



**Ana Isabel Vilaça  
Neto**

**Estudo comparativo das emissões de *pellets* não  
comerciais numa caldeira doméstica**





**Ana Isabel Vilaça  
Neto**

**Estudo comparativo das emissões de *pellets* não  
comerciais numa caldeira doméstica**

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



Dedico este trabalho aos meus pais e ao meu irmão, por todo o apoio financeiro.



## **o júri**

presidente

**Professor Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira**

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

**Professora Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes**

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

**Doutora Vânia Isabel Ferreira Martins**

Bolseira de investigação de pós-doutoramento do Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares (C2TN) do Instituto Superior Técnico de Lisboa



## **agradecimentos**

Queria agradecer à Prof. Teresa, à Dra. Célia, à Estela e ao Ricardo, sem estas 4 pessoas não haveria uma dissertação onde colocar estes agradecimentos.

Agradeço aos amigos que fiz nesta longa caminhada e que tornaram as minhas noites académicas bem mais animadas Catarina, Lúcia, Andreia, Tina, Alda, Lúgia e Cátia. Obrigado.

Tina um especial obrigado a ti, que te tornaste uma pessoa ainda mais próxima neste último ano, passando de amiga a irmã.

Agradeço à minha colega de laboratório Rita (de quem tenho muitas saudades), que neste momento está nos Açores, mas mesmo assim continua a apoiar-me.

Um muito obrigado ao Bruno e à Gabi pelas mensagens que me mandaram quando isto esteve complicado. Todas as mensagens fizeram a diferença.

Obrigado a ti Filipa, por todas as vezes em que me ajudaste a ficar gorda. Sem o teu apoio e as nossas idas aos doces isto teria sido muito mais difícil.

Cátia, Hélder, Sara, Fábio, Carina, John, Anabela e Cláudia, agradeço todas as noites mal dormidas que me deram em Santo Tirso.

Um especial obrigado às minhas irmãs de coração Cátia e Cláudia por todo o apoio. Nas alturas mais difíceis as vossas palavras fizeram toda a diferença. Às vezes um simples “tu consegues” dado por vocês muda tudo.

Obrigado à minha família, pela ajuda financeira. Sem vocês nunca teria feito esta caminhada.

Obrigado a todos que acreditaram em mim.



## palavras-chave

Biomassa, Combustão, *Pellets*, Fatores de emissão, Gases de combustão, PM, EC e OC.

## resumo

Os poluentes resultantes da combustão doméstica têm efeitos prejudiciais na saúde pública e causam perturbações na química da atmosfera e no clima. Assim, surgem os *pellets* como um biocombustível sólido, composto essencialmente por biomassa densificada, com uma qualidade consistente, apresentando um baixo teor de humidade, densidade energética elevada, tamanho e forma homogêneos, associada a uma menor emissão de poluentes atmosféricos no processo de combustão.

Atendendo às repercussões das emissões torna-se importante fazer um estudo comparativo de emissões para atmosfera durante a queima de *pellets* numa caldeira doméstica.

Os *pellets* utilizados são constituídos por 80% de choupo e 20% de palha de cereal. A madeira de choupo foi submetida a 3 tratamentos diferentes: fertilização com lama de esgoto (BIOSOLIDS), com lama de uma ETAR (MUD) e sem fertilização (CONTROL). A amostragem de gases de combustão foi realizada junto à chaminé, através de um analisador de gás infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), enquanto a colheita de partículas se realizou no túnel de diluição acoplado à chaminé.

As condições de operação foram caracterizadas através das concentrações de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO, e da temperatura na câmara de combustão. Os elevados valores para o CO, estão associados às baixas temperaturas de combustão. A concentração de HCl nos gases está associada ao teor de cloro presente na biomassa, e foi menor para os pellets obtidos de choupo CONTROL. Isto pode ser explicado pela presença de cloro na fertilização que a madeira de choupo recebeu antes da peletização. O teor de cinzas demonstrou ser um parâmetro importante, no fator de emissão das partículas. Os pellets com maiores teores de cinzas, foram os que emitiram mais material particulado.

Não foi possível perceber se os tipos de tratamentos aplicados às plantações de choupo tiveram alguma influência nas emissões, com exceção verificada na emissão de HCl.



**keywords**

Biomass, Combustion, *Pellets*, Emission factors, Combustion gases, PM, EC, OC

**abstract**

Pollutants resulting from domestic combustion have harmful effects on public health and cause disturbances in the chemistry of the atmosphere and the climate. Thus, pellets arise as a solid biofuel, consisting essentially of densified biomass, with a consistent quality, presenting a low moisture content, high energy density, homogeneous size and shape, associated to a lower emission of atmospheric pollutants in the combustion process.

In view of the repercussions of emissions, it is important to make a comparative study of emissions to atmosphere during pellet burning in a domestic boiler.

Pellets are composed of 80% poplar and 20% cereal straw. The poplar wood was obtained under 3 different treatments: fertilization with sewage sludge (BIOSOLIDS), with sludge from a WWTP (MUD) and without fertilization (CONTROL).

A flue gas sample has been sampled over time through a greenhouse gas analyzer with the Fourier transform, while particle collection has produced no dilution tunnel coupled to the stack.

The operating conditions are the CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CO emissions, and the temperature in the combustion chamber. The values for CO are used at low combustion temperatures. The concentration of HCl in the gases is associated with the chlorine content present in the biomass, and the lowest concentrations was observed for CONTROL wood. it must be explained by the presence of chlorine in the fertilization that the poplar wood received before the pelletization. The ash content has been shown to be important in the emission factor of the particles. Pellets with higher ash contents were the ones that emitted more particulate material.

It was not possible to understand the types of tests that are applied to the chud plantations, having some influence on them, with the exception of the emission of HCl.



# Índice

<b>1. Introdução</b> .....	1
1.1. Enquadramento .....	1
1.2. Objetivos .....	2
1.3. Estrutura da Dissertação.....	2
<b>2. Biomassa e Emissões de Poluentes</b> .....	3
2.1. Biomassa Lenhosa.....	3
2.1.1. Pellets.....	4
2.2. Processo de Combustão de Biomassa .....	8
2.3. Tipos de Equipamentos de Combustão .....	10
2.3.1. Lareira Aberta.....	11
2.3.4. Caldeiras a Lenha .....	13
2.3.5. Salamandras e Caldeiras a Pellets.....	13
2.3.6. Fogões .....	14
2.4. Poluentes Emitidos para a Atmosfera .....	15
2.4.1. Matéria Particulada.....	17
2.4.2. Carbono Orgânico e Carbono Elementar .....	18
2.5. Fatores de Emissão .....	19
<b>3. Metodologia</b> .....	23
3.1. Caracterização da Biomassa .....	23
3.2. Equipamento de Combustão .....	26
3.3. Determinação dos Gases de Combustão.....	28
3.4. Preparação e Pesagem dos Filtros.....	28
3.5. Amostragem das Partículas .....	29
3.5.1. Túnel de Diluição.....	29
3.5.2. Amostrador de Baixo Caudal.....	30
3.6. Análise de Carbono Orgânico, Carbono Elementar e Carbono Total .....	31

3.6.1. Método Termo-Óptico .....	31
3.7. Métodos de Cálculo .....	35
3.7.2. Cálculo da Concentração de TC, OC, EC e PM.....	35
3.7.3. Cálculo dos Fatores de Emissão .....	36
<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>38</b>
4.1. Consumo de Biomassa e Caudal de Ar .....	38
4.2. Temperatura .....	40
4.3. Concentrações de CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e CO .....	44
4.4. Fatores de Emissão .....	46
4.4.1. Gases de Combustão.....	46
4.4.2. Partículas .....	50
<b>5. Conclusões .....</b>	<b>56</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>58</b>

## **Índice de Figuras**

Figura 1- Esquema do processo de peletização (adaptado: Monteiro et al (2012)).....	8
Figura 2-Representação esquemática de um processo de combustão (adaptado de Boman, 2005) .....	10
Figura 3-Representação de um recuperador de calor (adaptado de (Euroventil, 2018))...	12
Figura 4-Representação esquemática do material particulado (adaptado de Mohankumar e Senthilkumar, 2017). .....	17
Figura 5-Principais constituintes da matéria particulada (Kim et al., 2015) .....	18
Figura 6- Fotografia da caldeira utilizada na experiência.....	26
Figura 7-Localização dos temporares na camara de combustão. ....	27
Figura 8- Túnel de diluição .....	29
Figura 9- Fotografia de amostrador de partículas de baixo caudal .....	30
Figura 10- Sistema termo-ótico por transmitância .....	31
Figura 11- Representação esquemática do termo ótico, em que: A-garrafa de gás; B-forno de quartzo; B1-zona 1 de aquecimento; B2-zona 2 de aquecimento; C-laser; C1- detetor; C2-chopper; C3- amplificador; D- espectrofotómetro de infravermelho não dispersivo; E - controlador de temperatura; E1,E2- termopares; F- medidor de fluxo mássico; G- rotâmetro; H- computador (Afonso et al., 2004). ....	33
Figura 12- Termograma representativo do protocolo da temperatura (Fonte: Martins, 2012). ....	34
Figura 13-Representação gráfica do consumo de biomassa ao logo do tempo. ....	35
Figura 14- Massa de pellets e caudal de ar ao longo do tempo durante a combustão do AF-8 CONTROL. ....	38
Figura 15-Massa de pellets e caudal de ar ao longo do tempo durante a combustão do UNAL BIO. ....	39
Figura 16- Consumo de biomassa para as diferentes queimas. ....	39
Figura 17- Evolução da temperatura durante a combustão do AF-8 MUD, onde T1, T2 e T3 são as temperaturas na camara de combustão e T4 e T5 são as temperaturas no início e fim da chaminé, respetivamente. ....	40

Figura 18- Evolução da temperatura durante a combustão do UNAL BIO, onde T1, T2 e T3 são as temperaturas na camara de combustão e T4 e T5 são as temperaturas no início e fim da chaminé, respetivamente.....	41
Figura 19- Evolução da temperatura durante a combustão do AF-8 CONTROL, onde T1, T2 e T3 são as temperaturas na camara de combustão e T4 e T5 são as temperaturas no início e fim da chaminé, respetivamente. ....	41
Figura 20- Evolução da temperatura durante a combustão do AF-2 MUD, onde T1, T2 e T3 são as temperaturas na camara de combustão e T4 e T5 são as temperaturas no início e fim da chaminé, respetivamente.....	42
Figura 21- Evolução da temperatura durante a combustão do I-214 MUD, onde T1, T2 e T3 são as temperaturas na camara de combustão e T4 e T5 são as temperaturas no início e fim da chaminé, respetivamente.....	42
Figura 22- Evolução da temperatura durante a combustão do I-214 CONTROL, onde T1, T2 e T3 são as temperaturas na camara de combustão e T4 e T5 são as temperaturas no início e fim da chaminé, respetivamente. ....	43
Figura 23- Concentrações de CO, CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> ao longo do tempo durante a combustão do AF-2 BIO. ....	44
Figura 24- Concentrações de CO, CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> ao longo do tempo durante a combustão do AF-8 MUD.....	45
Figura 25- Concentrações de CO, CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> ao longo do tempo durante a combustão do UNAL BIO .....	45
Figura 26- Concentração média de CO no gás de combustão em (mg/Nm <sup>3</sup> ). ....	46
Figura 27-FE de CO e temperatura na câmara de combustão. ....	48
Figura 28-Fatores de emissão de cloreto de hidrogénio para as diferentes combustões..	49
Figura 29-Fatores de emissão de dióxido de enxofre para as diferentes combustões. ....	50
Figura 30- FE de PM versus Teor de Cinzas .....	52
Figura 31- Fração mássica de carbono na matéria particulada .....	55

## **Índice de tabelas**

Tabela 1-Classificações de tipologias de biomassa baseadas nas suas propriedades ou origem.....	4
Tabela 2-Propriedade dos pellets e das aparas de madeira (adaptado de Di Giacomo e Taglieri (2009)).....	5
Tabela 3- Alguns requisitos que os pellets devem preencher segundo a norma europeia EN 14961-2 (European Pellet Council, 2013) .....	7
Tabela 4-Descrição dos principais poluentes emitidos durante a combustão doméstica (McDonald et al., 2000; Seinfeld, 1986; Shen et al., 2014; Toscano et al., 2014).....	16
Tabela 5- Fatores de emissão da literatura (adaptado de Vicente et al. 2015b).....	21
Tabela 6-Valores da caracterização da biomassa. ....	25
Tabela 7- Fatores de emissão em mg/MJ dos gases de combustão. ....	47
Tabela 8- Fatores de emissão em mg/MJ da matéria particulada. ....	51
Tabela 9- Fatores de emissão de matéria particulada retirada da literatura. ....	53

## Lista de abreviaturas

<b>BC</b>	Carbono Negro (do inglês, <i>Black Carbon</i> )
<b>EC</b>	Carbono elementar (do inglês, <i>Elementar Carbon</i> )
<b>CO</b>	Monóxido de carbono
<b>COV</b>	Composto orgânico volátil
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>FE</b>	Fator de Emissão
<b>OMS</b>	Organização Mundial de Saúde
<b>PAH</b>	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
<b>PM</b>	Matéria particulada (do inglês, <i>Particulate Matter</i> )
<b>OC</b>	Carbono orgânico (do inglês <i>Organic Carbon</i> )
<b>N<sub>2</sub>O</b>	Óxido nitroso
<b>NO</b>	Monóxido de azoto
<b>NO<sub>2</sub></b>	Dióxido de azoto
<b>HCl</b>	Cloreto de Hidrogénio
<b>SO<sub>2</sub></b>	Dióxido de enxofre

# 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento

Atualmente, os países desenvolvidos sofrem uma grande dependência dos combustíveis fósseis. Contudo, a aposta em políticas de promoção da independência em relação aos combustíveis fósseis e de encorajamento da utilização de fontes de energias renováveis, conduziram a uma utilização crescente de biocombustíveis (Evtuygina et al., 2014; Gonçalves et al., 2012).

Em virtude da necessidade de substituição dos combustíveis fósseis, a biomassa desempenha um papel importante na produção de energia térmica e elétrica. Segundo a Diretiva 2009/28/CE, a biomassa pode ser definida como “a fração biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável de resíduos industriais e urbanos”.

Relativamente à produção de energia térmica no setor residencial, existe uma vasta gama de opções de biomassa lenhosa disponíveis, tais como, troncos de madeira, briquetes, *pellets*, entre outros (Vicente e Alves, 2018). Das opções anteriormente referidas, os *pellets* são muito utilizados em sistemas de aquecimento mais modernos, mostrando-se vantajosos devido ao seu fácil manuseamento e transporte. Em termos de utilização térmica, a sua qualidade depende das propriedades químicas, mecânicas e físicas da biomassa (García-Maraver et al., 2011).

Apesar de promover a independência face a combustíveis não renováveis, a combustão de biomassa em equipamentos residenciais tornou-se uma das principais fontes de emissão de vários poluentes para a atmosfera, incluindo matéria particulada (PM), tendo impactos significativos na saúde humana, na qualidade regional e global do ar e no clima (Gonçalves et al., 2012).

A matéria particulada, também designada de aerossóis, é um dos poluentes de maior preocupação na Europa, uma vez que os níveis médios diários no ar ambiente estabelecidos pela Diretiva 2008/50/EC são frequentemente superados em muitas regiões, principalmente durante o inverno (Vicente e Alves, 2018). Uma vez emitidas para

a atmosfera, estas partículas podem passar dias suspensas antes de se depositarem novamente na superfície, podendo também ser transportadas a longas distâncias por correntes de ar (Othman et al., 2018), causando impactos não só regionais e locais, mas também globais.

Tendo em consideração os factos acima referidos, é preciso salientar o particular interesse do estudo de emissões para a atmosfera provenientes da combustão de *pellets* em equipamentos residenciais.

### **1.2. Objetivos**

A presente dissertação teve como objetivo caracterizar e comparar as emissões de um conjunto de *pellets*, produzidos a partir de diferentes materiais lenhosos, em condições operacionais similares numa caldeira comercial para aquecimento doméstico. Com este estudo pretendeu-se obter um conjunto de informação que contribua para a identificação e valorização de materiais lenhosos e derivados com potencial aplicação na produção de *pellets* com menor impacto ambiental.

### **1.3. Estrutura da Dissertação**

A presente dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos. No capítulo 1 é feito um enquadramento geral do tema, no capítulo 2 é feita uma revisão da literatura, no capítulo 3 é apresentada a metodologia do trabalho experimental, no capítulo 4 são apresentados os resultados e a sua discussão e por fim, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões.

## **2. Biomassa e Emissões de Poluentes**

### *2.1. Biomassa Lenhosa*

A biomassa lenhosa é uma fonte de energia utilizada no mundo para aquecimento e preparação de alimentos. A lenha é um recurso renovável e é a forma mais simples de aquecimento doméstico. O consumo residencial de biomassa lenhosa refere-se à biomassa proveniente da exploração florestal, nomeadamente lenha/madeira, *pellets* e briquetes. Estima-se que cerca de 64% da energia obtida a partir da biomassa provém da madeira e resíduos de madeira (Demirbaş, 2001)

Embora a biomassa lenhosa seja a mais utilizada, existem outras tipologias passíveis de aproveitamento energético (Tabela 1). Estruturalmente a biomassa lenhosa é composta por celulose, hemicelulose, lenhina e ainda por extratos (resinas). A celulose constitui a parede de fibra da madeira e representa 40 a 50 % da massa seca da madeira. A hemicelulose funciona como material estrutural e como substância de reserva e representa 20 a 30% da massa seca da madeira. A lenhina fornece rigidez a fibra da madeira e representa 15 a 30% da massa seca. Os extratos não possuem qualquer função específica e não excedem os 10% da massa seca da madeira (Rogge et al., 1998).

A combinação de celulose, hemicelulose e lenhina compreende cerca de metade do material vegetal produzido por fotossíntese e representa o recurso renovável orgânico mais abundante na Terra (Saidur et al., 2011).

Relativamente à composição química da biomassa, esta é constituída principalmente por carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre. O carbono apresenta-se como o elemento predominante (Vassilev et al., 2010).

Tabela 1-Classificações de tipologias de biomassa baseadas nas suas propriedades ou origem.

<b>Propriedades da biomassa</b> (McKendry, 2002; Vassilev et al., 2010)		<b>Origem da biomassa</b> (Khan et al., 2009)
<i>Biomassa lenhosa</i>	Ramos, cascas de árvores, serradura, entre outros (Várias espécies de madeira)	Resíduos Primários (resíduos de plantações agrícolas e florestas)  Resíduos Secundários (processamento ou produção de alimentos ou materiais de biomassa)  Resíduos Terciários (madeira e resíduos resultantes de demolição, etc.)  Culturas energéticas (desenvolvidas para valorização energética)
<i>Biomassa herbácea e agrícola</i>	Ervas, flores, cascas e caroços fruta, palha, estrume, entre outros	
<i>Biomassa aquática</i>	Algas marinhas e/ou de água doce, macroalgas (essencialmente plantas aquáticas)	
<i>Biomassa de resíduos humanos e animais</i>	Restos de comida	
<i>Biomassa contaminada e biomassa de resíduos industriais</i>	Resíduos sólidos urbanos, madeira de demolição, resíduos de papel e cartão, resíduos hospitalares, entre outros	
<i>Mistura de Biomassas</i>	Misturas das biomassas acima referidas	

### **2.1.1. Pellets**

A baixa densidade energética, alto teor de humidade e heterogeneidade, são algumas desvantagens da biomassa como combustível alternativo aos combustíveis fósseis. Assim, surgem os *pellets* como um biocombustível sólido com uma qualidade consistente, apresentando um baixo teor de humidade, poder calorífico elevado, tamanho e forma uniformes, associados a uma menor emissão de poluentes atmosféricos

## **Biomassa e Emissões de Poluentes**

no processo de combustão, composto essencialmente por biomassa densificada (Obernberger e Thek, 2012).

