

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

SIMONE SIMÕES AMARAL

**QUANTIFICAÇÃO DE POLUENTES EMITIDOS
DURANTE A QUEIMA DE BIOMASSA FLORESTAL EM
LABORATÓRIO**

Guaratinguetá

2014

SIMONE SIMÕES AMARAL

**QUANTIFICAÇÃO DE POLUENTES EMITIDOS
DURANTE A QUEIMA DE BIOMASSA FLORESTAL EM
LABORATÓRIO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção de título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior
Co-orientadora: Prof^a Dr^a Maria Angélica Martins Costa

Guaratinguetá

2014

A485q	Amaral, Simone Simões Quantificação de poluentes emitidos durante a queima de biomassa florestal em laboratório / Simone Simões Amaral – Guaratinguetá : [s.n], 2014. 120 f : il. Bibliografia: f. 116-120 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014. Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior Coorientadora: Prof^a Dr^a Maria Angélica Martins Costa 1. Biomassa 2. Combustão 3. Gases de combustão I. Título CDU 620.91(043)
-------	---

SIMONE SIMÕES AMARAL

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

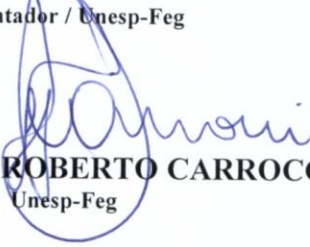
**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Coechieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JUNIOR
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. LUIZ ROBERTO CARROCCI
Unesp-Feg


Prof. Dr. TURIBIO GOMES SOARES NETO
INPE

Janeiro de 2014

DADOS CURRICULARES

SIMONE SIMÕES AMARAL

NASCIMENTO	05.02.1985 – ITARARÉ / SP
FILIAÇÃO	Walter Rodrigues do Amaral Rose Nastalli Simões Amaral
2005/2010	Curso de Graduação em Engenharia Industrial Madeira-Universidade Estadual Paulista
2012/2014	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do <i>Campus</i> de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

*A minha mãe Rose, pelo seu amor
incondicional e exemplo de coragem,*

*Ao meu esposo Cleverson, pela dedicação,
força, paciência e carinho,*

*As minhas irmãs, Solange e Suelen pela
alegria e sonhos*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, que sobre mim derrama Seu Espírito Santo fonte de força, coragem, esperança, paciência e sabedoria. Que tem providenciado pessoas especiais em minha vida e me orientado para caminhos nunca imaginados.

À UNESP de Itapeva e seus colaboradores representados nas pessoas de André, Edvandro, Mauro, Davi, Tiago, Brito, Juscelino, Waldecir, Franco, Alex e Anderson, pela disponibilidade e prontidão mediante esclarecimento de dúvidas.

Aos colegas Rafael Dellani, Thales de Faria, Rafael Ribeiro Cardoso e Luiz Henrique Scavacini Leite e aos colaboradores do INPE Dr. Ely Vieira Cortez e Beto, que nos auxiliaram nos experimentos de queima.

Ao auxílio financeiro disponibilizado pela CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), que possibilitou minha manutenção durante o período de mestrado.

Ao Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do INPE, pela infraestrutura oferecida durante a realização dos ensaios.

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), que financiou os equipamentos utilizados nesta esta pesquisa (processo 08/04490-4).

À minha coorientadora, Prof^a Dr^a. Maria Angélica Martins Costa, que com seu dinamismo não mediu esforços na busca de solucionar os desafios que nos eram propostos e aconselhar as melhores decisões.

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior, por me aceitar como orientada e dedicar-me sua paciência e atenção.

Ao Prof. Dr. Turíbio Gomes Soares Neto, que nos recebeu tão bem e sempre se mostrou disposto em nos ajudar e esclarecer-nos no que fosse necessário durante nossa estadia no INPE.

Ao Prof. Dr. Luiz Roberto Carrocci, que assim como Prof. Dr. Turíbio Gomes Soares Neto, participou da etapa de qualificação deste trabalho de dissertação contribuindo imensamente com sugestões e correções.

*“Confiar em Deus como se tudo dependesse
Dele e ao mesmo tempo trabalhar como se tudo
dependesse de nós.”*

Santo Inácio de Loyola

AMARAL, S. S. **Quantificação de poluentes emitidos durante a queima de biomassa florestal em laboratório.** 2014. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

