *hardwood* indicam isso mesmo, isto é, que este tipo de madeira tem uma emissão de carbono orgânico mais elevada que o pinheiro.

Seguindo a mesma linha de comportamento que nos casos anteriores, é na lareira que se verificam os FE de COV mais elevados. São os compostos com número de carbonos até 10 que apresentam maiores FE. Este facto sugere que estes compostos são facilmente volatilizados mesmo a baixas temperaturas, não permanecendo na câmara de combustão tempo suficiente para que possam ser oxidados na combustão.

Em termos globais e tendo em conta a emissão de HCT, os COV identificados representam cerca de 4,8% da emissão na queima de pinheira no recuperador. Na lareira esse valor sobe para 12,1%. No eucalipto, os COV representam 11,9% e 4,2% no recuperador e na lareira, respetivamente. Os COV emitidos na queima de sobreiro no recuperador representam 9,9% dos HCT e 4,7% na queima desta madeira na lareira.

6. PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

Para trabalho futuro, propõem-se melhorias ao nível do sistema de amostragem de gases, nomeadamente monitorizando a evolução da emissão de vapor de água, para poder determinar até que ponto os perfis de emissão sofrem a sua influência.

Monitorização em contínuo dos caudais de diluição de gases e partículas.

Alterações aos equipamentos também devem ser consideradas. No recuperador propõe-se um aumento do caudal de ar primário, ou a injeção de ar secundário no leito de combustão. Com isto pretende-se aumentar a oxidação de CO e HCT levando a uma diminuição da sua emissão.

Na lareira deve ser equacionado um sistema que permita por um lado diminuir o caudal de admissão de ar, podendo assim atingir-se temperaturas de combustão mais elevadas. Por outro lado, com o intuito de diminuir as emissões deste equipamento, propõe-se que seja aumentado o tempo de residência dos gases dentro da câmara de combustão.

A utilização de combustíveis com teores de humidade superiores para averiguar o seu efeito na emissão de PM. Além disso, será de considerar a utilização de misturas de combustíveis.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arrabal, C., Cortijo, M., Simón, B., F., Vallejo, M., C., G., Cadahía, E., (2005), "Differentiation among five Spanish *Pinus pinaster* provenances based on its oleoresin terpenic composition", *Biochemical Systematics and Ecology* 33, 1007-1016
- Afonso, J., Pio, C., Oliveira, T., Avaliação da Determinação de Carbono Orgânico e Carbono Negro por um Método Termo Óptico, Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente, Lisboa, Portugal, 27-29/10/2004.
- Almeida, E. M. A., "Aerossol carbonoso: contribuição para a sua caracterização". Tese de Mestrado 2009, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Alves, C.A., Gonçalves, C., Pio, C., Evtyugina, M., Rocha, A.C., Caseiro, A., Mirante, F., Puxbaum, H., Schmidl, C., Carvalho, F., Oliveira J., (2009), Chemical characterization of PM₁₀ emissions from common Portuguese tree species in a wood burning stove. European Aerosol Conference, 2009.
- Alves, C., Vicente, A, Monteiro, C., Gonçalves, C., Evtyugina M., Pio, C. (2011a). Emission of trace gases and organic components in smoke particles from a wildfire in a mixed-evergreen forest in Portugal. *Science of the Total Environment* 409, 1466–1475
- Alves, C., Vicente, A., Nunes, T., Gonçalves, C., Fernandes, A.P., Mirante, F., Tarelho, L., Sanchez de La Campa, A., Querol, X., Caseiro, A., Monteiro, C., Evtyugina, M., Pio, C. (2011b). Summer 2009 wildfires in Portugal: emission of trace gases and aerosol. *Atmospheric Environment* 45, 641-649
- Andrea, M., Talbot R., Andrea, T., Harris R., (1988), Formic and acetic acid over the central Amazon region, Brazil. 1. Dry season. *J. Geophys. Res.*, pp. 1616–1624.
- Andreae, M., O., e Merlet, P., (2001), "Emission of trace gases and aerosols from biomass burning". *Global Biogeochemical Cycles*, Vol. 15, 955 - 966.
- Asmadi, M., Kawamoto, H., Saka S., (2011), Gas- and solid/liquid-phase reactions during pyrolysis of softwood and hardwood lignins, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92, 417–425