Os *pellets* são um combustível de biomassa densificada que permite o funcionamento automático de sistemas de aquecimento. Possuem uma forma cilíndrica e são normalmente utilizados em equipamentos com alimentação automática devido à sua melhor fluidez, teor de água uniforme, menor tamanho do grão e também devido à sua composição química (Axelsson et al., 2012; Coelho et al., 2018). Estes podem ser produzidos a partir de vários tipos de matéria-prima de biomassa, tais como biomassa de madeira e arbustos, biomassa herbácea proveniente de plantas que não têm tronco de madeira e que são sazonais (grãos e os seus subprodutos, como por exemplo, os cereais), biomassa de fruta (provenientes das partes da planta onde se formam as sementes) e biomassa de mistura (contendo diferentes tipos de biomassa) (Alakangas, 2011).

A peletização (compressão da biomassa num *pellet*) apresenta certas vantagens, que beneficiam o seu uso como biocombustível, como por exemplo o fácil transporte e manuseamento, menor quantidade de emissões gasosas para a atmosfera e o alto poder calorífico (Boukherroub et al., 2017; Di Giacomo e Taglieri, 2009; Lehtikangas, 2001). O poder calorífico dos *pellets* é quatro vezes mais elevado do que ao poder calorífico das aparas de madeira (tabela 2) (Di Giacomo e Taglieri, 2009; Lehtikangas, 2001).

	<b>Poder calorífico (kWh/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Água (%wt)</b>	<b>Densidade aparente (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Cinzas (% wt)</b>
<i>Pellets</i>	3080	8	650	0,5
<i>Aparas de madeira</i>	750	25	200	1

**Tabela 2-Propriedade dos *pellets* e das aparas de madeira (adaptado de Di Giacomo e Taglieri (2009))**

O armazenamento de *pellets* em condições adequadas, isto é, com humidade e temperaturas controladas, permite a sua preservação durante 5 anos sem degradação significativa (Sultana e Kumar, 2012). Como fonte de energia térmica, os *pellets* são considerados uma das fontes de energia alternativa mais promissoras (Coelho et al., 2018).

### **2.1.1.1. Norma dos Pellets**

Os *pellets* são um biocombustível que deve atender a padrões de qualidade específicos para a comercialização e uso dentro do território europeu. Estes são especificados de acordo com a norma EN 14961-2 e subdivididas em 3 classes de qualidade: classe A1, classe A2 e classe B (European Pellet Council, 2013).

Os *pellets* de Classe A1 são aqueles que provêm de biomassa florestal ou de resíduos florestais sem tratamento químico, com baixo teor de cinzas, azoto, cloro e enxofre, apresentando deste modo uma qualidade superior para o setor de aquecimento doméstico. A classe A2 corresponde aos *pellets* que contêm um teor de cinzas, azoto e cloro ligeiramente superiores, sendo aplicadas maioritariamente ao setor industrial. No entanto, pode tornar-se num padrão relevante para aplicação no setor de aquecimento doméstico, logo que haja uma adaptação dos equipamentos. A classe B representa os *pellets* industriais suscetíveis de serem usados em aplicações de grande escala. Nesta classe é permitida a inclusão de produtos lenhosos com tratamento químico, mas os valores limite para os metais pesados são bastante rigorosos (Boukherroub et al., 2017; European Pellet Council, 2013). As principais diferenças face aos *pellets* de alta qualidade residem sobretudo ao nível do teor de cinzas, azoto, enxofre e cloro que se apresentam superiores (European Pellet Council, 2013).

A tabela 3 mostra algumas das propriedades que os *pellets* devem preencher de acordo com a norma europeia EN 14961-2.

Tabela 3- Alguns requisitos que os *pellets* devem preencher segundo a norma europeia EN 14961-2 (European Pellet Council, 2013)

	Classe A1	Classe A2	Classe B
<i>Diâmetro (mm)</i>	6 ou 8	6 ou 8	6 ou 8
<i>Comprimento (mm)</i>	$3,15 \leq C \leq 40$	$3,15 \leq C \leq 40$	$3,15 \leq C \leq 40$
<i>Azoto (%wt)</i>	$\leq 0,3$	$\leq 0,5$	$\leq 1,0$
<i>Cinzas (%wt)</i>	$\leq 0,7$	$\leq 1,5$	$\leq 3,0$
<i>Cloro (%wt)</i>	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,03$
<i>Enxofre (%wt)</i>	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,04$
<i>Humidade (%wt)</i>	$\leq 10$		

### 2.1.1.2. Processo de Peletização

O processo de peletização da biomassa envolve três operações principais: redução de tamanho por moagem, secagem da biomassa e densificação (peletização). Na figura 1 encontra-se de forma esquematizada o processo de peletização.

O primeiro passo é limpar a biomassa. Este procedimento remove contaminantes pesados, como fragmentos de rocha, metais e outros materiais estranhos (Lehtikangas, 2001; Mani et al., 2005). Posteriormente, a biomassa limpa passa por um processo de esmagamento para reduzir e homogeneizar o seu tamanho (Monteiro et al., 2012).

De seguida dá-se a secagem, uma vez que a humidade tem uma influência considerável no resultado final e na quantidade de energia necessária para a fabricação de *pellets* de madeira. A biomassa precisa de secar até que o teor de humidade seja inferior a 10% em peso, para que não se gaste tanta energia neste processo (Mani et al., 2005; Monteiro et al., 2012). O processo de secagem não é necessário se a matéria-prima provém da indústria do mobiliário, em que o teor de humidade já é baixo (Monteiro et al., 2012).

Logo após o processo de secagem, o material seco passa por outro processo de redução de tamanho conduzido normalmente por um moinho de martelos. O objetivo é obter partículas de matéria-prima com tamanho adequado, entre 3,2 mm e 6,4 mm (Monteiro et al., 2012).

As partículas subsequentemente são pressionadas pela ação dos rolos, seguido pela extrusão através de uma matriz perfurada com furos circulares. Normalmente, este processo ocorre a temperaturas elevadas, devido ao atrito e pressão causados pela força dos roletes na matriz. A temperatura alcançada é relevante no processo porque, quando a lenhina (componente de biomassa lenhosa) é aquecida adquire certa plasticidade facilitando a agregação das partículas para a formação de *pellets* (Oberberger e Thek, 2012). Esta fase do processo representa a maior parte do consumo de eletricidade na fabricação de *pellets* (Monteiro et al., 2012).

Os pellets são arrefecidos imediatamente após o processo de peletização para estabilizar a sua forma e o resultado são cilindros com dimensões típicas de 6 a 10 mm (Van Loo e Koppejan, 2008). Os pellets podem ser armazenados em silos ou embalados de acordo com sua finalidade final (Coelho et al., 2018; Monteiro et al., 2012).

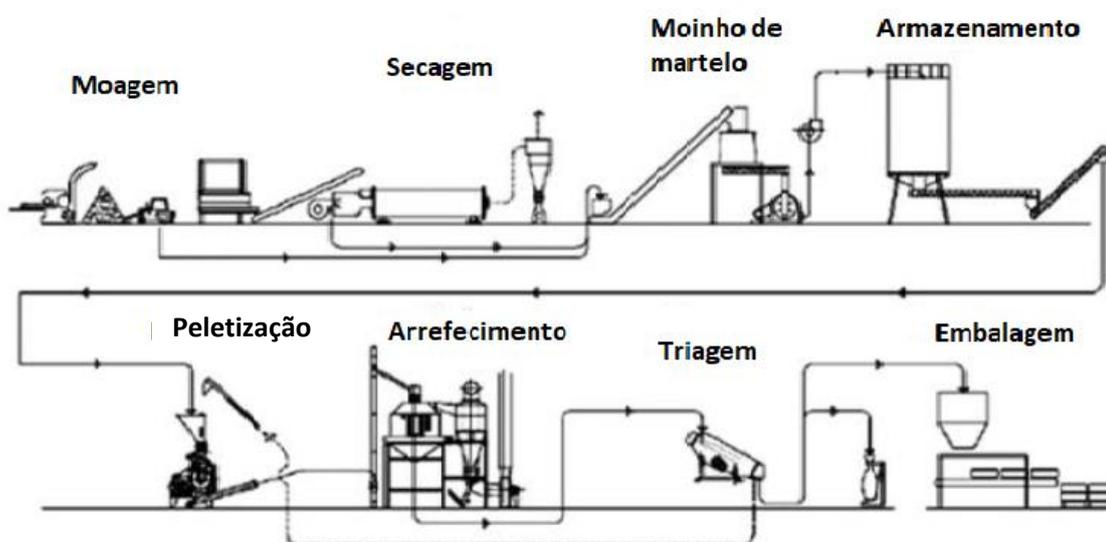


Figura 1- Esquema do processo de peletização (adaptado: Monteiro et al (2012))

## 2.2. Processo de Combustão de Biomassa

A combustão é um processo exotérmico, em que o material combustível, por exemplo carbono (C), hidrogénio (H) e oxigénio (O), é oxidado a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O), através de um comburente, o oxigénio (Boman, 2005).

## **Biomassa e Emissões de Poluentes**



A energia armazenada quimicamente no combustível é então convertida em calor e radiação para ser utilizada de diferentes modos (Boman, 2005).

Existem certas condições para que a combustão seja completa, tais como o fornecimento de ar para a oxidação ser completa, temperaturas elevadas, tempo de residência longo e uma mistura completa dos componentes do combustível (Boman, 2005). Na maioria dos casos, estas condições ideais não se verificam e a combustão deixa de ser completa e o resultado traduz-se na emissão adicional de inqueimados e/ou de produtos parcialmente oxidados, indesejáveis para o ambiente e para a saúde humana (Boman, 2005; Gomes, 2011).

Relativamente ao processo de combustão do combustível, este divide-se em 3 fases principais, sendo as duas primeiras de consumo de calor e a última de geração de calor (Figura 2) (Paunu, 2012):

1º Secagem do combustível;

2º Pirólise;

3º Combustão.

Enquanto que na queima de carvão as reações de combustão ocorrem principalmente entre os gases e o carbono que se encontra na superfície do carvão, na queima de biomassa as reações ocorrem entre os produtos gasosos (Paunu, 2012).

Após a secagem, aquecimento e pirólise acontece a vaporização da maior parte da água retida no combustível. O tempo que decorre até ao início da queima do combustível depende do tamanho da partícula de combustível e do seu teor de humidade. A humidade presente na partícula de combustível diminui a velocidade do processo de queima, uma vez que se consome energia para a água vaporizar. Quando o teor de humidade do combustível diminui significativamente, a temperatura do combustível aumenta, começando a vaporização dos hidrocarbonetos voláteis (Paunu, 2012).

A pirólise da biomassa lenhosa começa a 200°C e aumenta rapidamente a partir desse valor, sendo que a maioria dos compostos voláteis são volatilizados a 400°C. A degradação da celulose, hemicelulose e lenhina ocorre entre 240-350 °C, 200-260 °C e

280-500 °C, respetivamente (Olsson, 2006; Paunu, 2012). Este processo ocorre nas fases iniciais do processo de combustão do combustível e cerca de 80% do combustível inicial é convertido em produtos voláteis (Williams et al., 2012).

Durante a pirólise formam-se diversos produtos, como é o caso dos produtos voláteis, do alcatrão e do resíduo carbonoso. Os produtos voláteis são: CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e outros hidrocarbonetos leves (Grieco e Baldi, 2010). O resíduo carbonoso é um composto sólido carbonáceo com uma fração de carbono e hidrogénio elevada (Grieco e Baldi, 2010).

A combustão dos produtos voláteis forma uma chama de difusão em volta da partícula de combustível, produzindo calor e luz, à medida que o oxigénio se difunde nos produtos (Silva, 2008).

À medida que a fração de carbono aumenta em relação à fração de hidrogénio, é desencadeada a combustão do resíduo carbonoso. Esta última fase de combustão ocorre na superfície da partícula de combustível e é a chamada combustão sem chama do resíduo carbonoso (Paunu, 2012).

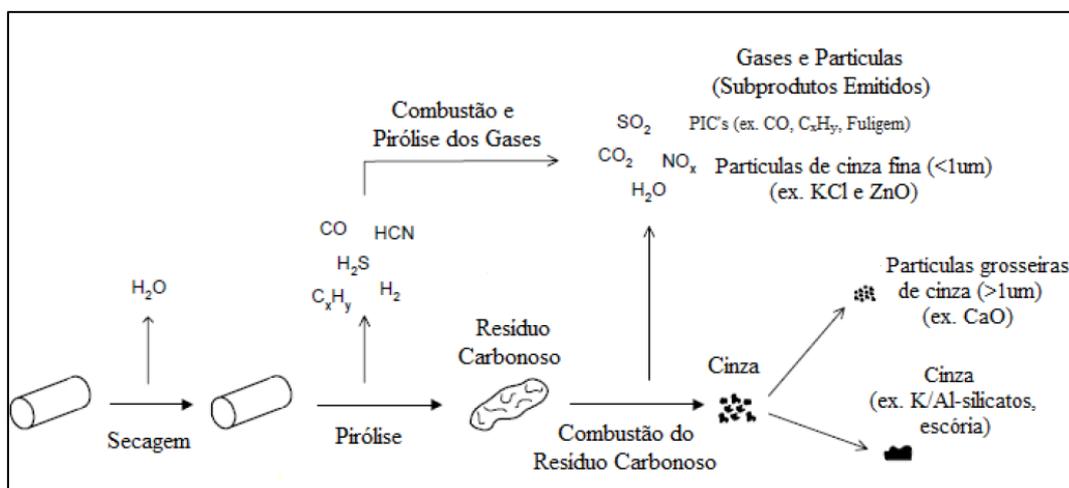


Figura 2-Representação esquemática de um processo de combustão (adaptado de Boman, 2005)

### 2.3. Tipos de Equipamentos de Combustão

No setor doméstico, a obtenção de energia térmica a partir da biomassa é feita através da utilização de sistemas de combustão distintos na forma, no processo de

queima, na eficiência de combustão, na quantidade e qualidade das emissões atmosféricas, entre outros fatores. Os equipamentos mais antigos têm um desenho simples, enquanto os equipamentos mais modernos têm tecnologias mais avançadas. Quando existem condições que promovem uma rápida taxa de combustão e uma elevada intensidade da chama, a combustão é melhorada e as emissões são mais baixas, mas quando a taxa de combustão é lenta e a intensidade da chama é baixa existe um aumento das emissões (EPA, 2001).

As emissões de poluentes dependem dos equipamentos de combustão, da forma de operação e da manutenção dos mesmos (Vicente e Alves, 2018). Geralmente, equipamentos mais antiquados emitem mais poluentes, em comparação com os dispositivos mais modernos (Johansson et al., 2004). Os mais utilizados para combustão são as lareiras, as salamandras, as caldeiras e os fogões (EEA, 2009).

### ***2.3.1. Lareira Aberta***

Este tipo de lareira possui uma estrutura muito simples, sendo constituída por uma câmara de combustão que se encontra diretamente ligada à chaminé (EPA, 2001; Kubica et al., 2007). Estas lareiras têm uma eficiência de cerca de 10%, não possuem tecnologias para a redução de emissões e correspondem à fonte de aquecimento mais ineficiente, uma vez que aquecem apenas a sala onde se encontram por radiação, enquanto que uma parte significativa do calor é perdida pela chaminé e pelas paredes do equipamento (Dovetail Partners, 2011; EEA, 2009). Emite grandes quantidades de matéria particulada, monóxido de carbono, compostos orgânicos voláteis não-metano e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos resultantes da combustão incompleta dos combustíveis (EEA, 2009).

### ***2.3.2. Lareira Fechada***

É muito semelhante à lareira aberta, à exceção de a abertura se encontrar tapada por uma porta de vidro ou metal, que permite controlar o ar de combustão. Esta alteração permite melhorar a eficiência global da lareira (EEA, 2009).

### 2.3.3. Lareira Fechada com Recuperador de Calor

Possuem portas de vidro e o calor é transmitido por radiação e convecção, sendo possível aquecer varias divisões da casa, ao contrário das lareiras abertas e fechadas. A sua eficiência situa-se entre os 50% e os 70% (Dovetail Partners, 2011; EEA, 2009).

O aquecimento radiante é emitido em linha reta. As suas principais fontes são as brasas e as costas do recuperador, que através do vidro aquece a área à sua frente. O aquecimento por convecção é conseguido através do contacto do ar frio com uma superfície quente, gerando uma corrente de ar. O ar frio circula através de uma caixa de ar, que contacta com as paredes quentes do recuperador e sobe, passando pela saída de ar quente primárias e secundárias (Figura 3) (Euroventil, 2018).

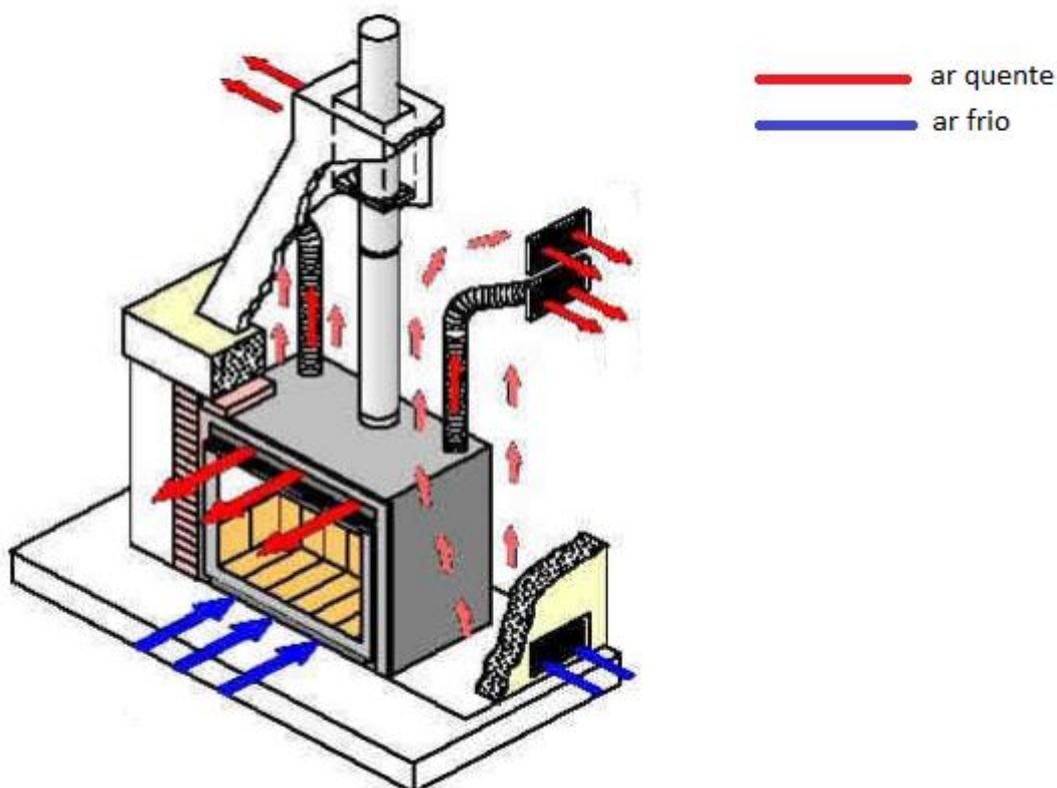


Figura 3-Representação de um recuperador de calor (adaptado de (Euroventil, 2018))

### **2.3.4. Caldeiras a Lenha**

As caldeiras são equipamentos de aquecimento indireto através do aquecimento de água. Possuem um reservatório de água incorporado ou a elas associado, o calor produzido na caldeira é transferido para a água, que em seguida é bombeada por tubos isolantes até aos radiadores que libertam o calor armazenado na água e que se encontram distribuídos pela habitação. A caldeira, normalmente, além de ser utilizada para aquecimento do ar ambiente, também é utilizada para aquecimento das águas sanitárias (EEA, 2009).