RESUMO

Diversos poluentes são liberados para a atmosfera mediante a queima de biomassa florestal. Identificar e quantificar as emissões destes compostos é de fundamental importância para a compreensão dos seus efeitos. Assim, este trabalho visa quantificar os principais poluentes emitidos durante a queima das biomassas florestais da Amazônia e de Araucária. Foram determinadas as concentrações gasosas (CO_2 , CO, NO_x) e de material particulado menor que $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$). Avaliaram-se também o comportamento da temperatura, taxa de queima, eficiência de combustão modificada (ECM) e fator de emissão (FE) ao longo da queima das biomassas. Valores de concentração e diâmetro de material particulado foram discutidos quanto às fases de combustão (chama e incandescência). As biomassas foram caracterizadas quimicamente, com intuito de avaliar possíveis relações entre sua composição e a emissão de poluentes. Foram queimados aproximadamente 2 kg de cada biomassa, cujo teor de umidade estava em torno de 12%. A amostragem de $\text{PM}_{2,5}$ foi feita utilizando dois equipamentos (*DataRam4* e Impactador de Cascata), já na amostragem gasosa utilizou-se um analisador contínuo específico (*Rosemount Analytical*). A biomassa de Araucária apresentou maior teor de lignina (35 %) e fator de emissão de CO_2 mais elevado ($1.708,30 \pm 127,91 \text{ g/kg}$), quando comparado à biomassa da Amazônia, cujo FE de CO_2 foi de $1.581 \pm 28,88 \text{ g/kg}$. Maior FE de CO foi obtido na queima da biomassa da Amazônia ($48,61 \pm 6,74 \text{ g/kg}$). O fator de emissão de CO_2 e CO pareceram ser influenciados pelo teor de lignina da biomassa. A biomassa de Araucária emitiu partículas maiores e em maior concentração quando comparado à biomassa da Amazônia. Observaram-se correlações positivas entre os FE de CO_2 e $\text{PM}_{2,5}$ com a ECM.

PALAVRAS-CHAVE: Biomassa florestal. Combustão. Fator de emissão. Gases. Material particulado. Caracterização química.

AMARAL, S. S. **Quantification of pollutants emitted during the burning of forest biomass in the laboratory.** 2014. 120 f. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

ABSTRACT

Various pollutants are released into the atmosphere through the burning of forest biomass. Identify and quantify emissions of these compounds is of fundamental importance to the understanding of its effects. Thus, this work aims to quantify the main pollutants emitted during the burning of the forest biomass of the Amazon and Araucaria. Gas concentrations (CO_2 , CO, NO_x) and particulate matter smaller than $2.5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) were quantified. The behavior of temperature, burning rate, modified combustion efficiency (MCE) and emission factor (EF) along the burning of biomass also were evaluated. Concentration and diameter values of particulate matter were discussed regarding the stages of combustion (flame and smoldering). The biomasses were characterized chemically, in order to evaluate possible relationships between their composition and the emission of pollutants. Approximately 2 kg each biomass was burned, whose moisture content was around 12 %. $\text{PM}_{2.5}$ sampling was made using two equipment (*DataRam4* and Cascade Impactor), already in gaseous sampling was used a continuous analyzer specific (*Rosemount Analytical*). The biomass of Araucaria showed the higher lignin content (35%) and higher CO_2 emission factor ($1,708.30 \pm 127.91\ \text{g/kg}$), when compared to the biomass of the Amazon, whose CO_2 EF was $1,581 \pm 28.88\ \text{g/kg}$. Higher EF CO was obtained on burning in the Amazon biomass ($48.61 \pm 6.74\ \text{g/kg}$). The CO_2 emission factor and CO appeared to be influenced by the lignin content of biomass. The biomass of Araucaria issued higher particles and in higher concentrations when compared to the biomass of the Amazon. Positive correlations were observed between the EF $\text{PM}_{2.5}$ and CO_2 with the ECM.

KEYWORDS: Forest biomass. Combustion. Emission factor. Gases. Particulate matter. Chemical characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	-	Unidade estrutural da: (a) celulose; (b) lignina	28
Figura 2	-	Esquema de formação do material particulado por deposição de compostos de K, Cl e S	35
Figura 3	-	Equipamentos utilizados para preparação das amostras para análise química: (a) picador- Modelo MA 683/3; (b) moinho <i>Wiley</i> e (c) peneiras vibratórias	44
Figura 4	-	(a) Disposição dos cadinhos na mufla; (b) cinzas	47
Figura 5	-	Procedimentos para determinação de material volátil	48
Figura 6	-	Procedimentos para determinação do teor de extrativos: (a) extração em <i>soxhlet</i> e (b) filtração em água quente.....	50
Figura 7	-	Procedimentos para determinação do teor de lignina insolúvel: (a) material em banho Maria; (b) cozimento em panela de pressão e (c) filtração.....	51
Figura 8	-	Espectrofotômetro modelo <i>SPECORD-50</i>	52
Figura 9	-	Bomba calorimétrica isotérmica modelo <i>IKA C-5000</i>	53
Figura 10	-	Esquema do equipamento de combustão.....	55
Figura 11	-	Analizador de gases específico.....	56
Figura 12	-	Esquema ótico do <i>DataRam</i> - modelo 4000.....	57
Figura 13	-	<i>DR4</i> - modelo 4000 e Acessórios do <i>DataRam4</i> : (a) Sonda Isocinética, (b) Diluidor de Partículas, (c) Seletor de Partículas, (d) Aquecedor e (e) Entrada de Amostragem Omnidirecional.....	58
Figura 14	-	Diagrama esquemático do Impactador de Cascata de <i>Andersen</i> - Série 20-800.....	59
Figura 15	-	Equipamento de queima: (a) visão geral do equipamento e (b) detalhes da bandeja de queima.....	60
Figura 16	-	(a) Esquema das posições dos orifícios de amostragem em um duto, (b) dimensões do duto de amostragem (mm).....	62
Figura 17	-	Número de pontos no interior de duto	63
Figura 18	-	Boquilha para coleta isocinética com o <i>DataRAM</i>	63
Figura 19	-	Esquema de amostragem de PM em ambiente confinado	64