- Balatinecz, J.J. (1983). The potential of densification in biomass utilization, *Biomass Utilization*, 67: 181-190.
- Beauchamp, J., Herbig, J., Gutmann, R., Hansel A., (2008), On the use of Tedlar bags for breath-gas sampling and analysis, *Journal Of Breath Research*, 2 046001.
- Calvo, A.I., Tarelho, L.A.C., Duarte, M., Nunes, T., Evtugina, M., Alves, C., Pio C., Castro, A., Fraile, R., (2011), A comparative study of particle emissions from Portuguese wood stove and fireplace devices, *Reunión Española de Ciencia y Tecnología de Aerosoles – RECTA 2011*.
- Caseiro, A., Bauer, H., Schmidl, C., Pio C.A., Puxbaum, H., (2009), Wood burning impact on PM₁₀ in three Austrian regions. *Atmospheric Environment* 43, 2186-2195.
- Castro, L.M., *Composição e origem dos poluentes particulados numa atmosfera costeira. Tese de Doutoramento 1997, Departamento de Ambiente e Ordenamento Universidade de Aveiro.*
- CE (2005). Comissão Europeia, Plano de Ação Biomassa, COM (2005) 628.
- CE (2006). Comissão Europeia, Roteiro das energias renováveis: Energias renováveis no Século XXI: construir um futuro mais sustentável, COM (2006) 848.
- CE (2008). Comissão Europeia, Promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, COM (2008) 30.
- Core, J.E., Cooper, J.A., DeCesar, R.T., Houck J.E., (1982), Residential wood combustion study, EPA 910/9-9-82-089a.
- Core, J.E., Cooper, J.A., Neulicht, R.M., (1984), Current and projected impacts of residential wood combustion on Pacific Northwest air quality. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 34, 138–143.
- Dennis, A., Fraser, M., Anderson, S., Allen, D., (2002), Air pollutant emissions associated with forest, grassland and agricultural burning in Texas. *Atmospheric Environment*, 36 (23), 3779-3792.
- Demirbas A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 30: 219-230.

- EEA (2006), International Energy Agency, How much bioenergy can Europe produce without harming the environment? *EEA Report*, 7.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., (2004) "Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species". *Environ. Eng. Sci.* 21, 705-721.
- Gelencsér, A., May, Simpson, B., Sánchez-Ochoa, D., Kasper-Gield, A., Puxbaum, A., Caseiro, A., Pio, C., Legrand, M., (2007), "Source apportionment of PM_{2,5} organic aerosol over Europe: primary/ secondary. natural antropogénic, fossil/biogénic origin". *Journal of Geophysical Research* 112, D23S04.
- Glasius, M., Ketzel, M., Wahlin, P., Jensen, B., Mønster, J., Berkowicz, R., Palmgren, F., (2006). "Impact of wood combustion on particle levels in a residential area in Denmark." *Atmospheric Environment* 40 (37): 7115-7124.
- Gras, J., Meyer, C., Weeks, I., Gillett, R., Galbally, I., Todd, J., Carnovale, F., Joynt, R., Hinwood, A., Berko, H., Brown, S., (2002). Technical Report No. 5, "Emissions from domestic solid fuel burning appliances (wood-heaters, open fireplaces)." Environment Australia, URL: <http://www.environment.gov.au>
- Gonçalves, C., Alves, C., Evtyugina, M., Mirante, F., Pio, C., Caseiro, A., Schmidl, C., Bauer, H., Carvalho, F., (2010). "Characterisation of PM10 emissions from woodstove combustion of common woods grown in Portugal." *Atmospheric Environment* 44(35): 4474-4480.
- Gonçalves, C., Alves, C. and Pio, C., (2011), "Inventory of particulate organic compound emissions from residential wood combustion in Portugal." *Atmospheric Environment*. (submitted for publication)
- Hedberg, E., Kristensson, A., Ohlsson, M., Johansson, C., Johansson, P., Swietlicki, E., Vesely, V., Wideqvist, U., Westerholm, R., (2002), Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove. *Atmospheric Environment* 36, 4823–4837
- Jacob, D., Wofsy, S., (1988), Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest. *J. Geophys. Res.*, 93 pp. 1477–1486