Existem dois tipos de caldeiras as “Over-fire” e as “Under-fire”. As caldeiras “Over-fire” são muito utilizadas devido ao baixo custo e à facilidade de manutenção, contudo, devido à combustão incompleta dos combustíveis, a emissão dos poluentes pode ser bastante elevada. A eficiência destas caldeiras encontra-se entre 50% e 65%. As “Under-fire” possuem uma câmara de combustão dividida em duas partes. A primeira é utilizada para armazenamento e combustão do combustível e a segunda destina-se à oxidação dos gases de combustão. Nestas caldeiras, a alimentação contínua de biomassa por gravidade sobre o leito de combustão torna a queima estável, permitindo uma redução de emissões relativamente as “Over-fire” e uma eficiência mais elevada (entre 60% e 70%). Certas caldeiras “Under-fire” têm um ventilador que controla o fluxo dos gases de combustão podendo aumentar a eficiência em 10% (EEA, 2009).

### **2.3.5. Salamandras e Caldeiras a Pellets**

Este tipo de salamandras e caldeiras necessitam de eletricidade para que o alimentador e os ventiladores (componentes elétricos) funcionem. A sua manutenção é mais complicada quando comparada com os restantes equipamentos. Possuem um reservatório onde são armazenados os *pellets* até serem utilizados. A maioria destes reservatórios é suficiente para armazenar combustível para um ou dois dias.

O alimentador é responsável pelo transporte dos *pellets* do depósito para a câmara de combustão. A quantidade de *pellets* que entra na câmara determina a quantidade de calor que é emitida, isto é, uma alimentação contínua e regulada permite

que a chama se mantenha acesa e constante. A exaustão dos gases de combustão e a entrada de ar na câmara de combustão ocorrem ao mesmo tempo através do escoamento de ar forçado na câmara de combustão. Por fim, o ar quente é forçado a sair para o interior da habitação ou para um reservatório de água, caso as salamandras ou caldeiras estejam ligadas a um sistema de aquecimento central (Dovetail Partners, 2011).

Os gases emitidos pelo equipamento são libertados através de um pequeno tubo. A eficiência destes equipamentos varia entre os 75% e os 90%, devido à combustão quase completa da biomassa (Dovetail Partners, 2011; EEA, 2009).

### ***2.3.6. Fogões***

Os fogões são o tipo de equipamento mais comum, de preço mais acessível e normalmente são de ferro fundido. Desde que exista uma chaminé para o exterior da habitação, eles podem ser colocados em qualquer espaço. Contudo, encontram-se geralmente na cozinha, uma vez que para além de serem utilizados para aquecer o ar e a água (caldeira), também podem utilizados para cozinhar (Dovetail Partners, 2011; EEA, 2009). Se forem apenas utilizados para aquecimento do ar (não possuindo placas quentes para colocar panelas nem forno) estes podem ser chamados de estufas (EEA, 2009).

Tal como o recuperador de calor, este é um equipamento fechado e o calor útil é transferido para o exterior por radiação e por convecção. A eficiência e a emissão de poluentes provenientes destes equipamentos variam consoante a idade de fabrico, isto é, quanto mais recentes forem melhores são as tecnologias de que dispõem, melhor é a sua eficiência e menos poluentes emitem. Nos equipamentos mais antigos a combustão é incompleta, a eficiência é baixa entre 40% e 50%, enquanto nos equipamentos mais recentes a eficiência varia entre 55% e 75%, devido a uma melhor utilização de ar secundário na câmara de combustão, beneficiando a autonomia e reduzindo a emissão de poluentes (EEA, 2009).

### ***2.4. Poluentes Emitidos para a Atmosfera***

Ao longo do processo de combustão residencial são emitidos vários poluentes atmosféricos, principalmente nas épocas mais frias do ano. A composição química do combustível, o tipo de equipamento utilizado e as condições de combustão, incluindo a disponibilidade de oxigênio e temperatura a que ocorre a combustão são parâmetros que influenciam as emissões resultantes deste processo (Evtyugina et al., 2014; McDonald et al., 2000; Tissari et al., 2007).

A queima incompleta de biomassa é responsável pela emissão de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), matéria particulada (PM), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e de gases quimicamente ativos, tais como o óxido nítrico (NO), monóxido de carbono (CO), compostos orgânicos voláteis (COV's) e compostos cancerígenos incluindo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), benzeno, dioxinas, furanos e metais pesados (Gonçalves et al., 2011).

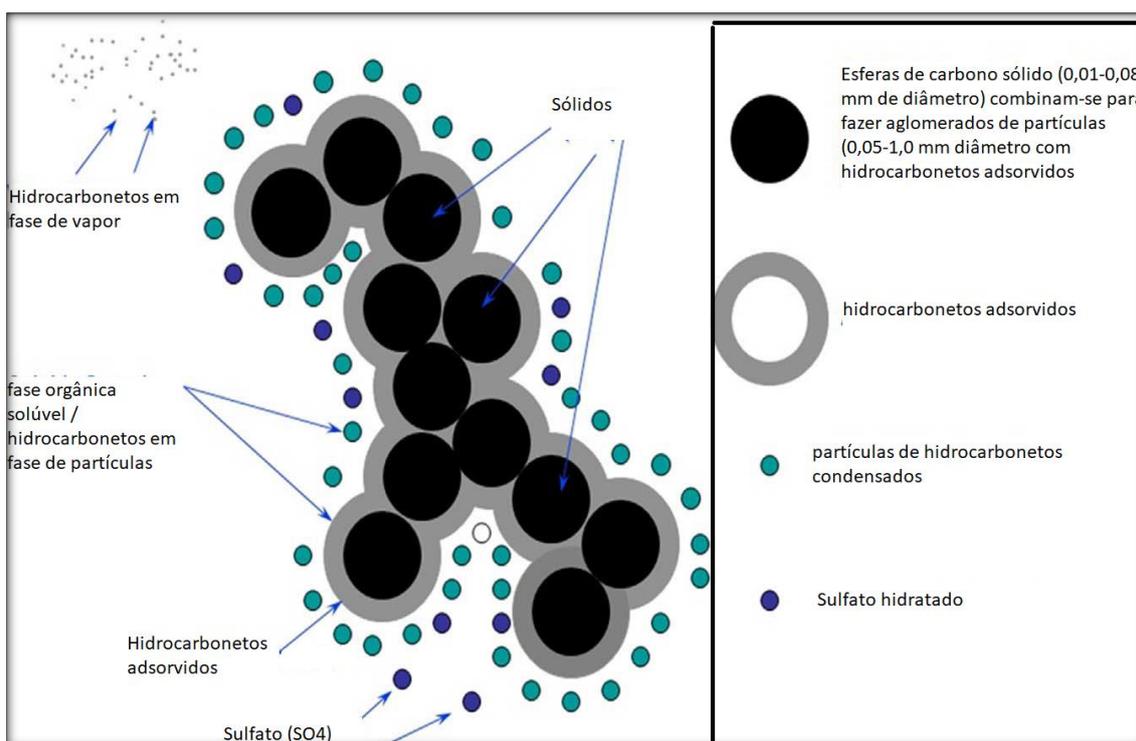
Dos poluentes anteriormente referidos, alguns são emitidos em maior frequência e quantidade, nomeadamente a matéria particulada, o monóxido de carbono e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Shen et al., 2014) Na tabela 4 estão apresentadas as principais características destes poluentes. Embora todos os poluentes tenham uma importância fundamental para o entendimento da contribuição da poluição atmosférica no ambiente e na saúde, as partículas são consideradas as mais perigosas e com um maior impacto na saúde humana (Borrego et al., 2010). Segundo dados da Organização Mundial da Saúde (OMS), só em 2012, cerca de 7 milhões de pessoas morreram como resultado da poluição do ar (World Health Organization, 2015).

Tabela 4-Descrição dos principais poluentes emitidos durante a combustão doméstica (McDonald et al., 2000; Seinfeld, 1986; Shen et al., 2014; Toscano et al., 2014)

<b>Poluentes</b>	<b>Principais características</b>
<b>Matéria Particulada</b>	<p>Constituídos por partículas sólidas ou líquidas, dispersas na atmosfera. A magnitude das emissões do material particulado depende do teor de cinzas da madeira e da quantidade de carbono que não sofre combustão.</p> <p>A composição química ou tamanho das partículas varia com as condições de combustão dos diferentes combustíveis em diferentes queimadores.</p>
<b>Monóxido de carbono</b>	<p>É um gás incolor, sem cheiro, não é ácido e é levemente solúvel em água. O CO é fundamental para a formação de CO<sub>2</sub> em condições de temperatura apropriadas e abundância de O<sub>2</sub>. Forma-se durante a combustão incompleta do carbono ou de compostos de carbono.</p>
<b>Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos</b>	<p>Formam-se devido à combustão incompleta de biomassa lenhosa, em especial em condições de baixa temperatura de combustão e teores reduzidos de O<sub>2</sub>.</p>

### 2.4.1. Matéria Particulada

A matéria particulada (PM do inglês, *particulate matter*) é uma mistura de matéria sólida com outros materiais líquidos suspensos no ar (Kim et al., 2015; Mohankumar e Senthilkumar, 2017). Estas partículas podem ser emitidas diretamente da fonte para a atmosfera, sendo assim chamados de aerossóis primários, ou formadas por processos de conversão gás-partícula, dando origem aos aerossóis secundários (Mohankumar e Senthilkumar, 2017)(Figura 4).



**Figura 4-Representação esquemática do material particulado (adaptado de Mohankumar e Senthilkumar, 2017).**

As partículas geralmente são representadas em duas categorias: PM<sub>10</sub> (matéria particulada com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm) e as PM<sub>2,5</sub> (matéria particulada com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm) (Calvo et al., 2013; Kim et al., 2015; Vicente et al., 2015a). O tamanho é um parâmetro importante, uma vez que enquanto as PM<sub>10</sub> após inalação ficam depositadas na parte superior do trato respiratório (Kampa e Castanas, 2008), as partículas mais finas (PM<sub>2,5</sub>) podem atingir os pulmões e a região alveolar e entrar na corrente sanguínea, sendo os seus efeitos ainda mais nefastos na saúde humana (Kampa e Castanas, 2008; Nemmar et al., 2002; Song et al., 2016)

## **Biomassa e Emissões de Poluentes**

Estudos recentes mostraram que uma exposição a curto prazo a  $PM_{2,5}$  promove doenças cardiovasculares e respiratórias (Pascal et al., 2014), podendo reduzir a expectativa de vida entre 1 e 5,5 anos (Chen et al., 2013).

Na queima incompleta de biomassa, mais de 50% das PM é fuligem, incluindo carbono orgânico (OC, do inglês *organic carbon*) e o carbono elementar (EC, do inglês *elemental carbon*) (Kim et al., 2015; Mohankumar e Senthilkumar, 2017) (Figura 5).

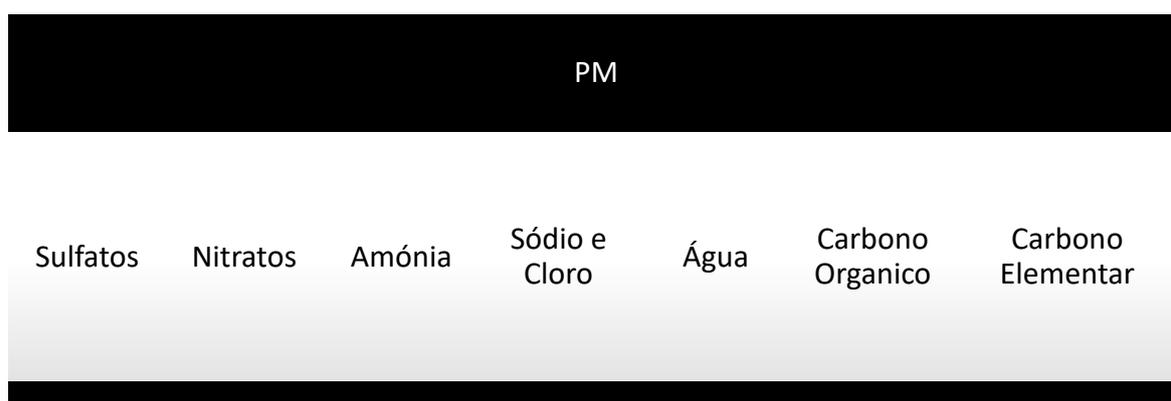


Figura 5-Principais constituintes da matéria particulada (Kim et al., 2015)

O carbono orgânico e o carbono elementar constituem a fração carbonosa da matéria particulada. Esta fração pode representar cerca de 90% da massa de partículas com um diâmetro aerodinâmico igual ou inferior a  $2,5 \mu m$  (Afonso et al., 2004; Nunes e Pio, 1993).

### **2.4.2. Carbono Orgânico e Carbono Elementar**

O carbono orgânico consiste numa mistura diversificada de compostos orgânicos, onde se incluem moléculas de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos (Alves et al., 2001; Cerqueira et al., 2004). Pode ter duas origens: primária ou secundária. O OC primário é emitido diretamente para a atmosfera durante a queima de combustíveis, enquanto que o secundário é produzido na atmosfera por processos de conversão gás-partícula a partir de compostos orgânicos

voláteis, por processos de adsorção à superfície de partículas pré-existentes ou por processos de condensação (Aswini et al., 2018; Cerqueira et al., 2004).

Segundo certos estudos, o OC é eficiente na dispersão e na absorção da radiação solar, podendo contribuir significativamente para a degradação da visibilidade e para o balanço climático terrestre (Cerqueira et al., 2004; Liu et al., 2018).

O carbono elementar, também designado de carbono negro (BC), tem uma estrutura similar à grafite impura e é emitido diretamente para a atmosfera pela queima incompleta de combustíveis fósseis ou de biomassa (Bisht et al., 2015). Apesar do baixo dinamismo químico, apresenta propriedades adsorptivas e catalíticas, o que lhe confere uma função importante no transporte e modificação de poluentes ao nível da troposfera (Cerqueira et al., 2004). Trata-se também do constituinte atmosférico com a maior tendência absorvente no espectro ultravioleta-visível e influenciando significativamente o forçamento radiativo do aerossol (Bisht et al., 2015).

O tempo de vida do EC pode variar entre uma semana a 10 dias, sendo transportado até centenas de quilómetros da sua área de origem (Sánchez de la Campa et al., 2009). Este atua nos solos como um sequestrador de carbono, podendo ser uma fonte de CO<sub>2</sub> no ciclo geológico (Han et al., 2007)

A soma do EC e do OC representa o carbono total (TC do inglês, *Total Carbon*). Destas frações a de maior relevância é a de EC, devido às suas características óticas e pelo facto de ser um importante traçador de emissões resultantes de combustões. A estas frações de carbono junta-se ainda uma outra de carbono inorgânico, os carbonatos. Este tipo de carbono não tem grande expressão quando comparado com as emissões de OC e EC pelo processo de combustão residencial (Sandrini et al., 2014).

### ***2.5. Fatores de Emissão***

Os fatores de emissão são um parâmetro fundamental para efetuar estimativas das emissões de poluentes atmosféricos e para elaborar inventários nacionais ou regionais de emissões. É definido como a massa de um poluente emitido para a atmosfera, por unidade de massa de combustível queimado (g PM/kg combustível queimado), ou por unidade de energia produzida (mg PM/MJ) (Vicente e Alves, 2018) .

## **Biomassa e Emissões de Poluentes**

Contudo, existem outras alternativas para a obtenção do FE, como por exemplo através do balanço de massa de carbono, isto é, a relação entre a concentração mássica do poluente e o carbono total emitido (CO gasoso, CO<sub>2</sub>, hidrocarbonetos totais e carbono total em partículas), multiplicada pela fração em massa de carbono no combustível seco (Vicente e Alves, 2018; Zhang et al., 2000), ou através de intervalos de tempos com base em valores de concentração observados ponderados pelo volume específico de gases de combustão (Ozgen et al., 2014), como apresentado na equação 1:

$$FE \left[ \frac{g}{GJ} \right] = \frac{\frac{1}{n} \sum Ci \times Vespi}{PC \times 10^3} \quad (\text{Equação 1})$$

em que,  $n$  é o número de observações,  $Ci$  é a concentração do poluente (g/m<sup>3</sup>) observado no instante  $i$ ,  $PC$  é o poder calorífico do combustível (MJ/kg combustível seco) e  $Vespi$  é o volume específico dos gases no instante  $i$ , ou seja, o volume de gás de combustão seco produzido por massa de combustível (m<sup>3</sup>/kg combustível seco). Assumindo uma combustão completa e conhecendo o teor de CO<sub>2</sub> dos gases de combustão, o volume específico dos gases pode ser estimado com a seguinte equação:

$$Vespi = \frac{Xc \times Vmol}{Mc \times CO_{2i}} \quad (\text{Equação 2})$$

onde,  $Xc$  é o teor de carbono no combustível (kg C/kg de combustível seco),  $Vmol$  é o volume molar de gás (22,4 L em condições PTN),  $Mc$  é a massa molar do carbono (g/mol) e  $CO_{2i}$  é a concentração de CO<sub>2</sub> dos gases de combustão no instante  $i$  (Ozgen et al., 2014)

Certos estudos demonstram que os fatores de emissão para o mesmo poluente podem variar, uma vez que dependem de fatores como as propriedades do combustível, do tipo de instalações de combustão, o comportamento do utilizador e até mesmo da metodologia experimental (Shen et al., 2014; Vicente et al., 2015b; Vicente e Alves, 2017; Zhang et al., 2000)

Um estudo realizado por Vicente et al. (2015b) investigou a influência da qualidade do combustível nas emissões. Para o mesmo tipo de equipamento de

## **Biomassa e Emissões de Poluentes**

combustão foram escolhidos 7 tipos de biomassa (4 conjuntos de *pellets*, caroço de azeitona, casca de amêndoa e casca de noz). Os *pellets* de tipo I eram compostos por madeira de acácia, cedro e pinho. Os de tipo II eram compostos por 75% de resíduos lignocelulósicos e 25% de pó da indústria de fabricação de móveis. Os de tipo III eram compostos por 65% de pó lignocelulósico e 35% de pó da indústria de fabricação de móveis. Por fim, os *pellets* de tipo IV foram manufacturados a partir de uma mistura de 50% de resíduos de madeira (várias madeiras de construção e demolição, paletes de madeira de pinho, biomassa florestal, papel e papelão) e 50% de pó da indústria de fabricação de móveis. Na tabela 5 encontram-se os valores dos fatores de emissão e das cinzas para as diferentes biomassas.

**Tabela 5- Fatores de emissão da literatura (adaptado de Vicente et al. 2015b)**

	<b>Teor de Cinzas (%wt)</b>	<b>FE de PM<sub>10</sub> (mg/MJ)</b>	<b>FE de OC (mg/MJ)</b>	<b>FE de EC (mg/MJ)</b>
<i>Pellet tipo I</i>	0,73	26,6 ± 3,14	7,40 ± 1,86	1,77 ± 0,44
<i>Pellet tipo II</i>	3,2	86,4 ± 13,5	14,3 ± 8,46	13,9 ± 8,32
<i>Pellet tipo III</i>	3,8	102 ± 8,63	8,38 ± 1,21	9,67 ± 2,81
<i>Pellet tipo IV</i>	2,0	75,6 ± 9,39	15,2 ± 6,28	8,89 ± 2,07
<i>Caroço de azeitona</i>	0,66	169 ± 23,6	48,7 ± 30,9	5,18 ± 3,51
<i>casca de amêndoa</i>	1,3	117 ± 33,9	18,7 ± 3,12	54,5 ± 23,5
<i>casca de noz</i>	1,4	112 ± 4,05	12,1 ± 3,00	7,00 ± 0,94

## **Biomassa e Emissões de Poluentes**

O estudo concluiu que os *pellets* tipo I foram o que obtiveram FEs mais baixos e que a peletização dos combustíveis pode otimizar o processo de combustão e consequentemente reduzir as emissões. Concluiu-se também que os FEs mais baixos para as partículas foram obtidos para a combustão de *pellets* com um menor teor de cinzas, verificando-se assim que a composição do combustível é um parâmetro com grande influência nas emissões de partículas.

## **3. Metodologia**

### *3.1. Caracterização da Biomassa*

A biomassa utilizada neste trabalho experimental foram *pellets*, fornecidos pela Universidade de León, constituída por 80% de madeira de choupo (género *Populus*) e 20% de palha de cereal. A madeira de choupo foi obtida sob três diferentes tipos de tratamento: fertilização com lama de esgoto (BIOSOLIDS), fertilização com lama de uma estação de tratamento de águas residuais (MUD) e sem fertilização (CONTROL).