Figura 20	- (a) Eficiência de combustão modificada e (b) taxa de queima instantânea em função do tempo- Todos os Experimentos da Biomassa da Amazônia....	72
Figura 21	- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO ₂ , CO e NO _x com o tempo, para o experimento 1 da Biomassa da Amazônia.....	73
Figura 22	- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO ₂ , CO e NO _x com o tempo, para o experimento 2 da Biomassa da Amazônia.....	73
Figura 23	- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO ₂ , CO e NO _x com o tempo, para o experimento 3 da Biomassa da Amazônia.....	74
Figura 24	- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO ₂ , CO e NO _x com o tempo, para o experimento 4 da Biomassa da Amazônia.....	74
Figura 25	- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO ₂ , CO e NO _x com o tempo, para o experimento 5 da Biomassa da Amazônia.....	75
Figura 26	- Fatores de emissão de (a) CO ₂ e (b) CO em função do tempo- Todos os Experimentos da Biomassa da Amazônia.....	76
Figura 27	- Esquema da variação mássica na balança utilizada durante experimentos de queima.....	77
Figura 28	- Teores de Carbono Fixo (C.F), Material Volátil (M.V) e Cinzas (T.C) para biomassa da Amazônia.....	79
Figura 29	- Valores de (a) concentração (µg/m ³) e (b) diâmetro (µm) de partículas menores que 2,5 µm em função do tempo - Todos os Experimentos da Biomassa da Amazônia	85
Figura 30	- Relação entre concentração (µg/m ³) e diâmetro (µm) de partículas menores que 2,5 µm para o experimento 1 da Biomassa da Amazônia.....	86
Figura 31	- Relação entre concentração (µg/m ³) e diâmetro (µm) de partículas menores que 2,5 µm para o experimento 2 da Biomassa da Amazônia.....	87
Figura 32	- Relação entre concentração (µg/m ³) e diâmetro (µm) de partículas menores que 2,5 µm para o experimento 3 da Biomassa da Amazônia.....	87
Figura 33	- Relação entre concentração (µg/m ³) e diâmetro (µm) de partículas menores	

	que 2,5 μm para o experimento 4 da Biomassa da Amazônia.....	88
Figura 34	- Relação entre concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e diâmetro (μm) de partículas menores que 2,5 μm para o experimento 5 da Biomassa da Amazônia.....	88
Figura 35	- Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 1 da Biomassa da Amazônia.....	89
Figura 36	- Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 2 da Biomassa da Amazônia.....	89
Figura 37	- Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 3 da Biomassa da Amazônia.....	90
Figura 38	- Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 4 da Biomassa da Amazônia.....	90
Figura 39	- Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 5 da Biomassa da Amazônia.....	91
Figura 40	- Massa de material particulado em função do diâmetro coletado em cada estágio do Impactador de Cascata de <i>Andersen</i> - Biomassa da Amazônia.....	91
Figura 41	- (a) Eficiência de combustão modificada e (b) taxa de queima instantânea em função do tempo- Todos os Experimentos da Biomassa de Araucária.....	95
Figura 42	- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO_2 , CO e NO_x com o tempo, para o experimento 1 da Biomassa de Araucária.....	96
Figura 43	- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO_2 , CO e NO_x com o tempo, para o experimento 2 da Biomassa de Araucária.....	96
Figura 44	- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO_2 , CO e NO_x com o tempo, para o experimento 3 da Biomassa de Araucária.....	97
Figura 45	- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO_2 , CO e NO_x com o tempo, para o experimento 4 da Biomassa de Araucária.....	97
Figura 46	- Fatores de emissão de (a) CO_2 e (b) CO em função do tempo- Todos os Experimentos da Biomassa de Araucária.....	98