- Johansson, L. S. e Leckner, B. (2004). "Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets." *Atmospheric Environment* 38(25): 4183-4195. Agblevor, F.A., Besler, S., Wiseloge, A.E. (1995). Fast Pyrolysis of Biomass Feedstocks, *Energy and Fuels*, 9: 635-640.
- Kaufman, Y.J., Hobbs, P. V., Kirchoff, V., Artacho, P., Remer, L., Holben, B. N., King, M. D., Ward, D. E., Prins, E. M., Longo, K. M., Matos, L. F., Nobre, C.A., Spinhime, J. D., Thompson, J. Q., Gleason, A. M, Christopher, S. A. and Tsay, S. C., (1998), Somke, Clouds and Radiation-Brazil (SCAR-B) experiment. *J. Geophys. Res-A*, 103, 31783-31808.
- Krecl, P., Larson, E., H., Strom, J., Johanson, C., (2008), "Contribution of residential wood combustion and other sources to hourly winter aerosol in Northern Sweden determined by positive matrix factorization.", *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 3639 - 3653.
- Koppman, R., Craplewski, K. V. and Reid, J.S., (2005), "A review of biomass burning emission, part I: gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds and nitrogen containing compounds". *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 5, 10455-10516.
- Kowalczyk, J.F., Bosserman, P.B., Tomblason, B.J., (1981), "Particulate emissions from new low emission wood stove designs measured by EPA method V". In: Presented at the 1981 International Conference on Residential Solid Fuels. Oregon Department of Environmental Quality.
- Martins, J. V., Artaxo, P., Liousse, C., Reid, J. S., Hobb, P. V. and Kaufman, Y.J., (1998) Effects of black carbon content, particle size and mixing on light absorption by aerosols from biomass burning in Brazil., *J. Geophys. Res-A*, 103, 31783-31808.
- McConnell, J.R., Edwards, R., Kok, G. L., Flanner, M.G., Zender, C.S., Saltzman, E.S., Banta, J.R., Pasteris, D.R., Carter, M.M., Kahl, J.D.W., (2007), 20th Century industrial black carbon emissions altered arctic climate forcing. *Science* 317:138
- McDonald, J.D., B. Zielinska, E.M., Fujita, J.C., Sagebiel, J.C., Chow, J.G., Watson, (2000), Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion, *Environmental Science and Technology* 34, 2080–2091

- Ming, J., Xiao, C., Cachier, H., Qin, D., Qin, X., Li Z., Pu, J., (2009) Black Carbon (BC) in the snow of glaciers in west China and its potential effects on albedos., *Atmospheric Research* 92, 114-123.
- Pio, C., Castro, L.M., Ramos, M.O., (1994), 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 Physic-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants*. Report EUR 15609/2 EN, pp. 706-711
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Clayes, Gelencsér, M., Legrand, A. M., Preunkert S., Pio, C., (2007). *J. Geophys. Res.* 112, D23S05
- Reid, J. S., Koppmann, R., Eck, T. F., Eleuterio, D.P., (2005), A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 799-825.
- Reid, J.S., Eck, T.F., Christopher, S.A., Koppmann, R., Dubovik, O., Eleuterio, D.P., Holben, B.N., Reid, E.A., Zhang, J., (2005b). A review of biomass burning emissions, Part III: Intensive optical properties of biomass burning particles. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 827–849.
- Rose, D., Nowak, A., Achtert, P., Wiedensohler, A., Hu, M., Shao, M., Zhang, Y., Andreae, M.O., Pöschl, U., (2010). Cloud condensation nuclei in polluted air and biomass burning smoke near the mega-city Guangzhou, China Part 1: Size-resolved measurements and implications for the modeling of aerosol particle hygroscopicity and CCN activity. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 3365-3383.
- Rosenfeld, D., Lohmann, U., Raga, G.B., O'Dowd C.D., Kulmala, M., Fuzzi, S.A.R., Andrea, M.O., 485 (2008). Flood or drought: How do aerosols affect precipitation? *Science* 321, 1309-1313.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. (2001), Measurement of emissions from air pollution sources: 3. C-1 – C-29 organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environ. Sci. Technol.*, 35(9), 1716-1728.
- Schmidl, C., Marr, I.L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper Giebl, A., Puxbaum, H., (2008a). Chemical characterization of fine particle emissions from

- wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. *Atmospheric Environment* 42, 126 - 141.
- Staiss, C., Pereira, H. (2001). Biomassa, energia renovável na agricultura e no sector florestal. *Agros*, 1: 21-30.
- Simoneit, B. R. T. (2002). "Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion." *Applied Geochemistry* 17: 129–162.
- Silva, D. F. R; “Efeito do envelhecimento da biomassa sobre as características do biocombustível “, Tese de Mestrado 2009, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Skytte, K., Meibom P., Henriksen T. (2006). Electricity from biomass in the European Union – With or without biomass import. *Biomass and Bioenergy*, 30: 385-392.
- Tarelho, L.A.C., Neves, D.S.F. e Matos, M.A.A. (2007). Caracterização das condições de combustão num leito fluidizado com alimentação de pellets de resíduos florestais. In 9ª Conferência Nacional do Ambiente, 18-20 Abril, Aveiro, Portugal, Vol. 3, 1035-1042.
- 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, 1211 – 1222.
- Tissari, J., K. Hytönen, Lyrranen, J., Jokiniemi, J., (2007). "A novel field measurement method for determining fine particle and gas emissions from residential wood combustion." *Atmospheric Environment* 41(37): 8330-8344.
- De Vincenzi, M., Silano, M., De Vincenzi, A., Maialetti, F., Scazzocchio, B., (2002), "Constituents of aromatic plants: eucalyptol", *Fitoterapia*. 73, 269-275.
- Wardoyo, A. Y. P., “Biomass Burning: Particulate Emissions, Characteristics and airborne measurements”, Tese de Doutoramento 2007, School of Physical and Chemical Sciences, Queensland University of Technology.
- Yokelson, R.J., Crouse, J.D., DeCarlo, P.F., Karl, T., Urbanski, S., Atlas, E., Campos, T., Shinozuka, Y., Kapustin, V., Clarke, A.D., Weinheimer, A., Knapp, D.J., Montzka, D.D., Holloway, J., Weibring, P., Flocke, F., Zheng, W., Toohey, D., Wennberg,

P.O., Wiedinmyer, C., Mauldin, L., Fried, A., Richter, D., Walega, J., Jimenez, J.L., Adachi, K., Buseck, P.R., Hall, S.R., Shetter, R., (2009), Emissions from biomass burning in the Yucatan. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 5785e5812.

Zhang, J., Smith, K.R., Ma, Y., Ye, S., Jiang, F., Qi W., Liu, P., Khalil, M.A.K., Rsmussen, R.A., Thorneloe S.A., (2000). *Atmos. Environ.* 34, 4537-4549