Para cada tratamento foram usados quatro clones de choupo: *Populus interamericana* UNAL (UNAL), *Populus interamericana* I-214 (I-214), *Populus euramericana* AF-2 (AF-2) e *Populus euramericana* AF-8 (AF-8).

A biomassa foi caracterizada através da determinação do teor de cinzas e de humidade segundo as normas CEN/TS 14775 e CEN 14774, respetivamente. A determinação do teor de humidade consiste na secagem da amostra de biomassa numa estufa a uma temperatura de  $105 \pm 2$  °C durante cerca de 120 minutos. Após o arrefecimento da amostra num exsiccador, esta é pesada e o processo é repetido diminuindo o período de permanência da amostra na estufa para 60 minutos, até se obter uma massa constante (variação na massa inferior a 1 mg).

Para a determinação do teor de cinzas, as amostras são colocadas na mufla fria e procede-se ao incremento da temperatura até aos 100 °C. O aquecimento é continuado com incrementos de 50 °C, efetuados de 10 em 10 minutos, até aos 250 °C. Esta temperatura é mantida durante uma hora, para que exista a libertação de voláteis antes da ignição. A temperatura da mufla é depois elevada em incrementos de 25 °C, de 10 em 10 minutos, até aos 300 °C. A mufla é então aquecida até aos  $550 \pm 10$  °C, de novo com incrementos de 50 °C, de 10 em 10 minutos. Durante duas horas a temperatura é mantida nos  $550 \pm 10$  °C. Após este período, a amostra é arrefecida durante cerca de 5 minutos ao ar ambiente e depois transportada para um exsiccador, sem sílica, até ao arrefecimento. Por fim, procede-se às pesagens das amostras. Na tabela 6 estão

## **Metodologia**

apresentados os valores que complementam a informação da caracterização da biomassa fornecidos pela equipe de Lèon responsável pela produção dos pellets.

Tabela 6-Valores da caracterização da biomassa.

		Poder calorífico (MJ/kg)	Análise Elementar Ponderada (g/g de biomassa)				Análise Aproximada (%)		
			HHV <sup>ac</sup>	C <sup>c</sup>	H <sup>c</sup>	N <sup>c</sup>	S <sup>c</sup>	Voláteis <sup>bc</sup>	Cinzas <sup>b</sup>
<b>CONTROL</b>	UNAL	19,78	0,495	0,061	0,019	0,002	79,9	5,5	9,3
	I-214	19,28	0,489	0,059	0,021	0,002	80,3	5,6	8,3
	AF-2	19,80	0,497	0,061	0,021	0,002	79,3	5,5	8,4
	AF-8	19,37	0,491	0,059	0,018	0,002	78,5	5,2	8,5
<b>BIOSOLIDS</b>	UNAL	19,48	0,496	0,060	0,019	0,002	81,3	5,2	8,8
	I-214	19,46	0,490	0,059	0,007	0,002	79,9	5,3	8,7
	AF-2	19,49	0,496	0,061	0,007	0,002	81,1	5,3	9,6
	AF-8	19,51	0,495	0,061	0,019	0,002	79,0	5,4	10,1
<b>MUD</b>	UNAL	19,45	0,496	0,060	0,018	0,002	81,2	5,8	9,4
	I-214	19,33	0,491	0,061	0,019	0,003	80,1	4,5	11,7
	AF-2	19,52	0,494	0,062	0,021	0,002	79,7	4,4	8,8
	AF-8	19,56	0,497	0,061	0,019	0,002	78,3	5,7	9,6

<sup>a</sup> HHV: high heating value<sup>b</sup> Todos os valores estão em base seca, exceto a humidade<sup>c</sup> Valores fornecidos pela universidade de León

### ***3.2. Equipamento de Combustão***

As experiências de combustão foram realizadas numa caldeira doméstica do modelo Alpes (Figura 6), fabricada em Portugal pela Solzaima S.A, com uma potência nominal de 9,5 kW. A caldeira foi desenhada para a queima de *pellets* com um diâmetro de 6 mm e um comprimento de 10 a 30 mm. Outras dimensões podem vir a afetar o desempenho do equipamento (Solzaima, 2018). Este equipamento possui um depósito interno com uma capacidade de 20 kg, um alimentador que fornece a biomassa à câmara de combustão através de uma porta de alimentação (Solzaima, 2018; Vicente et al., 2015b).



**Figura 6- Fotografia da caldeira utilizada na experiência**

## Metodologia

A caldeira a *pellets* foi colocada em cima de uma balança com uma resolução de 20 g, permitindo monitorizar o consumo de combustível ao longo do ensaio. O ar primário é alimentado através de furos no fundo da grelha e o ar secundário entra pelos orifícios localizados no topo da câmara de combustão. O ar primário é acionado por um ventilador elétrico localizado a jusante da câmara de combustão. O caudal de ar primário foi medido continuamente durante a combustão utilizando um caudalímetro de massa (Vicente et al., 2015b). Igualmente foram medidas as temperaturas em vários pontos da câmara de combustão (Figura 7)

A caldeira tem dois modos de operação: automático e manual. O modo automático permite modificar o consumo de biomassa em 5 níveis. Neste trabalho foi usado o nível 3 (média carga).

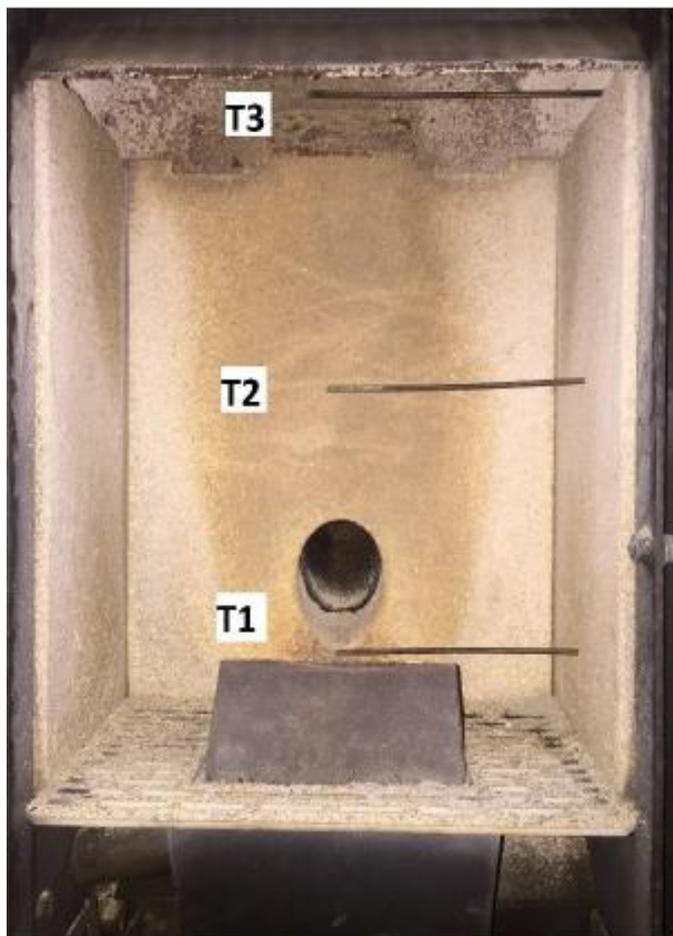


Figura 7-Localização dos temporares na camara de combustão.

### ***3.3. Determinação dos Gases de Combustão***

O gás de combustão foi amostrado à saída da chaminé através de uma linha de amostragem aquecida, a 180°C, e conduzido a um analisador de gás infravermelho com transformada de Fourier (FTIR Gasmeter, CX4000). O FTIR é um equipamento que possui uma capacidade de medição de vários componentes, permitindo a monitorização em tempo real de vapor de água, monóxido de carbono, metano, etano, metanal, entre outros. O aquecimento da célula da amostra garante que altas concentrações de vapor de água ou gases corrosivos não representarão um problema (Vicente et al., 2015b).

### ***3.4. Preparação e Pesagem dos Filtros***

Foram utilizados filtros de fibra de quartzo, com um diâmetro de 47 mm. Antes da amostragem, os filtros foram calcinados a 550°C, durante 6 horas para remover, contaminantes orgânicos. Após calcinação, os filtros foram fechados em caixas de policarbonato devidamente identificadas.

Durante 3 dias, as caixas foram acondicionadas num exsiccador, para controlar as condições de humidade. Cerca de duas horas antes de se proceder à pesagem, os filtros foram retirados do exsiccador e destapados, para ficarem nas condições do laboratório, que possui um ambiente com controlo de temperatura e humidade.

Os filtros foram pesados antes e depois da amostragem. A massa dos filtros foi obtida através da média de 5 pesagens consecutivas desde que estas não ultrapassassem uma diferença superior a 10 µg. As pesagens foram efetuadas numa balança eletrónica RADWAG MYA 5/2Y/F com uma sensibilidade de 1 µg.

### ***3.5. Amostragem das Partículas***

A amostragem de partículas realizou-se de forma isocinética, isto é, o eixo de entrada do amostrador está alinhado paralelamente com as linhas de corrente do escoamento e a velocidade de entrada do gás na sonda iguala a velocidade do escoamento na conduta (Heo et al., 2018; Hinds, 1999). Para a recolha de partículas foi utilizado um amostrador de baixo caudal ligado ao túnel de diluição.

#### ***3.5.1. Túnel de Diluição***

A entrada do efluente no túnel de diluição (Figura 8) é feita por sucção, uma vez que o túnel está em depressão relativamente à chaminé. A diluição do efluente de exaustão para a amostragem de partículas é amplamente utilizada, dado que permite a simulação do arrefecimento rápido e da mistura que ocorre quando os gases de exaustão são libertados para a atmosfera (Pettersson et al., 2011; Schauer et al., 2001; Schmidl et al., 2011). Para tal, a entrada de ar ambiente ocorre à saída da chaminé.



**Figura 8- Túnel de diluição**

### **3.5.2. Amostrador de Baixo Caudal**

O ponto de amostragem localizou-se na secção final do túnel de diluição, onde foi colocada uma sonda com um bocal de amostragem de 12 mm de diâmetro para extrair o efluente. Utilizou-se um amostrador de partículas de baixo caudal (TECORA) equipado com uma cabeça de pré-separação de PM<sub>10</sub>, termopar, uma bomba (que opera a um caudal de aproximadamente 38,33 L/min) e uma unidade de processamento e armazenamento de dados (Figura 9) (Vicente et al., 2015b).



**Figura 9- Fotografia de amostrador de partículas de baixo caudal**

Na amostragem descrita são utilizadas as técnicas de filtração e impacto inercial, já que antes de se proceder à filtração da amostra, dá-se a separação das PM<sub>10</sub>. Ao longo de cada ciclo de queima foram amostrados entre 3 a 8 filtros de fibra de quartzo. O número de filtros amostrados foi condicionado pelos tipos de *pellet* que originavam

emissões diferentes de partículas, pela colmatagem dos filtros ou mesmo pelas irregularidades no funcionamento da caldeira devido à quantidade de cinzas acumuladas na grelha. Tendo em conta estes factos, privilegiou-se a reprodução do tempo de amostragem para os diferentes tipos de *pellets*.

### *3.6. Análise de Carbono Orgânico, Carbono Elementar e Carbono Total*

#### *3.6.1. Método Termo-Ótico*

O sistema desenvolvido pelo Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO) da Universidade de Aveiro (Figura 10) possibilita uma análise ao conteúdo em carbono num filtro com partículas. Resumidamente, este método consiste na volatilização do carbono particulado amostrado e na sua diferenciação em várias frações, através de um aquecimento controlado, com posterior conversão, por oxidação, a dióxido de carbono para deteção.



Figura 10- Sistema termo-ótico por transmitância

O sistema é composto por um tubo de quartzo com duas secções de aquecimento, uma fonte de laser e um espectrofotómetro de infravermelho não dispersivo para análise de CO<sub>2</sub> (Cerqueira et al., 2004). É baseado na transmitância de um feixe de radiação laser que atravessa o filtro amostrado e pela passagem de duas correntes de gás, uma de azoto e outra de uma mistura de azoto e ar comprimido (Afonso et al., 2004).

A análise ocorre em duas fases. Na primeira, dá-se o aquecimento gradual da amostra, na presença de uma corrente de azoto (N<sub>2</sub>), com o propósito de volatilizar apenas a fração orgânica das partículas (Afonso et al., 2004; Cerqueira et al., 2004). É nesta fase que também ocorre a pirólise de uma parte do carbono orgânico, processo do qual resulta carbono elementar. Este processo é controlado através da monitorização do escurecimento do filtro com o auxílio do *laser*, a fim de se quantificar a fração de carbono orgânico pirolisado e corrigir o valor de carbono negro estimado por via térmica (Afonso et al., 2004; Cerqueira et al., 2004). Quando a intensidade da radiação *laser* iguala o valor inicial, consegue-se separar o carbono elementar da segunda fase do carbono elementar formado durante a pirólise (Afonso et al., 2004).

Na segunda fase, a corrente gasosa é alterada para a mistura de azoto e ar, seguindo-se de um aumento da temperatura, provocando assim a volatilização e oxidação do carbono negro (Afonso et al., 2004; Cerqueira et al., 2004).

Na figura 11, está representado de forma esquemática o sistema termo ótico com todos os seus componentes assinalados.

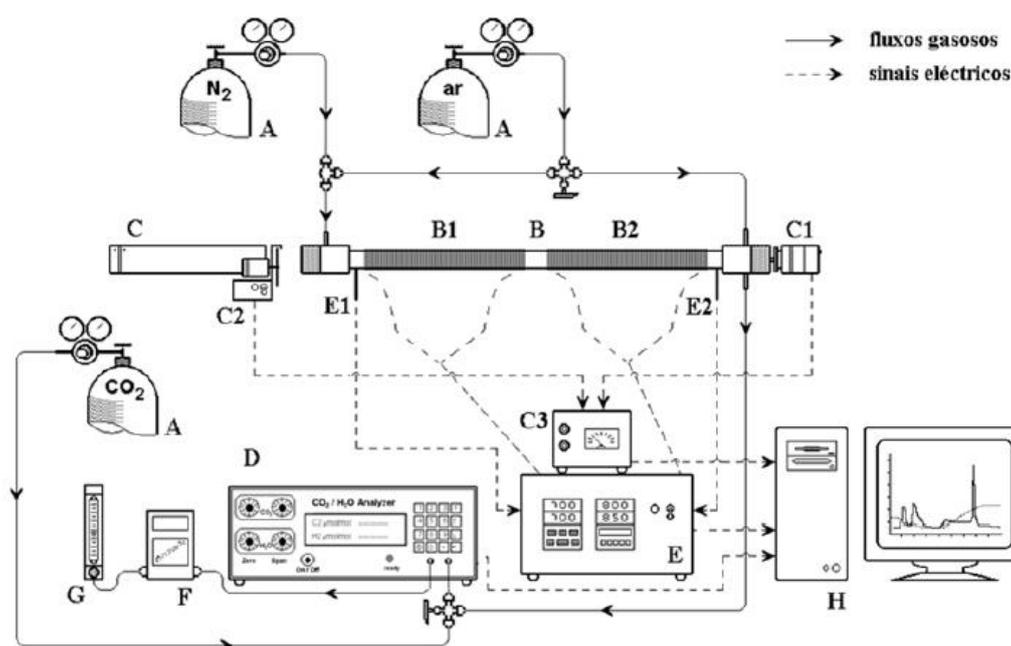


Figura 11- Representação esquemática do termo óptico, em que: A-garrafa de gás; B-forno de quartzo; B1-zona 1 de aquecimento; B2-zona 2 de aquecimento; C-laser; C1- detetor; C2-chopper; C3- amplificador; D- espectrofotômetro de infravermelho não dispersivo; E- controlador de temperatura; E1,E2- termopares; F- medidor de fluxo mássico; G- rotâmetro; H- computador (Afonso et al., 2004).

O filtro amostrado é dobrado ao meio e através de um vazador é retirado do filtro um par de círculos com 9 mm de diâmetro, sendo colocados numa peça de porcelana, um colocado na horizontal e outro na vertical, e colocados no fim do forno de quartzo (B1). Este sofre aquecimento e é atravessado por uma corrente gasosa, inicialmente de  $N_2$  e depois de  $N_2$  mais ar, para eliminar os vestígios de  $CO_2$  resultantes da entrada de ar ambiente. O forno B2 encontra-se a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , e está revestido com óxido cúprico ( $CuO$ ), o qual vai acelerar a oxidação dos compostos voláteis libertados no forno B1. Também é no forno B2 que existe a entrada de ar, para garantir a conversão a dióxido de carbono ( $CO_2$ ) dos compostos gasosos emitidos no forno B1 (Afonso et al., 2004).

Os dois fornos são atravessados pelo *laser* (C) que utiliza a vareta de vidro como condutor da radiação até que esta chegue ao detetor (C1). O *laser* possui um *chopper* (C2) e um amplificador (C3) que vão suprimir interferências provocadas por fontes luminosas. A análise dura cerca de 24 minutos e durante este tempo toda a informação é continuamente enviada para o computador (H). No final os dados de temperatura, caudal, sinal do laser e concentração de  $CO_2$  são compilados numa folha de *Excel*

previamente formatada, e por integração numérica quantificada as massas de carbono orgânico, pirolítico, elemental e total. Na figura 12, está representada a evolução do CO<sub>2</sub>, da temperatura e do sinal do laser ao longo de uma análise.

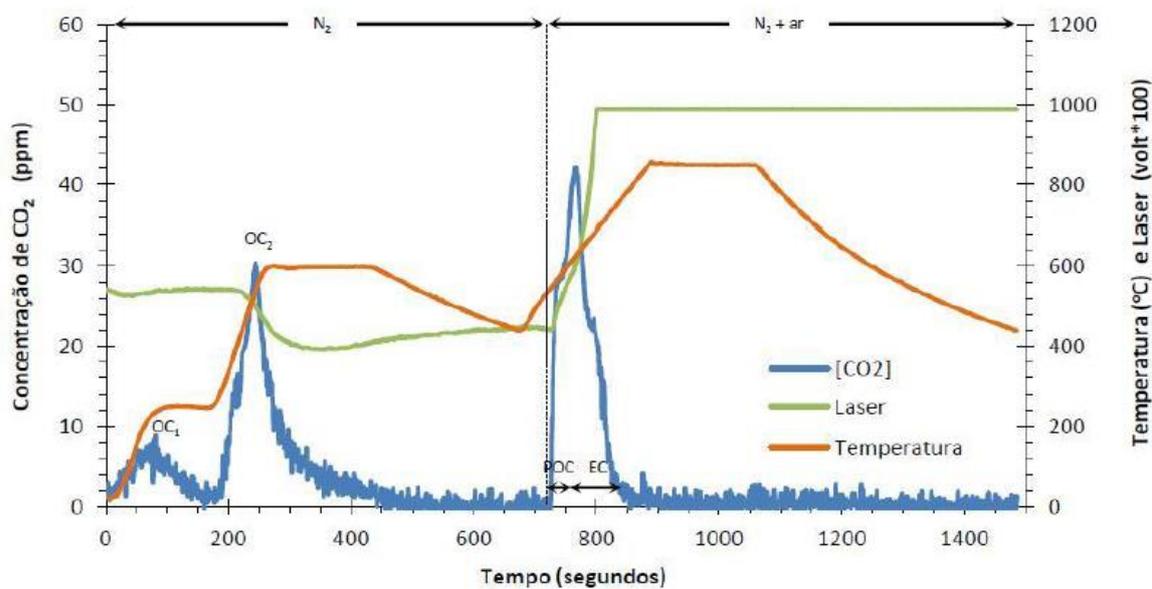


Figura 12- Termograma representativo do protocolo da temperatura (Fonte: Martins, 2012).