Figura 47	-	Valores de (a) concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e (b) diâmetro (μm) de partículas menores que $2,5 \mu\text{m}$ em função do tempo - Todos os Experimentos da Biomassa de Araucária.....	102
Figura 48	-	Relação entre concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e diâmetro (μm) de partículas menores que $2,5 \mu\text{m}$ para o experimento 1 da Biomassa de Araucária.....	103
Figura 49	-	Relação entre concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e diâmetro (μm) de partículas menores que $2,5 \mu\text{m}$ para o experimento 2 da Biomassa de Araucária.....	103
Figura 50	-	Relação entre concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e diâmetro (μm) de partículas menores que $2,5 \mu\text{m}$ para o experimento 3 da Biomassa de Araucária.....	104
Figura 51	-	Relação entre concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e diâmetro (μm) de partículas menores que $2,5 \mu\text{m}$ para o experimento 4 da Biomassa de Araucária.....	104
Figura 52	-	Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 1 da Biomassa de Araucária.....	105
Figura 53	-	Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 2 da Biomassa de Araucária.....	105
Figura 54	-	Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 3 da Biomassa de Araucária.....	106
Figura 55	-	Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 4 da Biomassa de Araucária.....	106
Figura 56	-	Massa de material particulado em função do diâmetro coletado em cada estágio do Impactador de Cascata de <i>Andersen</i> - Todo os Experimentos da Biomassa de Araucária.....	107
Figura 57	-	Teores de holocelulose (T.H), lignina (T.L) e extrativos (T.E) para as biomassas da Amazônia e de Araucária.....	108
Figura 58	-	Teores de cinzas (T.C), material volátil (M.V) e carbono fixo (C.F) para as biomassas da Amazônia e de Araucária.....	109
Figura 59	-	Correlação entre FE de (a) CO_2 , (b) CO , (c) NO_x e (d) $\text{PM}_{2,5}$ e ECM	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Composição química média de madeiras de coníferas e folhosas.....	28
Tabela 2	- Produtos da carbonização da madeira.....	32
Tabela 3	- Normas utilizadas para análises químicas.....	45
Tabela 4	- Localização dos pontos de amostragem no interior do duto.....	63
Tabela 5	- Teores de umidade (T.U), material volátil (M.V), cinzas (T.C), carbono fixo (C.F), holocelulose (T.H), lignina (T.L) e extrativos (T.E), além de poder calorífico superior (P.C.S) obtidos na literatura e neste trabalho- Biomassa da Amazônia.....	69
Tabela 6	- Valores de massa inicial em base seca (m_i - kg), consumo de biomassa (%), duração (minutos), inícios das fases de chama e incandescência (minutos) e ECM (%) para os experimentos de queima da biomassa da Amazônia.....	71
Tabela 7	- Composição elementar da madeira de <i>Quina sp</i>	79
Tabela 8	- Concentrações médias (ppm) para as fases de chama e incandescência e fatores de emissão médios (g/kg) de CO ₂ , CO e NO _x emitidos em experimentos de queima de biomassa da Amazônia.....	82
Tabela 9	- Fatores de Emissão (g/ kg) de CO ₂ , CO e NO _x médios emitidos em experimentos de queima de biomassa da Amazônia e de Florestas Tropicais	83
Tabela 10	- Concentração mínima, média e máxima ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), fator de emissão médio, diâmetros nas fases de chama e incandescência mínimos, médios e máximos (μm) de material particulado menor que 2,5 μm em experimentos de queima de biomassa da Amazônia.....	84
Tabela 11	- Teores de umidade (T.U), material volátil (M.V), cinzas (T.C), carbono fixo (C.F), holocelulose (T.H), lignina (T.L) e extrativos (T.E), além de poder calorífico superior (P.C.S) obtidos na literatura e neste trabalho- Biomassa de Araucária	92
Tabela 12	- Valores de massa inicial em base seca (m_i - kg), consumo de biomassa (%), duração (minutos), inícios das fases de chama e incandescência (minutos) e ECM (%) para os experimentos de queima da Biomassa de Araucária.....	94

Tabela 13	-	Concentrações médias (ppm) para as fases de chama e incandescência e fatores de emissão médios (g/kg) de CO ₂ , CO e NO _x emitidos em experimentos de queima de biomassa de Araucária.....	99
Tabela 14	-	Fatores de Emissão (g/ kg) de CO ₂ , CO e NO _x médios emitidos em experimentos de queima de biomassa de Araucária e de Coníferas.....	100
Tabela 15	-	Concentração mínima, média e máxima (µg/m ³), fator de emissão médio, diâmetros nas fases de chama e incandescência mínimos, médios e máximos (µm) de material particulado menor que 2,5 µm em experimentos de queima de biomassa de Araucária.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
B.S	-	Base Seca
BS	-	<i>British Standard Method</i>
C.F	-	Carbono Fixo
CETESB	-	Companhia de Tecnologia e Saneamento ambiental
CNTP	-	Condições Normais de Temperatura e Pressão
COC	-	Compostos Orgânicos Condensáveis
CONAMA	-	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	-	Compostos Orgânicos Voláteis
ECM	-	Eficiência de Combustão Modificada
EPA	-	<i>Environmental Protection Agency</i>
EU	-	<i>Endotoxin Unit</i>
FE	-	Fator de Emissão
GNC	-	Gases não condensáveis
HAP	-	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
IBAMA	-	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
M.V	-	Material Volátil
P.C.S	-	Poder Calorífico Superior
PC	-	Partícula de Carbono
PM	-	<i>Particulate Matter</i>
T.C	-	Teor de Cinzas
T.E.T	-	Teor de Extrativos Totais
T.H	-	Teor de Holocelulose
T.L	-	Teor de Lignina

T.L.I	-	Teor de Lignina Insolúvel
T.L.S	-	Teor de Lignina Solúvel
T.L.T	-	Teor de Lignina Total
T.U	-	Teor de Umidade
TAPPI	-	<i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