8. ANEXOS

Anexo I – Representação esquemática do sistema de amostragem do recuperador

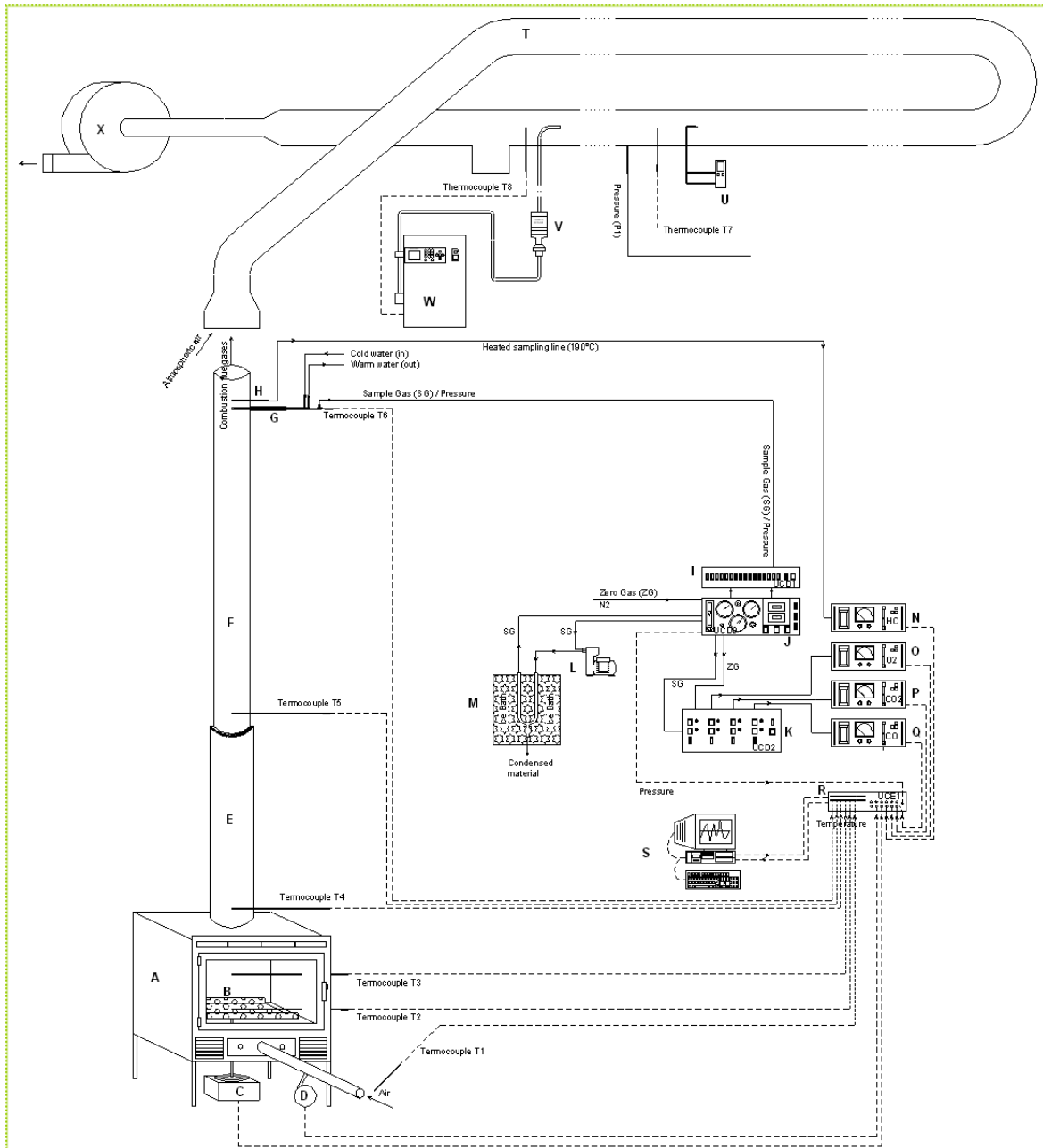


Figura 25 - Representação esquemática da instalação experimental (recuperador). A linha tracejada representa o circuito elétrico, a linha contínua o circuito pneumático.

Legenda da figura:

A – recuperador, B – grade de carga, C – sensor de massa, D – medidor de fluxo de ar, E – cobertura de 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 PM₁₀, X – ventilador.