### 3.7. Métodos de Cálculo

#### 3.7.1. Cálculo do Consumo de biomassa

Para a determinação dos fatores de emissão foi necessário ter uma estimativa aproximada da evolução real do consumo de biomassa, este foi obtido através do ajuste dos dados experimentais por uma equação linear (figura 13). O módulo do declive da reta representa o consumo de biomassa em quilogramas por segundo.

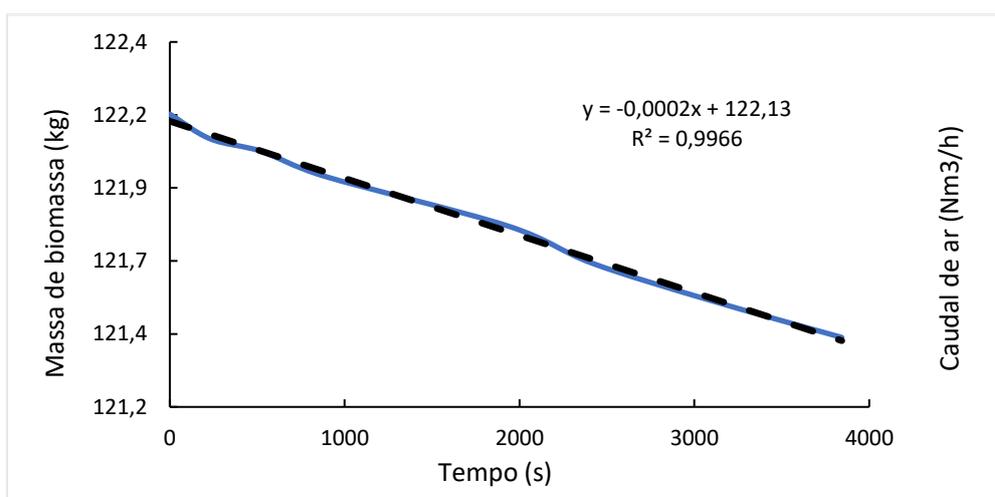


Figura 13-Representação gráfica do consumo de biomassa ao longo do tempo.

#### 3.7.2. Cálculo da Concentração de TC, OC, EC e PM

Após a compilação dos dados no computador, procede-se ao cálculo das massas e concentrações de carbono. Inicialmente, faz-se a correção dos valores da massa com o valor médio do carbono total nos filtros brancos através da seguinte equação:

$$m_i = m_{ia} - m_b \quad \text{(Equação 3)}$$

em que,  $m_i$  é a massa de carbono corrigida da fração  $i$  ( $i = TC, OC$  e  $EC$ ),  $m_{ia}$  é a massa de carbono da fração  $i$  analisada e  $m_b$  é a massa de carbono para a mesma área no filtro branco.

De seguida, determina-se a massa de carbono existente no total do filtro amostrado utilizando a seguinte equação:

$$m_{iF} = \frac{m_i \times A_F}{N \times A_A} \quad (\text{Equação 4})$$

onde,  $m_{iF}$  é a massa de carbono da fração  $i$  na área de filtro analisado,  $A_F$  é a área total do filtro amostrado,  $A_A$  é a área do círculo analisado pelo método termo ótico e  $N$  é o número de círculos analisados pelo sistema (neste caso foram 2).

Por fim, procede-se ao cálculo das concentrações de cada fração, utilizando o volume amostrado ( $V_a$ ) e a massa de cada fração no filtro total amostrado, como demonstrado pela seguinte equação:

$$C_i \left[ \frac{\mu g}{m^3} \right] = \frac{m_{iF}}{V_a} \quad (\text{Equação 5})$$

A concentração das partículas é obtida pela equação 6:

$$C_p \left[ \frac{\mu g}{m^3} \right] = \frac{m_a}{V_a} \quad (\text{Equação 6})$$

onde,  $m_a$  é subtração da massa do filtro sem a amostra à massa do filtro com a amostra ( $\mu g$ ) e  $V_a$  é o volume de ar amostrado.

### 3.7.3. Cálculo dos Fatores de Emissão

Os fatores de emissão das partículas e das frações de carbono (OC, EC e TC) foram calculados em base tal e qual (btq) aplicando a equação 7.

$$FE \left[ \frac{g}{kg \text{ pellets}} \right] = \frac{C_i \times 10^{-6} \times V \times A}{CB} \quad (\text{Equação 7})$$

onde,  $C_i$  é a concentração obtida na equação 5,  $V$  é a velocidade do ar na conduta (m/s),  $A$  é a área do túnel de diluição ( $m^2$ ) e  $CB$  é o consumo de biomassa (kg/s).

## Metodologia

Antes de se proceder ao cálculo dos fatores de emissão dos gases de combustão (equação 9), calculou-se as concentrações dos gases de combustão que se encontravam em ppm, sendo necessária a conversão de unidades para g/Nm<sup>3</sup> (equação 8).

$$C_{gás} \left[ \frac{g}{Nm^3} \right] = \frac{C_e \times 10^{-6} \times M_{gás}}{V_a} \quad (\text{Equação 8})$$

onde,  $C_e$  é a concentração do gás em ppm,  $M_{gás}$  é a massa molar do gás (g/mol) e  $V_a$  é o volume de ar à temperatura e pressão da chaminé().

$$FE \left[ \frac{g}{kg \text{ pellets}} \right] = \frac{C_{gás} \times Q_{ar}}{CB} \quad (\text{Equação 9})$$

onde,  $Q_{ar}$  é o caudal de ar na chaminé (Nm<sup>3</sup>/s), calculado através da multiplicação da área da chaminé com a velocidade medida pelo tubo de pitot.

De forma a facilitar a comparação dos valores com alguma bibliografia, foi feita a conversão dos fatores de emissão para (mg/MJ), através da seguinte equação:

$$FE \left[ \frac{mg}{MJ} \right] = \frac{FE \left[ \frac{g}{Kg \text{ pellets}} \right]}{PC} \quad (\text{Equação 10})$$

onde, PC é o poder calorífico da biomassa (MJ/kg).

### 4. Resultados e Discussão

No presente capítulo serão apresentados os resultados relativos às condições operatórias, à composição do gás de exaustão e composição do aerossol carbonoso. Durante a experiência laboratorial apenas foi possível proceder-se à queima de 10 dos 12 tipos de *pellets*. Contudo, só se apresentam resultados para 9 tipos de *pellets*, em virtude de um deles (UNAL CONTROL) não ter sido capaz de sustentar a combustão.

#### 4.1. Consumo de Biomassa e Caudal de Ar

Os caudais de ar de combustão e a evolução da massa de combustível no reservatório da caldeira não apresentam uma grande variabilidade, entre os diferentes tipos de *pellets*, uma vez que os testes foram realizados sob as mesmas condições de carga (média carga).

Em geral, a massa de combustível na caldeira mostrou uma tendência linear decrescente (Figuras 14 e 15). Contudo alguns ensaios apresentaram algumas irregularidades (Figura 15) que podem estar associadas ao estado de desagregação dos *pellets* e à alimentação do tipo parafuso da caldeira.

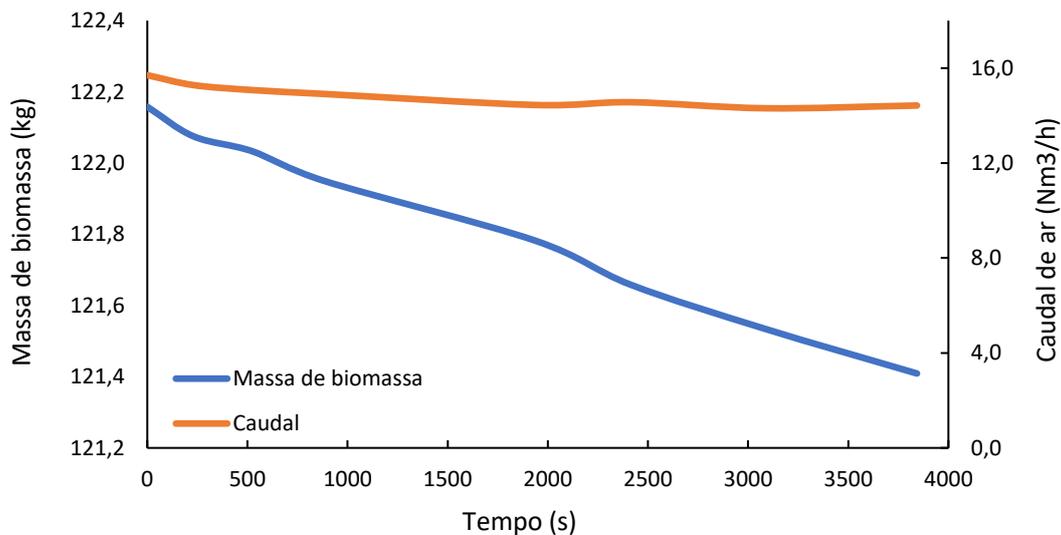


Figura 14- Massa de *pellets* e caudal de ar ao longo do tempo durante a combustão do AF-8 CONTROL.

## Resultados e Discussão

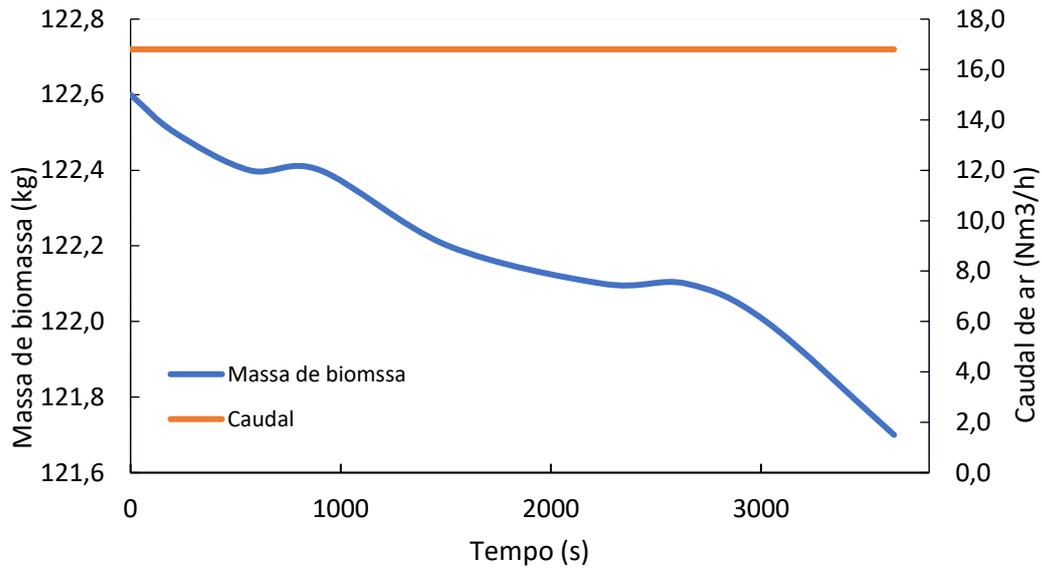


Figura 15-Massa de *pellets* e caudal de ar ao longo do tempo durante a combustão do UNAL BIO.

O consumo de biomassa mostrou algumas variações entre os diferentes *pellets* (Figura 16), o que pode estar relacionado com as propriedades físico-mecânicas, como o diâmetro, comprimento, densidade aparente e a durabilidade mecânica (Vicente et al., 2015b). O consumo médio de pellets variou entre os 600 g m<sup>-3</sup> e cerca de 900 g m<sup>-3</sup>.

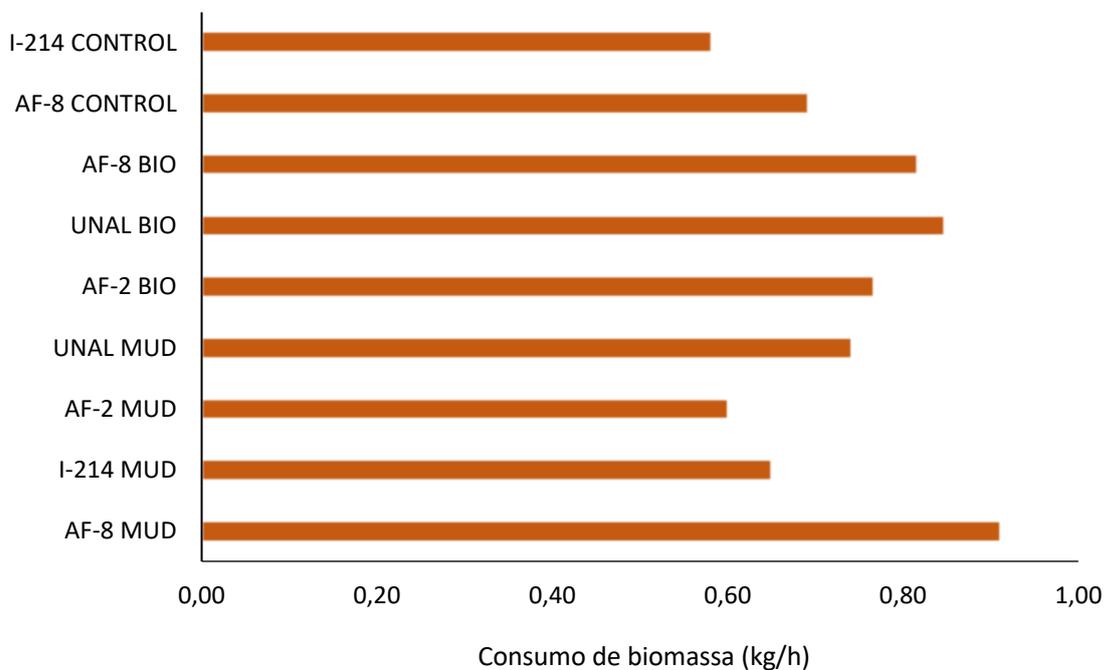


Figura 16- Consumo de biomassa para as diferentes queimas.

### 4.2. Temperatura

As temperaturas de combustão desempenham um papel importante nas emissões de poluentes, uma vez que influenciam a velocidade das reações de oxidação, permitindo atingir graus de conversão elevados com menores tempos de residência dos gases na câmara de combustão.

Os perfis de temperaturas mostraram picos e quedas de temperatura durante os ensaios de combustão. Os maiores valores de temperatura para todos as queimas foram alcançados no termopar T1 (Figura 7).

A variação nos perfis de temperaturas ao longo do tempo está relacionada com as características heterogêneas dos *pellets* e com a alimentação descontínua que é fornecida à câmara de combustão. Nas figuras seguintes estão representadas as temperaturas em seis combustões.

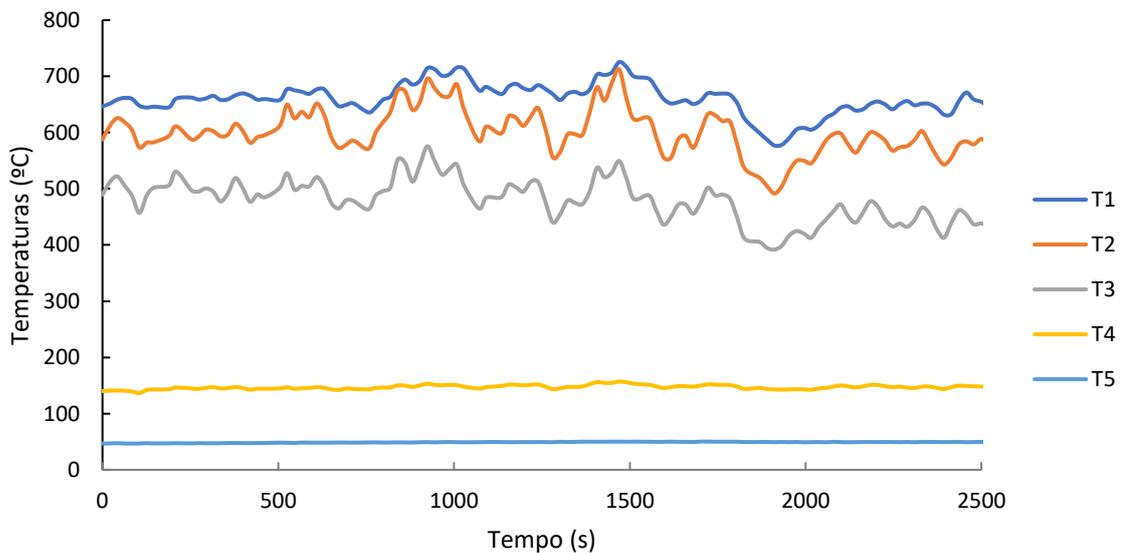
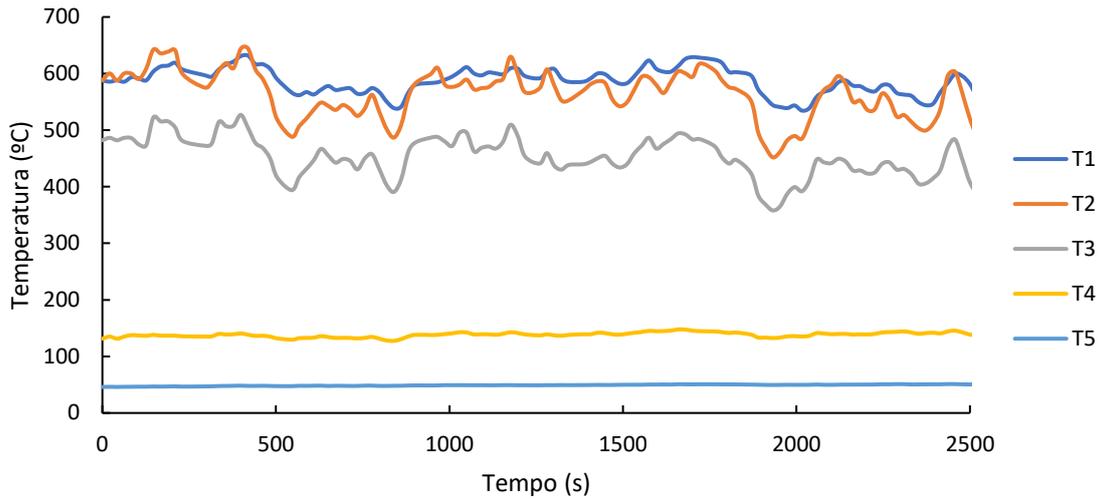
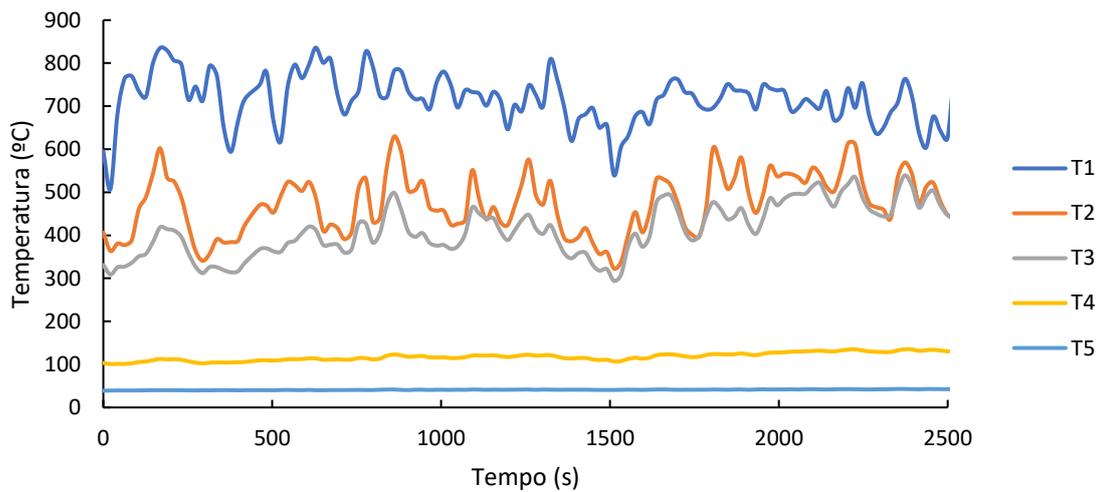


Figura 17- Evolução da temperatura durante a combustão do AF-8 MUD, onde T1, T2 e T3 são as temperaturas na camara de combustão e T4 e T5 são as temperaturas no início e fim da chaminé, respectivamente.