$[]_{PM_{2,5}}$	concentração média de $PM_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
$[]_{x\text{-gas}}$	concentração média da espécie x (ppm)
abs_{215}	absorbância em 215 nm
abs_{280}	absorbância em 280 nm
$C_{L.S}$	concentração de lignina solúvel (g/L)
$D_{i \text{ Duto}}$ ou D	diâmetro interno do duto (cm)
D_p	diâmetro da particular (μm)
$DR4$	<i>Data Ram</i> modelo 4000
$m_{\text{comb(base seca)}}$	quantidade de combustível seco consumido (g)
m_{CZ}	massa de cinzas (g)
$m_{E.T}$	massa de extrativos totais da amostra de madeira (g)
m_f	massa final da amostra de madeira (g)
m_i	massa inicial da amostra de madeira (g)
$m_{L.I}$	massa de lignina insolúvel da amostra de madeira (g)
$m_{L.S}$	massa de lignina solúvel (g)
$m_{M.V}$	massa de material volátil (g)
M_x	massa molecular da espécie x (g/mol)
PM_{10}	Material particulado com diâmetro inferior a 10 μm
$PM_{2,5}$	Material particulado com diâmetro inferior a 2,5 μm
$T.U_{B.S}$	teor de umidade da madeira em base seca (%)
V_f	volume final da solução (L)
$V_{\text{Total-chaminé}}$	volume total do fluxo gasoso na chaminé durante a queima experimental (m^3)
V_x	volume molar do gás nas CNTP (m^3/mol)
$X/X_{\text{máx}}$	valores normalizados de massa, concentração, temperatura e diâmetro de material particulado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
1.1	Posicionamento do problema.....	22
1.2	Objetivos do trabalho.....	23
1.2.1	Objetivo geral.....	23
1.2.2	Objetivos específicos.....	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1	O processo de combustão.....	24
2.2	Varáveis que influenciam o processo de combustão.....	25
2.2.1	Variáveis intrínsecas ao processo.....	25
2.2.2	Variáveis extrínsecas ao processo.....	26
2.2.2.1	Propriedades químicas de biomassas florestais.....	27
2.3	Compostos gerados durante a combustão.....	31
2.3.1	Gases da combustão.....	32
2.3.2	Material particulado da combustão.....	34
2.4	Formas de combustão.....	36
2.4.1	Combustão aberta.....	36
2.4.2	Combustão em ambiente fechado	37
2.5	Pesquisas atuais sobre combustão em ambiente confinado e em campo.....	38
2.6	Normas para amostragem em ambiente confinado.....	41
2.6.1	Normas CETESB.....	42
2.6.2	Normas ABNT.....	42
2.6.3	Normas complementares.....	43
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	44
3.1	Preparação das amostras.....	44
3.2	Caracterização do material.....	45
3.2.1	Análise química imediata.....	45
3.2.1.1	Teor de umidade.....	46
3.2.1.2	Teor de cinzas.....	47
3.2.1.3	Teor de material volátil.....	47
3.2.1.4	Teor de carbono fixo.....	49
3.2.2	Análise da composição química da parede celular.....	49
3.2.2.1	Teor de extrativos totais.....	49

3.2.2.2	Teor de lignina.....	50
3.2.2.3	Teor de holocelulose.....	52
3.2.3	Poder calorífico.....	52
3.3	Descrição do equipamento de queima.....	54
3.4	Descrição dos equipamentos de amostragem.....	55
3.4.1	Equipamento de amostragem de gases.....	55
3.4.2	Equipamento de amostragem de material particulado.....	56
3.4.2.1	Equipamento de amostragem de material particulado- <i>DataRam4</i>	56
3.4.2.2	Equipamento de amostragem de material particulado- Impactador de Cascata...	58
3.5	Amostragem de gases e material particulado durante a combustão.....	59
3.5.1	Amostragem de gases.....	61
3.5.2	Amostragem de material particulado.....	61
3.6	Cálculos da combustão.....	65
3.6.1	Fator de emissão.....	65
3.6.2	Eficiência da combustão modificada.....	66
3.7	Análises estatísticas.....	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
4.1	Biomassa da Amazônia.....	68
4.1.1	Experimento de caracterização química.....	68
4.1.2	Experimento de queima em laboratório.....	70
4.1.2.1	Amostragem de gases.....	70
4.1.2.2	Amostragem de PM _{2,5}	83
4.2	Biomassa de Araucária.....	92
4.2.1	Experimento de caracterização química.....	92
4.2.2	Experimento de queima em laboratório.....	93
4.2.2.1	Amostragem de gases.....	94
4.2.2.2	Amostragem de PM _{2,5}	101
4.3	Comparação entre a biomassa da Amazônia e a biomassa de Araucária.....	107
4.3.1	Caracterização química.....	107
4.3.2	Experimentos de queima em laboratório.....	109
5	CONCLUSÕES.....	114
	REFERÊNCIAS.....	116

1 INTRODUÇÃO

Com intuito principal de liberação de área, seja para o cultivo agrícola ou para criação de gado, a queimada florestal continua sendo muito utilizada, principalmente em grandes propriedades. Além da queimada florestal existe o chamado incêndio florestal. Estes dois termos diferenciam-se basicamente quanto ao controle ou não do fogo. Na queimada, ocorre o controle do fogo, enquanto que nos incêndios não. Os incêndios florestais podem ser provocados pelo homem (intencional ou negligência), ou ter causa natural (raios solares, descargas elétricas, etc).