Anexo II – Representação esquemática da lareira

1 – representação esquemática da lareira

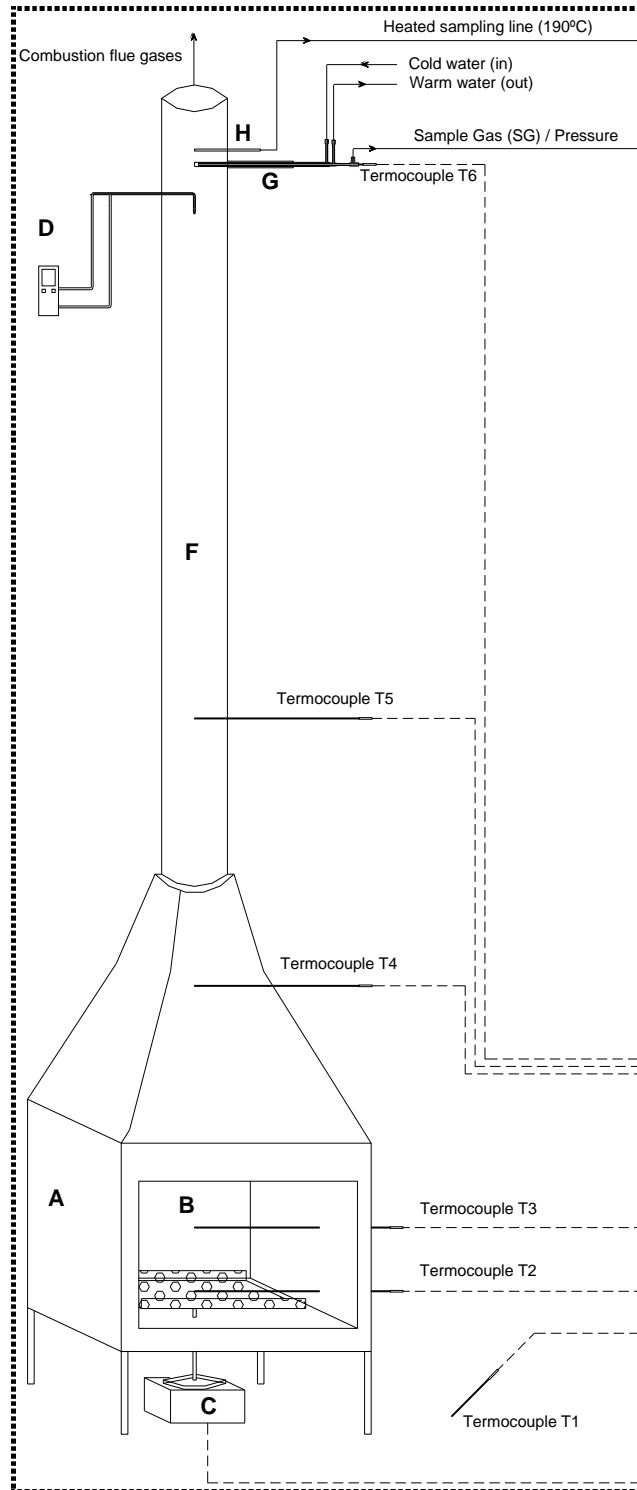


Figura 26 - Representação esquemática da instalação experimental (lareira).

Anexo III – Calibração do sistema termo-ótico

1 – analisador de CO₂

Tabela 11 - Relação entre as concentrações dos padrões e o analisador de CO₂

Padrão de CO ₂ (ppm)	Analisador CO ₂ (ppm)
40 ± 2%	41,71
80 ± 2%	77,97
337 ± 5 ppm	339,02
800 ± 5%	790,32