## Resultados e Discussão

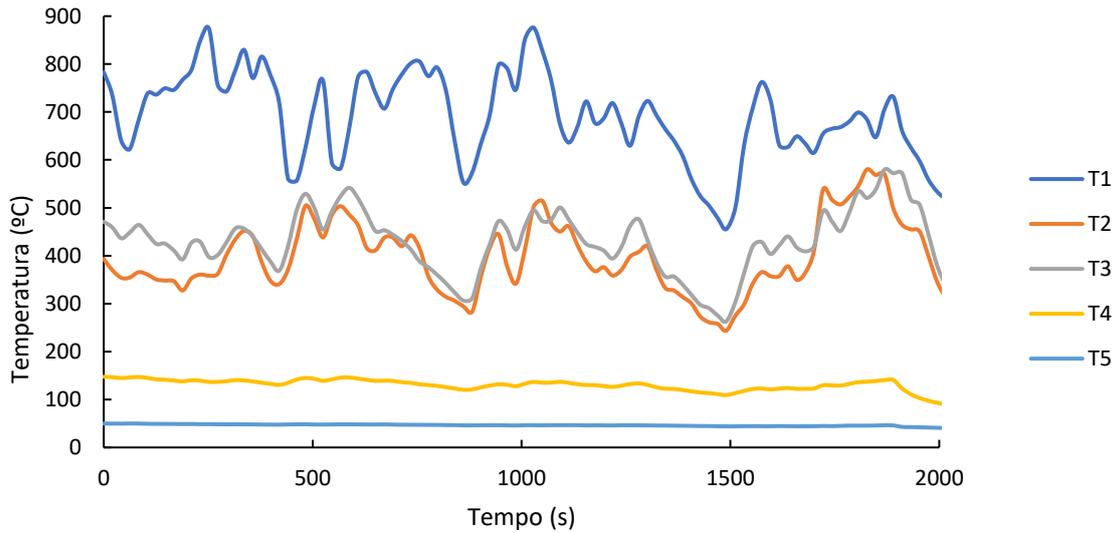


**Figura 18-** Evolução da temperatura durante a combustão do UNAL BIO, onde T1, T2 e T3 são as temperaturas na câmara de combustão e T4 e T5 são as temperaturas no início e fim da chaminé, respectivamente.

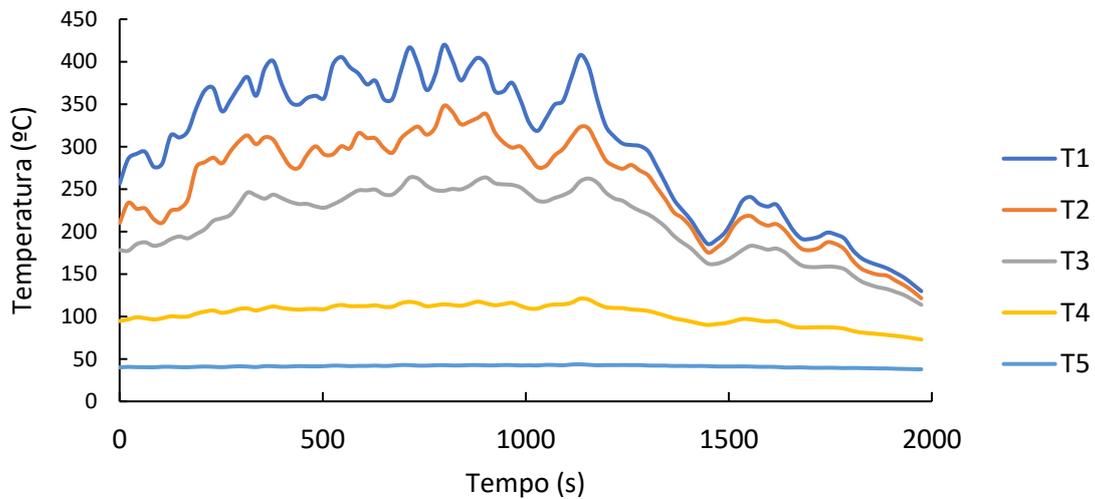


**Figura 19-** Evolução da temperatura durante a combustão do AF-8 CONTROL, onde T1, T2 e T3 são as temperaturas na câmara de combustão e T4 e T5 são as temperaturas no início e fim da chaminé, respectivamente.

## Resultados e Discussão

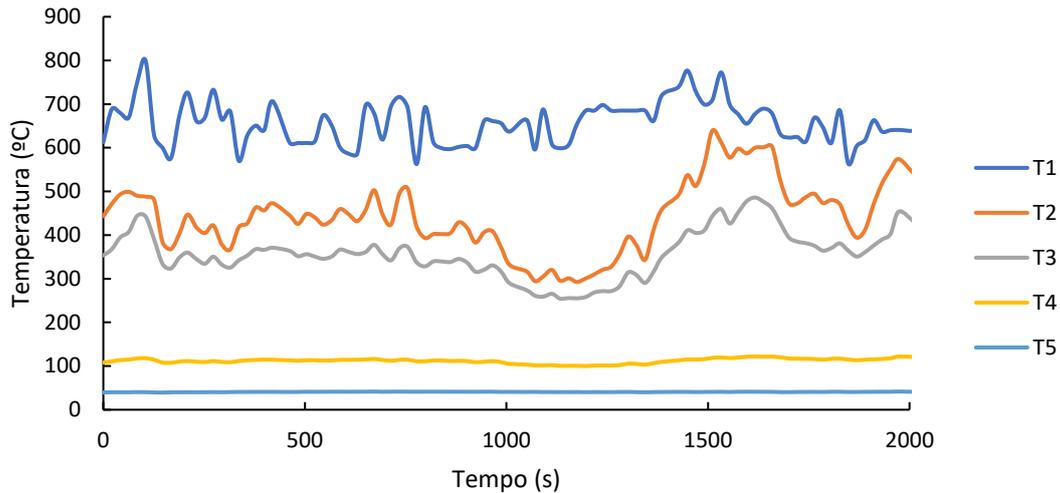


**Figura 20-** Evolução da temperatura durante a combustão do AF-2 MUD, onde T1, T2 e T3 são as temperaturas na camara de combustão e T4 e T5 são as temperaturas no inicio e fim da chaminé, respectivamente.



**Figura 21-** Evolução da temperatura durante a combustão do I-214 MUD, onde T1, T2 e T3 são as temperaturas na camara de combustão e T4 e T5 são as temperaturas no inicio e fim da chaminé, respectivamente.

## Resultados e Discussão



**Figura 22-** Evolução da temperatura durante a combustão do I-214 CONTROL, onde T1, T2 e T3 são as temperaturas na câmara de combustão e T4 e T5 são as temperaturas no início e fim da chaminé, respectivamente.

Observou-se que em alguns ensaios de combustão os valores das temperaturas sofriam mais variações. Isto sucedia quando os *pellets* apresentavam uma maior fragmentação, alto teor de cinza, alto teor de humidade e baixa consistência. Estas quatro características criam algumas dificuldades em suportar o processo de combustão e, conseqüentemente, a queda da temperatura na câmara de combustão, porque a quantidade de biomassa na câmara não é suficiente para sustentar uma queima adequada. Para compensar a queda dos valores da temperatura, a caldeira carregou mais combustível para a câmara de combustão, alcançando um aumento súbito da temperatura após alguns minutos. Este período de temperaturas elevadas é coincidente com a existência de uma quantidade elevada de *pellets* carregados na grelha e uma chama intensa na câmara de combustão.

O teor de humidade no combustível é uma das características mais prejudiciais, porque a evaporação da água é um processo endotérmico. Elevados teores de humidade na biomassa contribuíram para menores temperaturas de combustão, como foi observado com os *pellets* I-214 MUD (Figura 21 e tabela 6).

### 4.3. Concentrações de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CO

A concentração de CO<sub>2</sub> e CO no gás de combustão foi diretamente relacionada com a temperatura na câmara de combustão e com as características dos *pellets*. Foi observado um comportamento caracterizado por flutuações nas concentrações de CO, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Este comportamento é mostrado nas figuras 23 a 25 ao longo do tempo, para 3 experiências de combustão. Todos os *pellets* superaram em algum ponto as 1000 ppm de concentração de CO nos gases de combustão, durante o tempo do ensaio.

As experiências realizadas mostraram que a concentração de O<sub>2</sub> diminuiu com o aumento do CO<sub>2</sub> nos gases de combustão. A concentração de CO<sub>2</sub> nos gases de combustão é um indicador de combustão completa, enquanto a presença de CO é um indicador de combustão incompleta. Existe uma relação entre a combustão incompleta e as temperaturas de combustão muito baixas. Temperaturas mais altas levam à conversão do carbono para CO<sub>2</sub> e conseqüentemente a uma baixa emissão de CO.

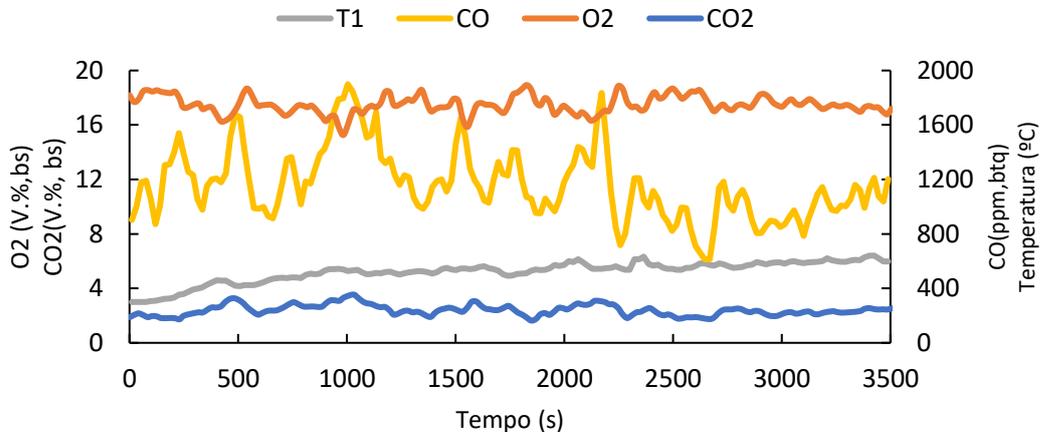


Figura 23- Concentrações de CO, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> ao longo do tempo durante a combustão do AF-2 BIO.

## Resultados e Discussão

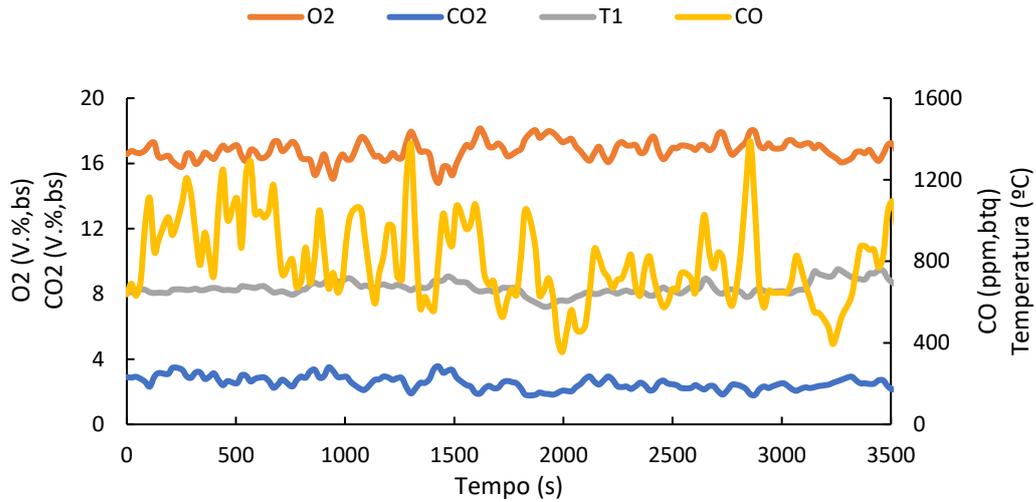


Figura 24- Concentrações de CO, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> ao longo do tempo durante a combustão do AF-8 MUD.

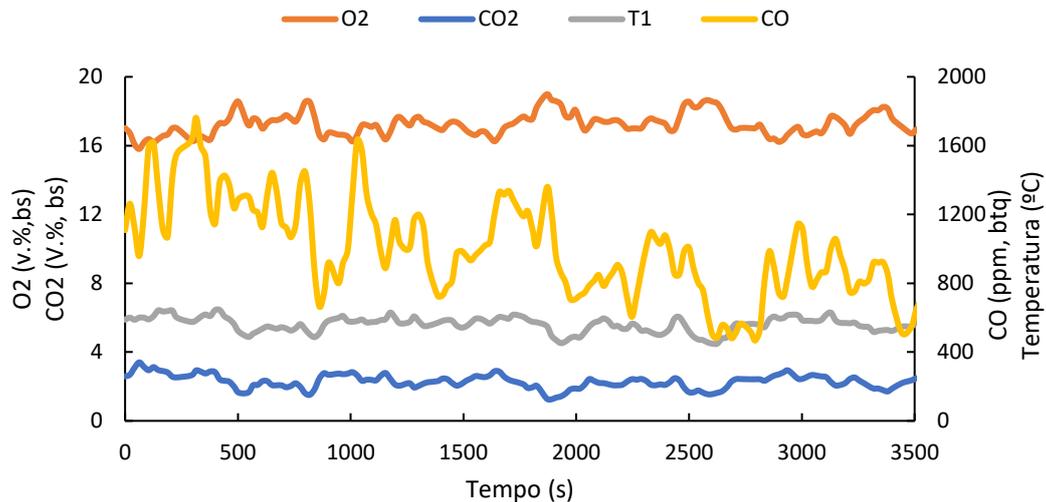


Figura 25- Concentrações de CO, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> ao longo do tempo durante a combustão do UNAL BIO

Os resultados experimentais mostram que as concentrações de CO mais elevadas foram obtidas durante a combustão do I-214 MUD (figura 26). Isto pode ser explicado pelo facto do I-214 MUD apresentar um elevado teor de humidade, o que implica valores de temperatura mais baixos e consequentemente uma elevada concentração de CO.

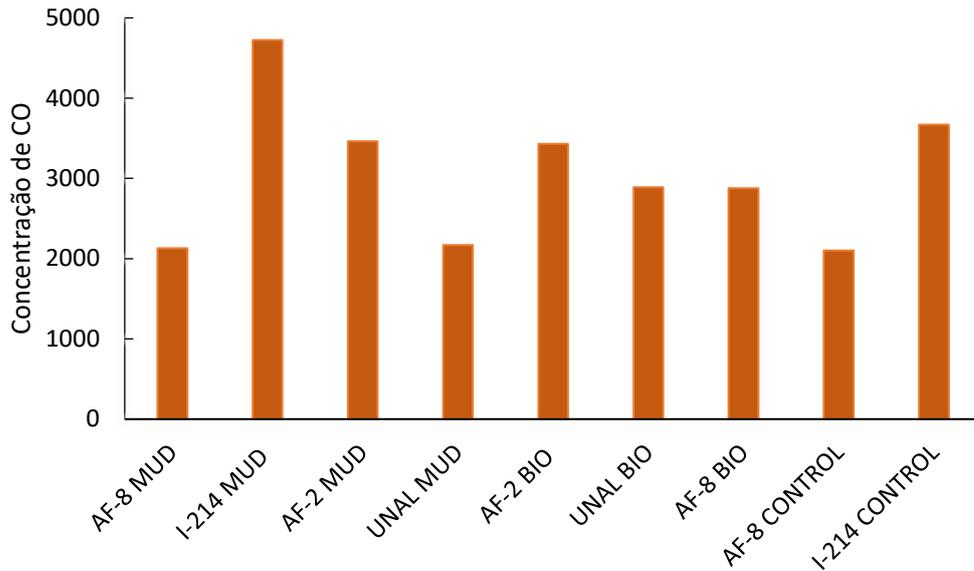


Figura 26- Concentração média de CO no gás de combustão em (mg/Nm³).

### 4.4. Fatores de Emissão

#### 4.4.1. Gases de Combustão

Os fatores de emissão dos gases de exaustão provenientes da combustão de biomassa foram calculados através da multiplicação da concentração dos gases pelo caudal de ar, obtido ao longo do ensaio da queima, dividido pelo consumo de biomassa. Na tabela 7 estão apresentados os valores dos fatores de emissão para os diferentes gases.

Em todos os tipos de *pellets* testados a quantidade de carbono na biomassa convertido em dióxido de carbono variou entre os 52% e os 68%. Estes valores indiciam uma baixa eficiência de combustão.

## **Resultados e Discussão**

**Tabela 7- Fatores de emissão em mg/MJ dos gases de combustão.**

	AF-8 MUD	I-214 MUD	AF-2 MUD	UNAL MUD	AF-8 BIO	AF-2 BIO	UNAL BIO	AF-8 CONTROL	I-214 CONTROL
CO	878 ± 35,1	1505 ± 48,8	1130 ± 38,5	978 ± 26,7	941 ± 37,6	1128 ± 30,4	904 ± 40,1	818 ± 22,3	1404 ± 50,2
CH <sub>4</sub>	9 ± 1,8	18 ± 4,1	17 ± 2,9	4 ± 1,1	8 ± 1,7	20 ± 3,2	7 ± 1,2	4 ± 0,9	16 ± 2,5
NO	59 ± 13,2	95 ± 15,2	59 ± 16,3	83 ± 16,3	69 ± 9,8	72 ± 13,5	64 ± 10,8	75 ± 11,7	83 ± 9,5
NO <sub>2</sub>	13 ± 5,2	6 ± 2,8	13 ± 6,5	14 ± 5,9	5 ± 1,9	3 ± 1,2	8 ± 3,4	Não quantificável	12 ± 3,1
HCl	$(2 \pm 0,7) \times 10^{-1}$	$(4 \pm 0,9) \times 10^{-1}$	$(4 \pm 1) \times 10^{-1}$	$(5 \pm 1) \times 10^{-1}$	$(3 \pm 0,9) \times 10^{-1}$	$(9 \pm 2) \times 10^{-1}$	$(5 \pm 1,5) \times 10^{-1}$	$(5 \pm 2) \times 10^{-1}$	$(4 \pm 1) \times 10^{-1}$
SO <sub>2</sub>	10 ± 2,8	81 ± 15,4	68 ± 9,1	57 ± 9,5	28 ± 7,2	32 ± 8,6	23 ± 6,4	65 ± 10,8	59 ± 10,1
TOC	12 ± 2,9	49 ± 17,1	39 ± 5,4	15 ± 3,1	16 ± 4,5	35 ± 7,1	14 ± 4,1	16 ± 5,4	37 ± 8,8

### 4.4.1.1. CO e CH<sub>4</sub>

A presença de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos, como exemplo o metano, nos gases de combustão são indicadores de uma combustão incompleta. Para todos os *pellets* queimados os valores de monóxido de carbono são bastante elevados (tabela 7), quando comparados com outros estudos. Vicente *et al.* (2015b) e Ozgen *et al.* (2014) realizaram ensaios de combustão em caldeiras idênticas à deste estudo. Os fatores de emissão obtidos para o monóxido de carbono variaram entre 90,9 e 740 mg/MJ para o primeiro estudo e entre 70 e 114 mg/MJ para o segundo estudo, tendo em ambos sido utilizados *pellets* comerciais. Baixas temperaturas de combustão podem estar na origem dos elevados fatores de emissão de CO, como se pode verificar pela figura 27. Os ensaios com os *pellets* I-214 MUD e o I-214 CONTROL são os que apresentam temperaturas médias de combustão mais baixas e consequentemente fatores de emissão de CO mais elevados.

O metano é um composto intermediário na conversão do teor de carbono do combustível em CO<sub>2</sub>. Fatores como baixas temperaturas de combustão, tempos de residência muito curtos ou falta de oxigénio disponível promovem a presença de CH<sub>4</sub> nos gases de combustão. Grandes concentrações de metano nos gases de combustão indicam uma menor eficiência do combustível, na conversão de carbono em dióxido de carbono.