De acordo com o Instituto Sócio Ambiental¹ (2007 apud Silva et al., 2010), no Brasil, a Amazônia Legal concentra mais de 85 % das queimadas que ocorrem, principalmente, no “Arco do Desmatamento”, que possui 3.000 km de extensão e mais de 300 km de largura, e se estende desde o Acre até o Maranhão.

No primeiro mês do ano de 2013, o IBAMA relatou esforço intenso no que se refere ao combate de incêndios florestais em áreas federais.

Além da queima de florestas com intuito de inserção de novas culturas (agrícolas ou pecuárias), o material florestal é visto também como fonte de energia e comumente chamado de biomassa florestal ou biomassa lignocelulósica.

Neste contexto, Silva et al. (2010), ressaltam a preocupação mundial com as mudanças climáticas globais e os extensos desmatamentos de florestas naturais, o que têm despertado cada vez mais interesse nas queimadas e seus impactos socioambientais no continente sul-americano.

Tal preocupação deve-se ao fato de que a queima de florestas ou ainda de biomassa florestal, resulta na geração de vários compostos, destacando-se os gases e material particulado.

“A combustão de biomassa é uma fonte de partículas finas (PM_{2,5}), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis, incluindo componentes tóxicos e cancerígenos, tais como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos”. (KISTLER et al., 2012).

¹ Instituto Sócio Ambiental. Transformando o Arco do Desmatamento no Arco do Desenvolvimento Sustentável: Uma proposta de ações emergenciais. Disponível em <<http://www.socioambiental.org/esp/novogov/proposta.htm>>. Acesso em: 07 dez. 2007 apud SILVA, S. R.; LONGO, K. M.; HACON, S. S. Queima de biomassa e doenças respiratórias no sul da Amazônia brasileira. Amazon. v. 13, n. 2, p. 337-351, 2010.

Para Alves et al. (2010), o carbono queimado em um incêndio, em parcelas mensuráveis de fumaça, é emitido em cinco formas: CO₂, CO, CH₄, hidrocarbonetos não metanos, e partículas de carbono.

Segundo Naeher et al. (2007), a fumaça da combustão de biomassa é composta por centenas de produtos químicos, muitos dos quais são conhecidos por serem prejudiciais a saúde humana. A mais importante medida de risco relacionado à fumaça é o material particulado, com um diâmetro aerodinâmico $\leq 2.5 \mu\text{m}$ (PM_{2,5}). Essas partículas consistem principalmente de carbono orgânico e componentes de carbono negro, juntamente com menores contribuições de espécies inorgânicas.

De acordo Evans et al. (2012), o aumento da mortalidade por exposição ao material particulado (PM_{2,5}) tem sido documentado em uma série de estudos importantes, incluindo o Estudo de *Harvard Six City* (Dockery et al, 1993.; Krewski et al., 2000), a *American Cancer Society* (ACS) entre outros.

“Existem associações significativas entre a emissão PM_{2,5} e a mortalidade por várias doenças, tais como: doença cardiovascular, doença cardiopulmonar, e câncer de pulmão.” (POPE e DOCKERY, 2006).

Em se tratando dos compostos gasosos, Crutzen e Andreae² (1990 apud YOKELSON et al., 2011) dizem que além de CO₂, a queima de biomassa resulta na liberação para a atmosfera de quantidades significativas de outros produtos quimicamente ativos. As emissões de monóxido de carbono (CO) e metano (CH₄) perturbam a eficiência de oxidação atmosférica por reação com radicais hidroxilas.

No que se refere à saúde, Lippi et al. (2012) destacam que o gás poluente monóxido de carbono, liga-se as moléculas de hemoglobina com alta afinidade, deslocando o oxigênio e gerando a carboxihemoglobina, que é praticamente ineficaz no fornecimento de oxigênio aos tecidos. Desta forma os órgãos com maior demanda de oxigênio como o cérebro e o coração são mais vulneráveis a lesões. Estes mesmos autores destacam os possíveis problemas associados à inspiração deste gás como: cardiomiopatia, ataque de angina, infarto do miocárdio, arritmias e insuficiência cardíaca, choque cardiogênico e morte súbita.

² Crutzen, P. J. and Andreae, M. O. Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science*, 250, 1669–1678, 1990 apud YOKELSON, R. J.; BURLING, I. R.; URBANSKI, S. P. et al. Trace gas and particle emissions from open biomass burning in Mexico. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 11, n. 14, p. 6787-6808, 18 jul 2011.

Como discutido, os produtos gerados (poluentes) durante a queima da biomassa florestal trazem sérios transtornos socioambientais. Tais transtornos podem ser previstos, pois relacionam-se a fatores intrínsecos e extrínsecos do processo de combustão.

Tissari³ et al. (2007 apud Hossain et al., 2012), descreveram as influências de diferentes fatores, no processo de combustão tais como: fornecimento insuficiente de ar e baixa taxa de difusão de oxigênio e de resfriamento da câmara de combustão.

Além destes fatores, podemos citar as propriedades físicas e químicas dos combustíveis.