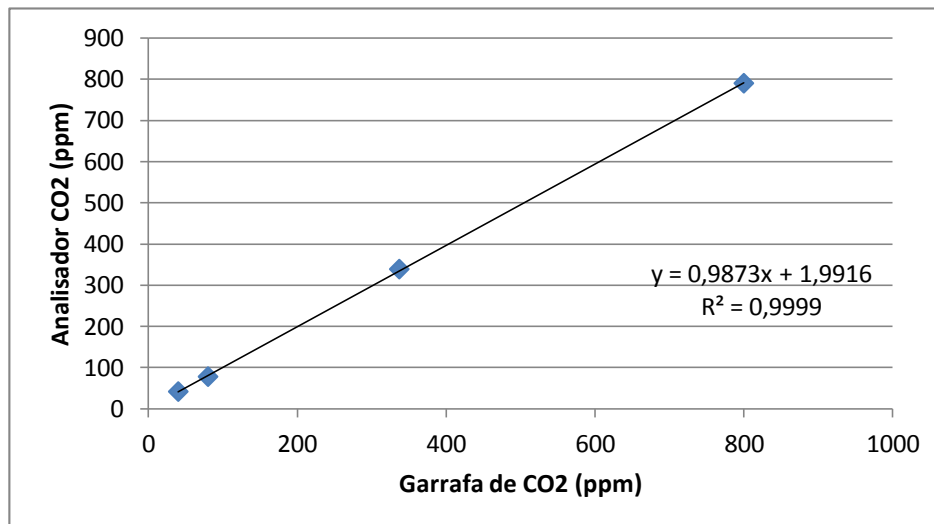


Figura 27 - Correlação entre as concentrações dos padrões e as concentrações medidas no analisador.

2 – Calibração do medidor de caudal mássico, utilizado para controlo dos caudais dos gases durante a determinação das frações de OC e EC.

Tabela 12 - Relação entre o caudal do MCM e do Medidor de bolha de sabão

MCM (ml/min)	Soap Bubble (ml/min)
112,861	107,00
212,333	202,20
357,633	343,00
476,233	464,20
75,551	73,80

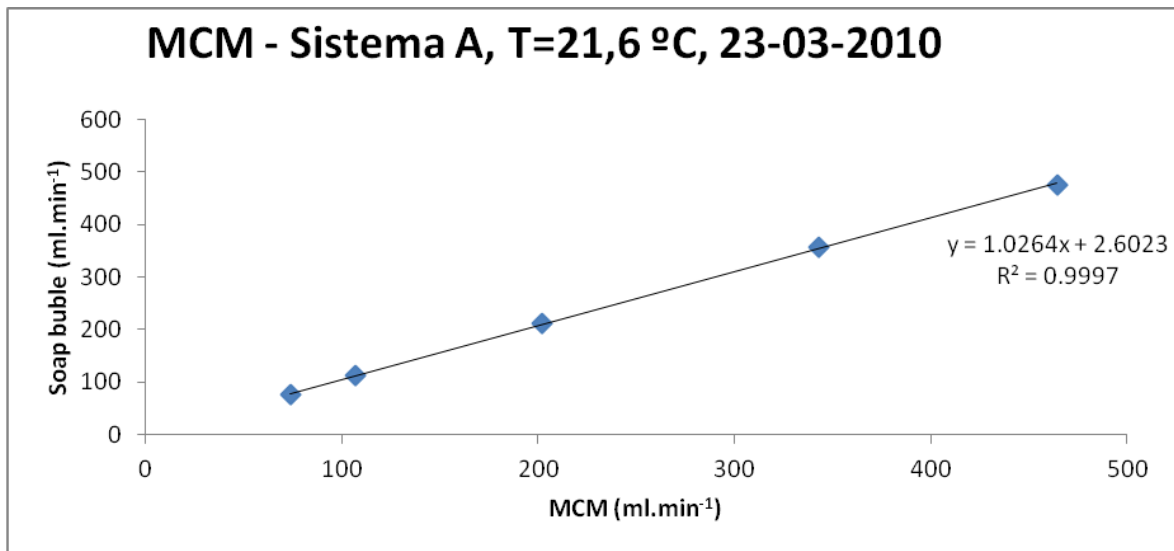
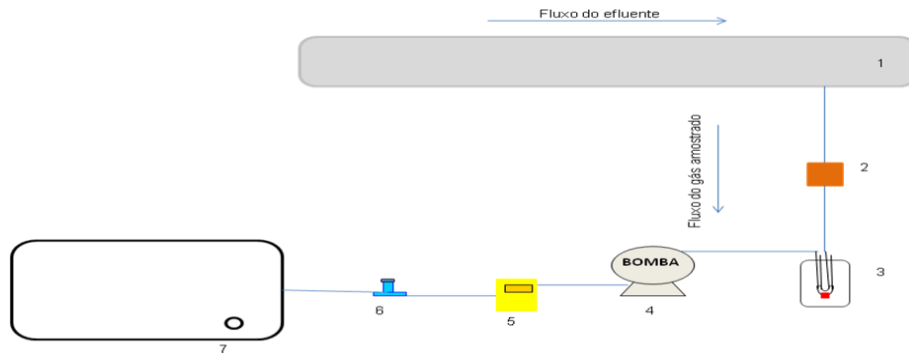