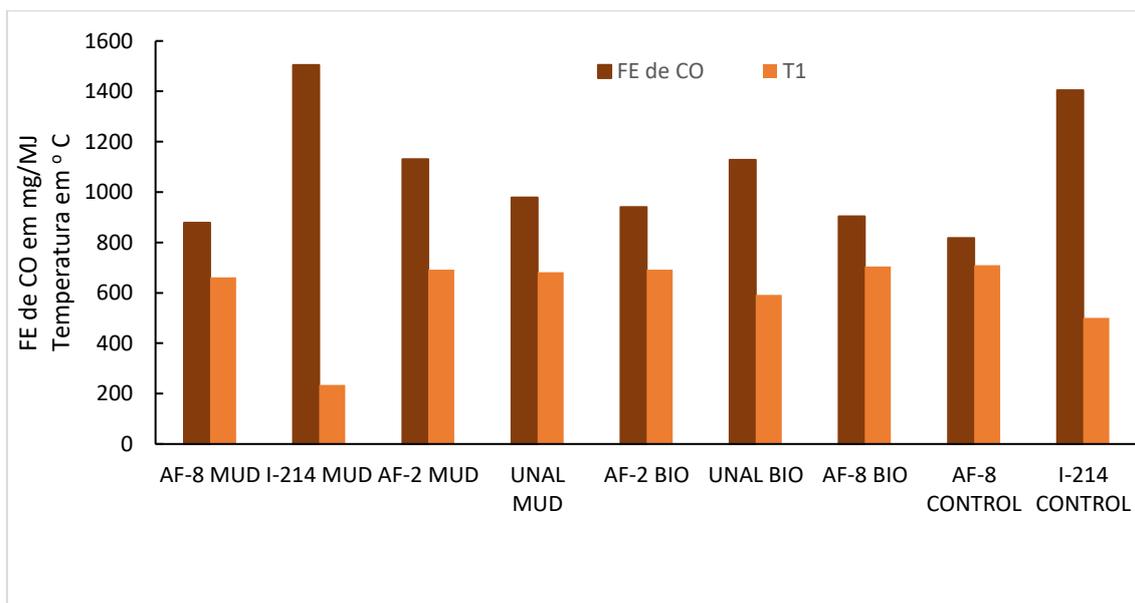


Figura 27-FE de CO e temperatura na câmara de combustão.

### 4.4.1.2. HCl

A presença de cloreto de hidrogênio (HCl) nos gases de combustão está relacionado com o teor de cloro na biomassa. É esperado que a concentração de HCl nos gases de exaustão durante a combustão de *pellets* feitos de madeira seja relativamente baixa devido ao baixo teor de cloro típico na madeira (European Pellet Council, 2013). As diferenças observadas nos FE de HCl aponta para que o cloro presente nos *pellets* pode ser explicado pela fertilização que a madeira de choupo recebeu antes da peletização. Observando a figura 28, é possível averiguar que os *pellets* cuja madeira não sofreu fertilização (CONTROL) apresenta fatores de emissão mais baixos do que aqueles em que a madeira sofreu fertilização (BIOSOLIDS e MUD). No entanto, deve ser feita uma análise mais detalhada desses *pellets* para confirmar a presença do cloro.

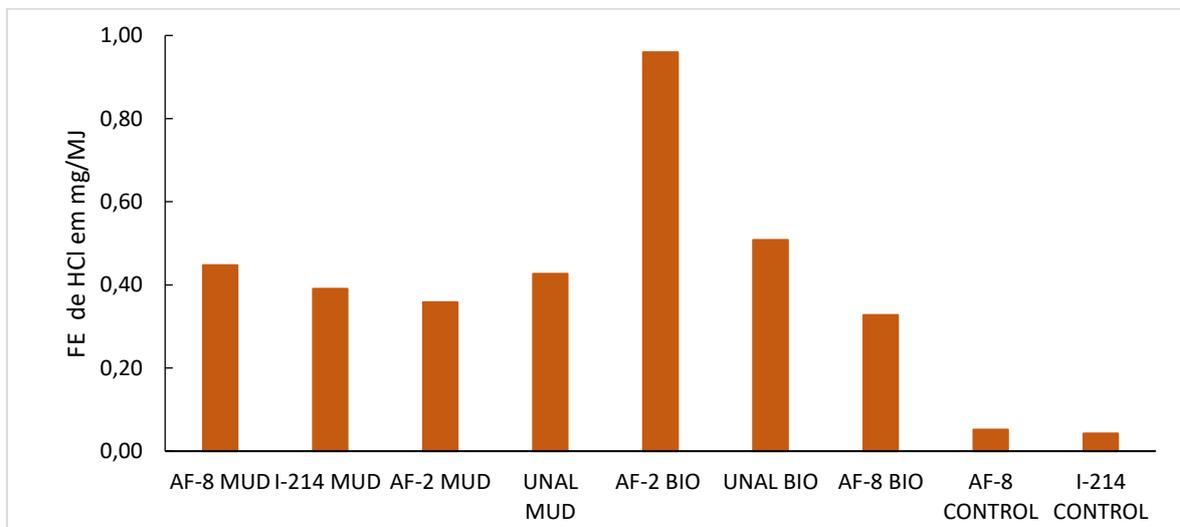


Figura 28-Fatores de emissão de cloreto de hidrogênio para as diferentes combustões.

### 4.4.1.3. SO<sub>2</sub>

O dióxido de enxofre é um poluente emitido durante a combustão de biomassa, que apresenta facilidade em dissolver-se com a água presente na atmosfera dando origem, posteriormente, às chuvas ácidas. O SO<sub>2</sub> presente nos gases de combustão está relacionado com o teor de enxofre na biomassa.

## Resultados e Discussão

Os fatores de emissão calculados variam entre os 10 e os 81 mg/MJ (Figura 29). As variações dos valores podem estar relacionadas com o facto de para alguns *pellets* o SO<sub>2</sub> ser adsorvido e ficar retido nas cinzas. Deve ser feita uma análise química às cinzas para confirmar a presença do enxofre.

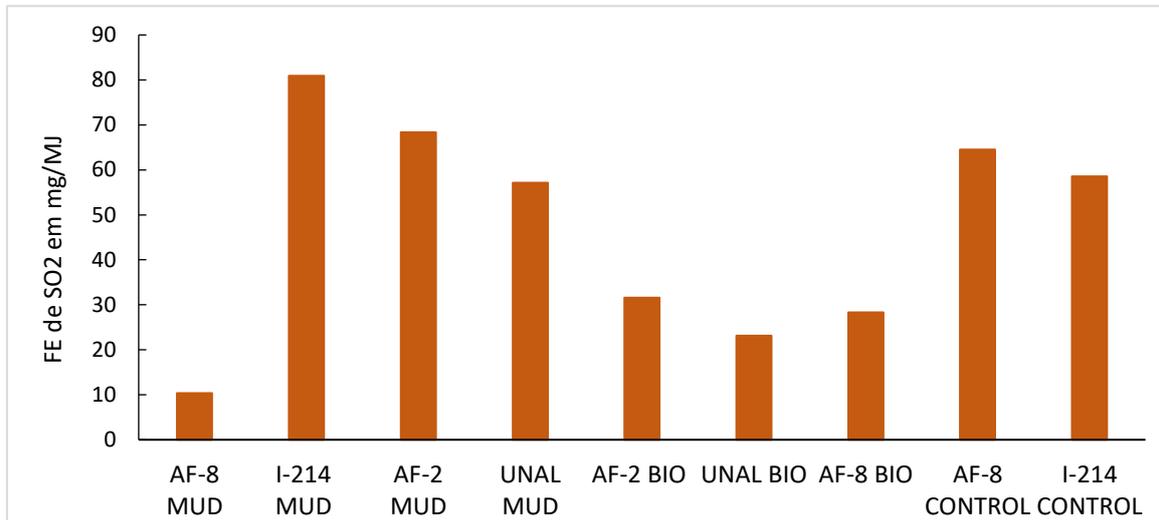


Figura 29-Fatores de emissão de dióxido de enxofre para as diferentes combustões.

### 4.4.2. *Partículas*

Os fatores de emissão foram calculados a partir do conjunto de amostragens efetuadas em todos os ciclos de combustão, para os diferentes tipos de *pellets* nas mesmas condições operatórias. Na tabela 8 são apresentados os fatores de emissão das partículas, do carbono total, do carbono elementar e do carbono orgânico obtidos para os diferentes tipos de *pellets*.

Como se pode verificar pelos valores obtidos na tabela seguinte, os FE das PM<sub>10</sub> para todos os tipos de *pellets* são bastantes elevados quando comparados com estudos realizados com *pellets* comerciais (tabela 8). O teor de cinzas apresentado para os conjuntos de *pellets* avaliados neste trabalho é superior ao permitido pela norma europeia EN 14961-2, o que poderá explicar os elevados fatores de emissão para as partículas.

## **Resultados e Discussão**

**Tabela 8- Fatores de emissão em mg/MJ da matéria particulada.**

	AF-8 MUD	I-214 MUD	AF-2 MUD	UNAL MUD	AF-2 BIO	UNAL BIO	AF-8 BIO	AF-8 CONTROL	I-214 CONTROL
Nº de filtros	7	3	4	7	7	8	7	4	7
PM <sub>10</sub>	301 ± 45,6	211 ± 25,1	189 ± 36,2	338 ± 38,3	287 ± 20,7	254 ± 46,7	273 ± 28,4	171 ± 32,4	290 ± 54,7
TC	104 ± 25,6	65 ± 21,4	73 ± 32,6	140 ± 17,8	69 ± 22,2	111 ± 39,8	97 ± 22,1	48 ± 29,3	92 ± 20,8
EC	72 ± 16,9	26 ± 6,9	49 ± 14,2	132* ± 19,4	40 ± 21,9	67 ± 13,8	80* ± 20,6	30 ± 33,9	44 ± 32,4
OC	33 ± 21,2	38 ± 6,9	24 ± 7,5	8* ± 7,4	28 ± 8,1	43 ± 19,7	17* ± 11,3	18 ± 6,6	49 ± 16,4
OC/EC	0,46	1,46	0,49	-	0,7	0,64	-	0,6	1,1

\*valores indicativos, por limitações da técnica de análise com sobrestimativa do EC

## Resultados

No estudo realizado por Vicente *et al.* (2015b) referido anteriormente, verificou-se que o *pellet* que possuía o fator de emissão mais elevado (102 mg/MJ) era também o que tinha o teor de cinzas mais alto. AF-8 MUD, I-214 CONTROL e UNAL MUD são os que apresentam um maior teor de cinzas e igualmente os fatores de emissão mais elevados (tabela 6 e 9). Na figura 30 apresenta-se a relação entre os FE obtidos para os diferentes tipos de pellets e os respectivos teores de cinza, sendo evidenciado que o teor de cinza é um parâmetro que influencia os fatores de emissão de material particulado.

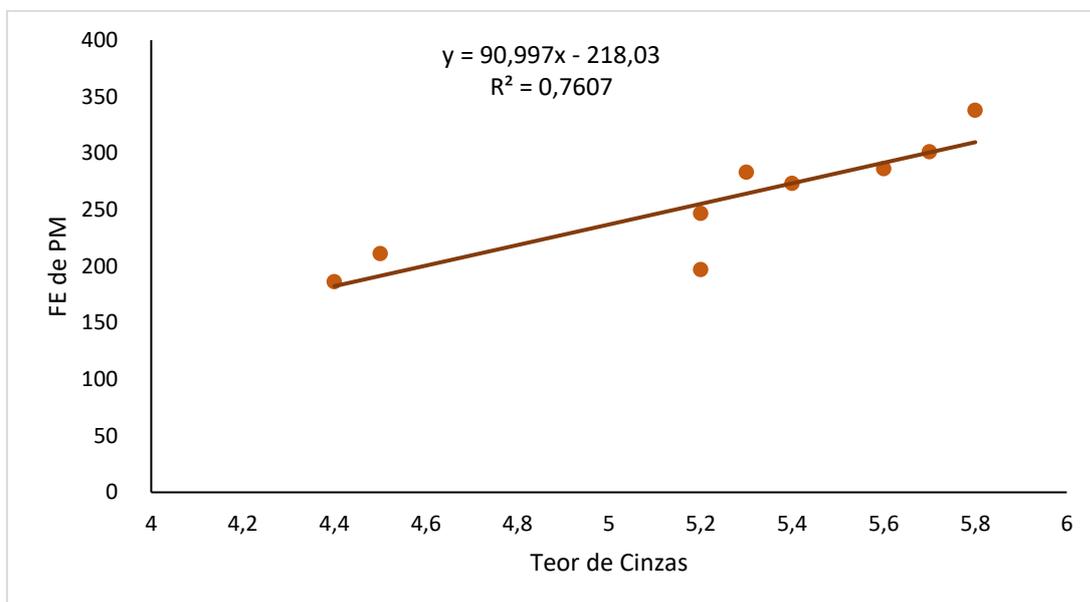


Figura 30- FE de PM versus Teor de Cinzas

Na tabela 9 estão apresentados os valores dos fatores de emissão médios de partículas obtidos neste estudo e alguns dos referidos na literatura. É de notar que na tabela são apresentados fatores de emissão referentes a  $PM_{tot}$ ,  $PM_{2,5}$  e a  $PM_{10}$ . Isto não torna as comparações inválidas, uma vez que as distribuições mássicas de tamanho das emissões provenientes de combustão madeira residencial indicam que mais de 80% da massa é representada por partículas finas (Tissari et al., 2008)

O tipo de dispositivo de combustão tem influência na emissão de poluentes, estando os dispositivos mais modernos associados, normalmente, a menores emissões (Johansson et al., 2004). Contudo neste trabalho o equipamento utilizado era moderno, o que significa que as elevadas emissões podem estar associadas principalmente à baixa qualidade dos *pellets*.

**Tabela 9- Fatores de emissão de matéria particulada retirada da literatura.**

Equipamento de combustão	Biomassa utilizada	Fração medida	FE de PM (mg/MJ)	Referência
Lareira aberta	Madeira portuguesa (exceto acácia)	PM <sub>2,5</sub>	330 - 1610 <sup>a</sup>	(Gonçalves et al., 2012)
	Madeira portuguesa		550 - 1112 <sup>a</sup>	(Alves et al., 2011)
Fogão a lenha convencional	Toros de abeto	PM <sub>tot</sub>	85 - 250 <sup>a</sup>	(Orasche et al., 2012)
	Toros de faia		120 - 410 <sup>a</sup>	
Caldeira a pellets	<i>Pellets</i> de alta e baixa qualidade	PM <sub>10</sub>	75 - 139	(Ozgen et al., 2014)
	<i>Pellets</i> de madeira de acácia, cedro e pinho		26,6 ± 3,14	(Vicente et al., 2015a)
	<i>Pellets</i> de resíduos lignocelulósicos e pó da indústria mobiliária (75-25)		84,4 ± 13,6	
	<i>Pellets</i> de resíduos lignocelulósicos e pó da indústria mobiliária (65-35)		102 ± 8,63	
	<i>Pellets</i> de resíduos de madeira e pó da indústria mobiliária (50-50)		75,6 ± 9,39	
	<i>Pellets</i> não comerciais de choupo e palha de cereal (80-20)		171 - 338	Presente estudo

<sup>a</sup> Diferentes condições de combustão

### 4.4.2.1. EC e OC

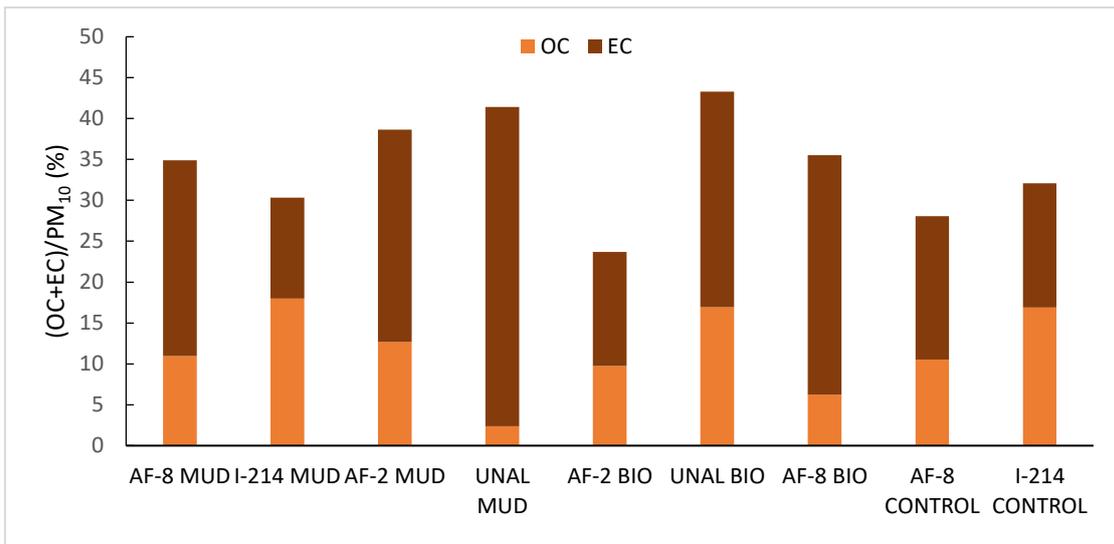
No processo de combustão são emitidas partículas de fuligem (carbono negro), partículas orgânicas (carbono orgânico) e partículas inorgânicas. A distinção entre elas é feita tendo por base o seu mecanismo de formação e a sua origem. As partículas de fuligem e orgânicas têm origem no material combustível e são formadas devido à combustão incompleta. As partículas inorgânicas consistem em material não combustível e são formadas em condições de combustão quase completa (Nussbaumer, 2010).

Em equipamentos de combustão operados manualmente e de forma intermitente, como por exemplo lareiras e fogões, verifica-se que as condições de combustão incompleta são dominantes (Alves et al., 2011). As partículas resultantes deste tipo de equipamentos são constituídas essencialmente por material orgânico. Por outro lado, em equipamentos com tecnologias de combustão mais modernas as partículas consistem em material inorgânico (Tissari, 2008).

Os maiores rácios OC/EC têm sido referidos para a combustão a baixa temperatura em lareiras, onde o material particulado é dominado por OC, enquanto que as maiores frações mássicas de EC nas partículas do fumo resultante da combustão de biomassa lenhosa são provenientes de unidades modernas, mais eficientes e de pequena escala, que contribuem para a diminuição das razões OC/EC (Gonçalves et al., 2011).

Temperaturas de combustão elevadas e condições de chama vigorosa potenciam as emissões de partículas de fuligem, aumentando as emissões de EC e consequentemente diminuindo a razão OC/EC.

Neste estudo observou-se que de uma forma geral, o carbono elementar constitui a parcela dominante da matéria particulada carbonosa libertada (Figura 31). A análise dos dados demonstra que no ensaio de combustão I-214 MUD, o material particulado emitido é dominado por OC; Este resultado, comparativamente com os restantes pode ser explicado pelas baixas temperaturas na câmara de combustão observadas para o ensaio com os *pellets* I-214 MUD (ver temperaturas Figura 26).



**Figura 31- Fração mássica de carbono na matéria particulada**

Os fatores de emissão do EC e do OC para o UNAL MUD e para o AF-8 BIO são considerados valores indicativos devido à limitação do método termo-ótico na separação do EC em amostras demasiadas escuras. Estas são constituídas por bastante material carbonoso e por isso apresentam um conteúdo que se encontra acima do limite de deteção do método. O problema está relacionado com a capacidade de resposta do sinal laser, uma vez que o feixe de luz, na fase inicial da análise, não consegue ser transmitido através do filtro, e assim não chega ao detetor. Deste modo, a limitação ocorre ao nível ótico, mais precisamente, na correção do fenómeno de pirólise, ou seja, na separação do carbono elementar do carbono orgânico pirolisado, que favorece uma subestimativa da quantidade de OC, não sendo afetado o conteúdo em TC.