Demirbas (2004) destaca que valores de propriedade física variam muito, e propriedades como densidade, porosidade e área superficial interna relacionam-se às espécies de biomassa. Propriedades químicas importantes para a combustão são: a análise imediata, análise elementar, análise de produtos de pirólise, PCS e teor de materiais voláteis (gases como hidrocarbonetos leves, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, umidade e alcatrões).

1.1 Posicionamento do problema

Considerando a interferência negativa dos compostos gerados durante a combustão da biomassa, tanto no clima quanto na saúde, bem como a tendência de substituição de combustíveis fósseis por aqueles de biomassa, é de fundamental importância estudar a queima da biomassa florestal e os poluentes gerados durante este processo.

Vários estudos já foram realizados a respeito da queima de biomassa e os seus produtos. Estes estudos envolveram biomassa proveniente de florestas, resíduos de colheita, lixo, grama entre outros. Sendo as queimas realizadas em ambiente fechado (laboratorialmente) e/ ou em ambiente aberto. Em se tratando de pesquisas provenientes de combustão em ambiente fechado (laboratorialmente) temos os estudos de Wei et al. (2012); Kistler et al. (2012), Neto et al. (2011), Semple et al. (2010) e Burling et al. (2010). Yokelson et al. (2011), Janhal et al. (2010), Alves et al. (2010) e Neto et al. (2009) em seus trabalhos trataram da queima aberta. Costa et al. (2012), Hossain et al. (2012) e Oanh et al. (2011) quantificaram as emissões da queima de biomassas em laboratório e em campo.

³ Tissari, J.; Hytonen, K.; Lyyranen, J.; Jokiniemi, J. A novel field measurement method for determining fine particle and gas emissions from residential wood combustion, *Atmos. Environment*. v. 41, p. 8330–8344, 2007 apud HOSSAIN, A.M.M.; PARK, S.; KIM, J.S.; PARK, K. Volatility and mixing states of ultrafine particles from biomass burning. *Journal of hazardous materials*, v. 205-206, p. 189-97, 29 fev 2012.

1.2 Objetivos do trabalho

1.2.1 Objetivo geral

Quantificar os compostos emitidos durante a queima de duas espécies de biomassa florestal (biomassa da Amazônia e biomassa de Araucária).

1.2.2 Objetivos específicos

- Realizar o estudo experimental da amostragem de gases e material particulado, emitidos pela queima de duas espécies de biomassa, em laboratório;
- Determinar o poder calorífico das biomassas;
- Efetuar análise química imediata, bem como análise dos teores de extrativos, lignina e holocelulose das biomassas;
- Avaliar o comportamento da temperatura considerando as fases de queima;
- Determinar a variação da concentração dos gases e material particulado com diâmetro inferior a $2,5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$), considerando as fases de queima;
- Determinar a distribuição diametral de $\text{PM}_{2,5}$;
- Determinar a Eficiência da Combustão Modificada (ECM) e Fator de Emissão (FE) de gases (dióxido de carbono, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio) e $\text{PM}_{2,5}$;
- Avaliar possíveis correlações entre ECM e FE de CO_2 , CO , NO_x e $\text{PM}_{2,5}$.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O processo de combustão

Carvalho Junior e MCQuay (2007) referem-se ao processo de combustão como sendo caracterizado por uma reação exotérmica muito rápida, entre combustível e oxidante, acompanhada por liberação de calor. Em geral, os elementos químicos nos combustíveis responsáveis pela liberação de calor são carbono, hidrogênio e enxofre. O termo combustão completa é usado para descrever a reação ideal de combustão, quando todo carbono no combustível é oxidado para dióxido de carbono (CO_2), todo hidrogênio para água (H_2O) e todo enxofre para dióxido de enxofre (SO_2).

Para Pimenta et al. (2008), a combustão pode ser explicada e entendida a partir das transformações sofridas pelos principais componentes da madeira, a celulose, as hemiceluloses e a lignina. Assim, considerando que a madeira é composta basicamente de oxigênio, hidrogênio e carbono. O carbono pode representar até 50 % da composição da madeira, o oxigênio 44 %, e o hidrogênio, 6 %. Levando-se em conta o percentual que esses três elementos representam, torna-se fácil entender porque a combustão pode ser compreendida conhecendo-se o comportamento da lignina, das hemiceluloses e da celulose, já que esses componentes são basicamente formados de carbono, oxigênio e hidrogênio.

Williams et al. (2012) propuseram um mecanismo geral para combustão da biomassa sólida, baseado nos compostos gerados durante a combustão. Segundo eles a combustão de biomassa consiste nas etapas de ignição; secagem; desvolatilização (alcatrão e gases); combustão dos voláteis; combustão do carvão.

Além de pesquisas que descrevem o processo de combustão baseados nos fenômenos químicos e físicos, muitos autores tem estudado este processo relacionando-o a classificação visual, quanto à existência ou não de chama.

Assim, ao classificarmos o processo de combustão quanto à existência ou não de chama, este processo pode assumir até quatro fases: fase de ignição, fase de chama, fase intermediária e fase de incandescência.