Figura 28 - Correlação entre os caudais do MCM e do medidor de bolha de sabão

Anexo IV – Amostragem de COV

1 – Amostragem de COV no saco

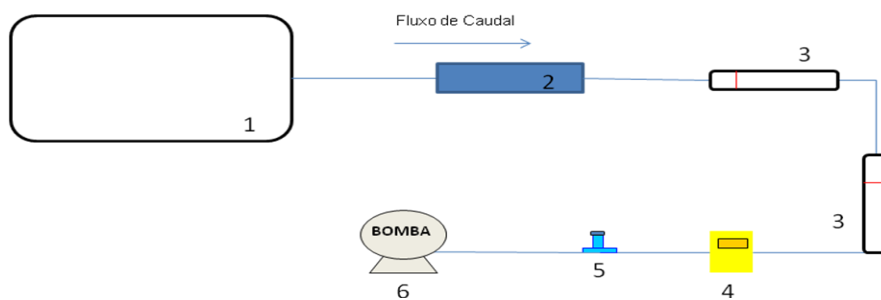


Legenda da figura:

- 1 – Túnel de diluição;
- 2 – Suporte filtro de partículas;
- 3 – Condensador;
- 4 – Bomba;
- 5 – Medidor de caudal;
- 6 – Válvula de controlo de caudal;
- 7 – Saco de "Tedlar"

Figura 29 - Esquema de amostragem de VOC no saco de teflon

2 – Amostragem de COV nos tubos de adsorção

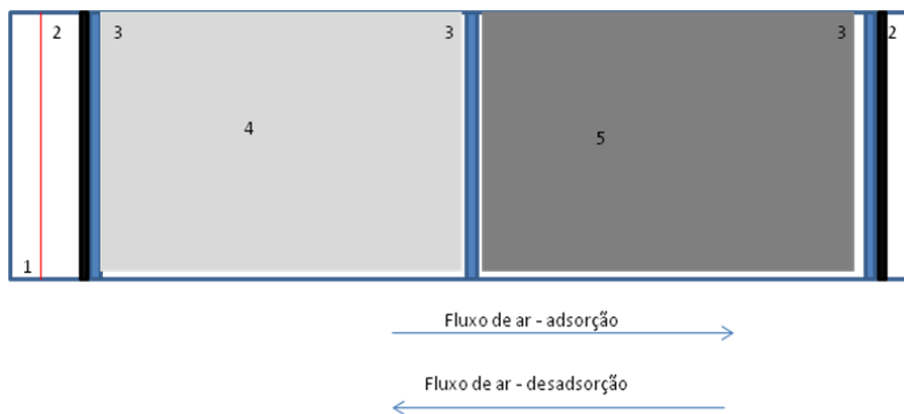


Legenda da figura:

- 1 – Saco de "Tedlar";
- 2 – Tubo com K_2CO_3 ;
- 3 – Tubo de aço inoxidável com "Carbopack" B e C;
- 4 – Medidor de Caudal;
- 5 – Válvula de controlo de caudal;
- 6 – Bomba

Figura 30 - Amostragem de COV no tubo de adsorção

3 – Tubo de adsorção



Legenda da figura:

- 1 – Risco que indica a posição do tubo;
- 2 – Rede metálica;
- 3 – Lã de vidro;
- 4 – Carbopack C;
- 5 – Carbopack B

Figura 31 - Esquema de tubo de adsorção