### 5. Conclusões

O atual estudo constitui um importante contributo para o conhecimento das emissões resultantes da operação de uma caldeira doméstica a *pellets* sob as mesmas condições operatórias. Os resultados obtidos permitiram caracterizar e comparar as emissões de um conjunto de *pellets*, constituídos por 80% de madeira de choupo e 20% de palha de cereal. A madeira de choupo foi obtida sob 3 tratamentos: fertilização com lama de esgoto (BIOSOLIDS), fertilização com lama de uma estação de tratamento de águas residuais (MUD) e sem fertilização (CONTROL).

As experiências de combustão mostraram a influência das características físicas e químicas nas condições operacionais de combustão e nas emissões. O comportamento da temperatura na câmara de combustão para alguns ensaios foi bastante irregular, o que poderá ter explicação quer no estado de agregação dos diferentes conjuntos de *pellets* quer no seu teor de humidade. Teores de humidade elevados conduzem a menor resistência mecânica e conseqüentemente rápida perda da forma.. Os *pellets* I-214 MUD, AF-8 BIO e AF-8 MUD foram os que apresentaram um teor de humidade mais elevado, excedendo mesmo o máximo recomendado para este tipo de combustível.

O consumo de massa de combustível seguiu, de uma forma geral, uma tendência linear decrescente. Pequenas variações nessa tendência linear podem estar associadas a algumas flutuações no sistema de alimentação da caldeira, devido à heterogeneidade das propriedades físicas dos *pellets*.

Relativamente aos gases de combustão, a presença de CO e CH<sub>4</sub> são indicadores de uma combustão incompleta. Os elevados valores de CO estão relacionados com os teores de humidade dos *pellets*, que provocam baixas temperaturas de combustão e um aumento de CO. A acumulação de cinzas na grelha da camara de combustão pode igualmente ter influenciado o processo de combustão dos diferentes *pellets*.

A concentração de HCl nos gases, pode ser explicado pela presença de cloro na fertilização que a madeira de choupo recebeu antes da peletização. Os *pellets* cuja madeira não sofreu fertilização (CONTROL) apresentam fatores de emissão de HCl mais

## Conclusões

baixos do que aqueles em que a madeira sofreu fertilização (BIOSOLIDS e MUD). No entanto, deve ser feita uma análise mais detalhada desses *pellets* para confirmar a presença do cloro. Nos restantes fatores de emissão não foi possível perceber se os tipos de tratamento oferecidos à madeira têm alguma influência nas emissões.

O teor de cinzas é um dos parâmetros com bastante influência na emissão de partículas. Os *pellets* com um elevado teor de cinzas foram os que emitiram mais material particulado. Quanto à composição das partículas, estas foram dominadas por carbono elementar. O carbono total representa entre os 24% e os 41% do material particulado.

A comparação das emissões obtidas neste estudo com dados da literatura mostrou diferenças significativas entre os vários tipos de equipamentos de combustão, revelando que as emissões dependem da biomassa queimada e do equipamento utilizado. Embora neste estudo se tenha usado um equipamento moderno, a má qualidade do combustível pode ser a causa das elevadas emissões. Este trabalho também permitiu evidenciar que a manufatura de *pellets* para uso próprio, sem respeitar os requisitos de qualidade mínimos estipulados pela norma EN 14961-2, pode representar um agravamento das emissões de poluentes para a atmosfera.

Para finalizar, torna-se importante continuar a realizar estudos na área da combustão doméstica, uma vez que existe ainda uma vasta gama de fatores a analisar de forma a obter informação detalhada sobre as emissões deste setor e, desta forma, tentar diminuir as emissões de poluentes e contribuir para uma melhoria na qualidade do ar.

## **Bibliografia**

- Afonso, J., Pio, C., Oliveira, T., 2004. Avaliação da determinação de carbono Orgânico e Carbono Negro por um Método Termo Óptico. Actas da 8ª Conferência Nac. do Ambient. 1–11.
- Alakangas, E., 2011. New European Pellets Standards Introduction to standards, certification and fuel specification EN14961-1. Eubionet Iii 4, 17.
- Alves, C., Gonçalves, C., Fernandes, A.P., Tarelho, L., Pio, C., 2011. Fireplace and woodstove fine particle emissions from combustion of western Mediterranean wood types. Atmos. Res. 101, 692–700. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.04.015>
- Alves, C., Pio, C., Duarte, A., 2001. Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. Atmos. Environ. 35, 5485–5496. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00243-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00243-6)
- Aswini, A.R., Hegde, P., Nair, P.R., 2018. Carbonaceous and inorganic aerosols over a sub-urban site in peninsular India: Temporal variability and source characteristics. Atmos. Res. 199, 40–53. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.09.005>
- Axelsson, L., Franzén, M., Ostwald, M., Berndes, G., Lakshmi, G., Ravindranath, N.H., 2012. Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences. Biofuels, Bioprod. Biorefining 6, 246–256. <https://doi.org/10.1002/bbb>
- Bisht, D.S., Dumka, U.C., Kaskaoutis, D.G., Pipal, A.S., Srivastava, A.K., Soni, V.K., Attri, S.D., Sateesh, M., Tiwari, S., 2015. Carbonaceous aerosols and pollutants over Delhi urban environment: Temporal evolution, source apportionment and radiative forcing. Sci. Total Environ. 521–522, 431–445. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.083>
- Boman, C., 2005. Particulate and gaseous emissions from residential biomass combustion, Energy Technology and Thermal Process Chemistry. <https://doi.org/91-7305-871-8>
- Borrego, C., Valente, J., Carvalho, A., Sá, E., Lopes, M., Miranda, A.I., 2010. Contribution of residential wood combustion to PM10 levels in Portugal. Atmos. Environ. 44, 642–651. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.11.020>
- Boukherroub, T., LeBel, L., Lemieux, S., 2017. An integrated wood pellet supply chain development: Selecting among feedstock sources and a range of operating scales. Appl. Energy 198, 385–400. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.013>
- Calvo, A.I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A.M., Fraile, R., 2013. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. Atmos. Res. 120–121,

- 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.09.021>
- Cerqueira, M., Pio, C., Afonso, J., Santos, C., 2004. Níveis de carbono particulado na precipitação: observações efectuadas em Aveiro durante o ano de 2003. Actas da 8ª Conferência Nac. do Ambient. 1–8.
- Chen, Y., Ebenstein, A., Greenstone, M., Li, H., 2013. Evidence on the Impact of Sustained Exposure to Air Pollution on Life Expectancy from China 's Huai River Policy. Massachusetts Inst. Technol. Dep. Econ. Work. Pap. Ser. 13, 1–53.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.1300018110/-/DCSupplemental.www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1300018110>
- Coelho, S., Rafael, S., Silva, S., Pinho, M., Tarelho, L., Lopes, M., 2018. Atmospheric emissions from pellet energy supply chain : a Portuguese case study 197–207.
- Demirbaş, A., 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Convers. Manag.* 42, 1357–1378. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00137-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0)
- Di Giacomo, G., Taglieri, L., 2009. Renewable energy benefits with conversion of woody residues to pellets. *Energy* 34, 724–731. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.08.010>
- DIRECTIVA 2008/50/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 21 de Maio de 2008 relativa à qualidade do ar ambiente e a tornar mais limpo na Europa, 2008. . J. Of. da União Eur.
- DIRECTIVA 2009/28/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 23 de Abril de 2009 relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis que altera e subsequentemente revoga as Directivas 2001/77/CE e 2003/30/CE, 2009. , Jornal Oficial da União Europeia.
- Dovetail Partners, 2011. Heating With Wood.
- EEA, 2009. EMEP/EEA emission inventory guidebook 2009. Eur. Environ. Agency 1–6.
- EPA, 2001. Emission Inventory Improvement Program, EIIP: Residential Wood Combustion. 3, 40.
- European Pellet Council, 2013. Handbook for the certification of wood pellet for heating purposes. Version 2.0 . 43.
- Euroventil, 2018. Tipos de aquecimento.
- Evtugina, M., Alves, C., Calvo, A., Nunes, T., Tarelho, L., Duarte, M., Prozil, S.O., Evtugin, D. V., Pio, C., 2014. VOC emissions from residential combustion of Southern and mid-European woods. *Atmos. Environ.* 83. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.050>
- García-Maraver, A., Popov, V., Zamorano, M., 2011. A review of European standards for pellet

- quality. *Renew. Energy* 36, 3537–3540. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.05.013>
- Gomes, L., 2011. Emissão de aldeídos durante a combustão doméstica de biomassa.
- Gonçalves, C., Alves, C., Fernandes, A.P., Monteiro, C., Tarelho, L., Evtuyugina, M., Pio, C., 2011. Organic compounds in PM<sub>2.5</sub> emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species. *Atmos. Environ.* 45, 4533–4545. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.05.071>
- Gonçalves, C., Alves, C., Pio, C., 2012. Inventory of fine particulate organic compound emissions from residential wood combustion in Portugal. *AEA* 50, 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.12.013>
- Grieco, E., Baldi, G., 2010. Analysis and modelling of wood pyrolysis. *Chem. Eng. Sci.* 66, 650–660. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.11.018>
- Han, Y., Cao, J., An, Z., Chow, J.C., Watson, J.G., Jin, Z., Fung, K., Liu, S., 2007. Evaluation of the thermal/optical reflectance method for quantification of elemental carbon in sediments. *Chemosphere* 69, 526–533. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.035>
- Heo, N.G., Woo, S.H., Lim, J.H., Yook, S.J., Ahn, K.H., 2018. Investigation of a double shrouded probe for particle sampling in high velocity airflows. *Adv. Powder Technol.* 29, 1085–1091. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.01.025>
- Hinds, W., 1999. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2nd Edition, Carbohydrate-Active Enzymes. <https://doi.org/10.1533/9781845695750.frontmatter>
- Johansson, L.S., Leckner, B., Gustavsson, L., Cooper, D., Tullin, C., Potter, A., 2004. Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets. *Atmos. Environ.* 38, 4183–4195. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.04.020>
- Kampa, M., Castanas, E., 2008. Human health effects of air pollution. *Environ. Pollut.* 151, 362–367. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012>
- Khan, A.A., de Jong, W., Jansens, P.J., Spliethoff, H., 2009. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Process. Technol.* 90, 21–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.012>
- Kim, K.-H., Kabir, E., Kabir, S., 2015. A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environ. Int.* 74, 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.005>
- Kubica, K., Paradiz, B., Dilara, P., 2007. Small combustion installations : Techniques , emissions and measures for emission reduction. <https://doi.org/10.2788/63329>
- Lehtikangas, P., 2001. Quality properties of pelletised sawdust, logging residues and bark. *Biomass*

- and Bioenergy 20, 351–360. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00092-1](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00092-1)
- Liu, B., Zhang, J., Wang, L., Liang, D., Cheng, Y., Wu, J., Bi, X., Feng, Y., Zhang, Y., Yang, H., 2018. Characteristics and sources of the fine carbonaceous aerosols in Haikou, China. *Atmos. Res.* 199, 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.08.022>
- Mani, S., Sokhansanj, S., Bi, X., Turhollow, A., 2005. ECONOMICS OF PRODUCING FUEL PELLETS FROM BIOMASS 22, 421–426.
- Martins, V.I.F., 2012. e biomassa Emissões de carbono particulado durante a queima doméstica de biomassa.
- McDonald, J.D., Zielinska, B., Fujita, E.M., Sagebiel, J.C., Chow, J.C., Watson, J.G., 2000. Fine Particle and Gaseous Emission Rates from Residential Wood Combustion. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2080–2091. <https://doi.org/10.1021/es9909632>
- McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour. Technol.* 83, 37–46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- Mohankumar, S., Senthilkumar, P., 2017. Particulate matter formation and its control methodologies for diesel engine: A comprehensive review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80, 1227–1238. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.133>
- Monteiro, E., Mantha, V., Rouboa, A., 2012. Portuguese pellets market: Analysis of the production and utilization constrains. *Energy Policy* 42, 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2011.11.056>
- Nemmar, A., Hoet, P., Vanquickenborne, B., Dinsdale, D., Thomeer, M., Hoylaerts, M., Vanbillioen, H., Mortelmans, L., Nemery, B., 2002. Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans. *Circulation* 105, 411–414. <https://doi.org/10.1161/hc0402.104118>
- Nunes, T. V., Pio, C.A., 1993. Carbonaceous aerosols in industrial and coastal atmospheres. *Atmos. Environ. Part A, Gen. Top.* 27, 1339–1346. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90259-2](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90259-2)
- Nussbaumer, T., 2010. Overview on technologies for biomass combustion and emission levels of particulate matter. Rep. from Ingenieurbüro für Verfahrens-, Energie- und Umwelttechnik Swiss Fed. Off. Environ. 1–73.
- Obernberger, I., Thek, G., 2012. The Production and Thermal Utilization of Biomass Pellets, em: *The Pellet Handbook*. p. 47.
- Olsson, M., 2006. Residential biomass combustion - emissions of organic compounds to air from wood pellets and other new alternatives, Departmente of Chemical and Biological Engineering.
- Orasche, J., Seidel, T., Hartmann, H., Schnelle-Kreis, J., Chow, J., Ruppert, H., Zimmermann, R.,

2012. Comparison of Emissions from Wood Combustion. Part 1: Emission Factors and Characteristics from Different Small-Scale Residential Heating Appliances Considering Particulate Matter and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH)-Related T. Russ. Eng. Res. 15, 57–60. <https://doi.org/10.1021/ef301295k>
- Othman, M., Latif, M.T., Mohamed, A.F., 2018. Health impact assessment from building life cycles and trace metals in coarse particulate matter in urban office environments. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148, 293–302. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.034>
- Ozgen, S., Caserini, S., Galante, S., Giugliano, M., Angelino, E., Marongiu, A., Hugony, F., Migliavacca, G., Morreale, C., 2014. Emission factors from small scale appliances burning wood and pellets. *Atmos. Environ.* 94, 144–153. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.05.032>
- Pascal, M., Falq, G., Wagner, V., Chatignoux, E., Corso, M., Blanchard, M., Host, S., Pascal, L., Larrieu, S., 2014. Short-term impacts of particulate matter (PM10, PM10-2.5, PM2.5) on mortality in nine French cities. *Atmos. Environ.* 95, 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.06.030>
- Paunu, V., 2012. Emissions of Residential Wood Combustion in Urban and Rural Areas of.
- Pettersson, E., Boman, C., Westerholm, R., Boström, D., Nordin, A., 2011. Stove performance and emission characteristics in residential wood log and pellet combustion, part 2: Wood stove. *Energy and Fuels* 25, 315–323. <https://doi.org/10.1021/ef1007787>
- Rogge, W., Hildemann, L., Cass, G., 1998. Sources of Fine Organic Aerosol, Pine, Oak, and Synthetic Log Combustion 32, 13–22.
- Saidur, R., Abdelaziz, E.A., Demirbas, A., Hossain, M.S., Mekhilef, S., 2011. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15, 2262–2289. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.015>
- Sánchez de la Campa, A.M., Pio, C., de la Rosa, J.D., Querol, X., Alastuey, A., González-Castanedo, Y., 2009. Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Doñana National Park (SW Spain). *Environ. Res.* 109, 671–681. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2009.05.002>
- Sandrini, S., Fuzzi, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Bonasoni, P., Cavalli, F., Bove, M.C., Calvello, M., Cappelletti, D., Colombi, C., Contini, D., de Gennaro, G., Di Gilio, A., Fermo, P., Ferrero, L., Gianelle, V., Giugliano, M., Ielpo, P., Lonati, G., Marinoni, A., Massabò, D., Molteni, U., Moroni, B., Pavese, G., Perrino, C., Perrone, M.G., Perrone, M.R., Putaud, J.P., Sargolini, T., Vecchi, R., Gilardoni, S., 2014. Spatial and seasonal variability of carbonaceous aerosol across

- Italy. *Atmos. Environ.* 99, 587–598. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.10.032>
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2001. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1716–1728. <https://doi.org/10.1021/es001331e>
- Schmidl, C., Luisser, M., Padouvas, E., Lasselsberger, L., Rzaca, M., Ramirez-Santa Cruz, C., Handler, M., Peng, G., Bauer, H., Puxbaum, H., 2011. Particulate and gaseous emissions from manually and automatically fired small scale combustion systems. *Atmos. Environ.* 45, 7443–7454. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.05.006>
- Seinfeld, J.H., 1986. Atmospheric chemistry and physics of air pollution. *Atmos. Chem. Phys.* 51, 1326. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90252-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90252-3)
- Shen, G., Xue, M., Chen, Y., Yang, C., Li, W., Shen, H., Huang, Y., Zhang, Y., Chen, H., Zhu, Y., Wu, H., Ding, A., Tao, S., 2014. Comparison of carbonaceous particulate matter emission factors among different solid fuels burned in residential stoves. *Atmos. Environ.* 89, 337–345. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.01.033>
- Silva, A., 2008. Análise da volatilização da biomassa e utilização em modelo de simulação de combustão Dissertação para obtenção de Grau de Mestre em Engenharia Mecânica.
- Solzaima, 2018. Salamandra a Pellets Manual de Instruções Modelos Douro e Alpes.
- Song, Y., Wang, X., Maher, B.A., Li, F., Xu, C., Liu, X., Sun, X., Zhang, Z., 2016. The spatial-temporal characteristics and health impacts of ambient fine particulate matter in China. *J. Clean. Prod.* 112, 1312–1318. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.006>
- Sultana, A., Kumar, A., 2012. Ranking of biomass pellets by integration of economic, environmental and technical factors. *Biomass and Bioenergy* 39, 344–355. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.01.027>
- Tissari, J., 2008. Fine Particle Emissions from Residential Wood Combustion. *Chem. Res. Toxicol.* 24, 168–184. <https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/tx100407m>
- Tissari, J., Hytönen, K., Lyyränen, J., Jokiniemi, J., 2007. A novel field measurement method for determining fine particle and gas emissions from residential wood combustion. *Atmos. Environ.* 41, 8330–8344. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.06.018>
- Tissari, J., Lyyränen, J., Hytönen, K., Sippula, O., Tapper, U., Frey, A., Saarnio, K., Pennanen, A.S., Hillamo, R., Salonen, R.O., Hirvonen, M.R., Jokiniemi, J., 2008. Fine particle and gaseous emissions from normal and smouldering wood combustion in a conventional masonry heater. *Atmos. Environ.* 42, 7862–7873. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.019>
- Toscano, G., Duca, D., Amato, A., Pizzi, A., 2014. Emission from realistic utilization of wood pellet

- stove. *Energy* 68. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.01.108>
- Van Loo, S., Koppejan, J., 2008. *The handbook of biomass combustion and co-firing*. Earthscan.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 89, 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>
- Vicente, E.D., Alves, C.A., 2018. An overview of particulate emissions from residential biomass combustion. *Atmos. Res.* 199, 159–185. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.08.027>
- Vicente, E.D., Alves, C.A., 2017. An overview of particulate emissions from residential biomass combustion. *Atmos. Res.* 199, 159–185. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.08.027>
- Vicente, E.D., Duarte, M.A., Tarelho, L.A.C., Nunes, T.F., Amato, F., Querol, X., Colombi, C., Gianelle, V., Alves, C.A., 2015a. Particulate and gaseous emissions from the combustion of different biofuels in a pellet stove. *Atmos. Environ.* 120, 15–27. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.067>
- Vicente, E.D., Duarte, M.A., Tarelho, L.A.C., Nunes, T.F., Amato, F., Querol, X., Colombi, C., Gianelle, V., Alves, C.A., 2015b. Particulate and gaseous emissions from the combustion of different biofuels in a pellet stove. *Atmos. Environ.* 120, 15–27. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.067>
- Williams, A., Jones, J.M., Ma, L., Pourkashanian, M., 2012. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. *Prog. Energy Combust. Sci.* 38, 113–137. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.10.001>
- World Health Organization, 2015. *Residential heating with wood and coal: health impacts and policy options in Europe and North America* 58.
- Zhang, J., Smith, K., Ma, Y., Ye, S., Jiang, F., Qi, W., Liu, P., Khalil, M.A., Rasmussen, R., Thorneloe, S., 2000. Greenhouse gases and other airborne pollutants from household stoves in China: a database for emission factors. *Atmos. Environ.* 34, 4537–4549. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00450-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00450-1)