Na primeira fase, caracterizada pela ignição, ocorre a deposição de calor externo no material combustível, forçando o início do processo de combustão. Nesta fase apenas parte do material é tomada por chama intensa. Durante a segunda fase, denominada fase de chama é onde ocorre a queima predominante de material volátil. Nesta fase observam-se focos de chama em quase todo o combustível. Entre a fase de chama e a de incandescência, tem-se a

fase intermediária, onde são observados pontos de chama e alguns pontos com brasas. Por último tem-se a fase de incandescência, onde há apenas brasa.

Rabelo (2003) define a fase de incandescência, como um modo de combustão caracterizado pela degradação térmica e carbonização de material virgem, sem chama, com desenvolvimento de fumaça e brilho visível.

Em seus experimentos, Neto et al. (2011), identificaram as fases de chama e incandescência por observação visual e correlacionaram com a eficiência de combustão.

Costa et al. (2012) relataram resultados a cerca das fases de ignição, chama, intermediária e incandescência. Já Hossain et al. (2012), em suas pesquisas estudaram as fases de *flaming* (chama) e de *smoldering* (incandescência).

Em sua pesquisa, Costa et al. (2012) enfatizaram que a duração de cada fase durante o processo de combustão pode variar dependendo da amostra queimada. Para biomassa amazônica, observaram que o tempo das fases variou em torno de 1 minuto e 30 segundos para a fase de ignição e 15 minutos para fase de chama. Enquanto que para a fase de incandescência não consideraram um tempo específico, pois uma amostra pode ficar muitas horas emitindo fumaça.

Wei et al. (2012), durante a queima de material lenhoso e resíduos da agricultura, observaram duas fases de combustão: a fase de chama (com a presença de fogo) e a fase de incandescência (com a ausência de fogo).

2.2 Varáveis que influenciam o processo de combustão

Durante a combustão são gerados inúmeros poluentes. As características e concentrações em que esses produtos são emitidos são dependentes de variáveis que influenciam o processo de queima. Dentre essas variáveis podemos citar as intrínsecas e as extrínsecas ao processo de combustão.

2.2.1 Variáveis intrínsecas ao processo

Tissari³ et al. (2007 apud HOSSAIN et al., 2012) descreveram as influências de diferentes fatores, tais como fornecimento insuficiente de ar (na fase de chama) e baixa taxa

difusão de oxigênio e de resfriamento da câmara de combustão (na fase de incandescência), causando combustão incompleta e limitando as emissões de CO₂.

Segundo Neto et al. (2009), o monóxido de carbono, metano e outros hidrocarbonetos, são liberados principalmente devido a combustão incompleta de biomassa durante a fase de incandescência, enquanto a maioria de CO₂ é emitida durante a fase de chamas.

Para Williams et al.(2012), a natureza dos poluentes produzidos durante a queima de biomassa varia de acordo com a forma de combustão. Geralmente grandes unidades de combustão, com combustão cuidadosamente monitorada apresentam baixos níveis de poluentes, de forma que pequenas unidades com poucos instrumentos e sem controle tendem a resultar na emissão de altos níveis de poluentes. Destacam que a fumaça é uma consequência de reações secundárias decorrentes de voláteis não queimados. Espécies de rastreamento como S, Cl, K e N podem influenciar o curso da combustão apresentando um impacto na formação de HAP (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) e fuligem e podem influenciar as emissões de SO₂, HCl e aerossóis.

Segundo Hossain et al. (2012), a combustão em temperaturas de queima mais elevadas resulta na formação de quantidade significativa de carbono negro (partículas da fumaça), ao passo que a combustão em temperaturas mais baixas produz partículas com compostos orgânicos.

2.2.2 Variáveis extrínsecas ao processo

Demirbas (2004) refere-se à biomassa como um combustível de propriedades altamente variáveis, com elevado teor de umidade e cinzas podendo causar problemas na ignição e durante o próprio processo de combustão. Do mesmo modo, Williams et al. (2012) relatam a enorme diversidade de matérias-primas provenientes de biomassa e apontam a necessidade de um sistema de classificação abrangente, que envolva especificações físicas e químicas, permitindo que o usuário possa prever o comportamento de uma matéria-prima de biomassa, através de correlações com os resultados de alguns testes de caracterização simples deste combustível.

Demirbas (2004) destaca que para entender a combustão da madeira é importante compreender as propriedades deste material, que determinam seu comportamento como um combustível para a combustão. Propriedades que influenciam incluem a estrutura anatômica e

os caminhos para a circulação de umidade, teor de umidade, densidade específica, holocelulose e lignina.

Williams et al.(2012), em seu trabalho de revisão, destacaram a importância da análise química na caracterização de materiais lignocelulósicos, e sua importância na predição de outras propriedades, tais como poder calorífico. Descreveram ainda que o PCS é amplamente explicado pelo teor de lignina, no entanto, segundo eles não correlaciona-se tão bem com outros parâmetros do combustível, como material volátil e carbono fixo, porque esses parâmetros são fortemente influenciados pelo teor de cinzas e taxa de aquecimento.

Demirbas (2004) relatou que o poder calorífico está relacionado com o estado de oxidação dos combustíveis naturais em que átomos de carbono, geralmente, dominam e ofuscam as pequenas variações do teor de hidrogênio.

Segundo Telmo e Lousada (2011), a variação de lignina dá origem a um elevado PCS em comparação com o teor de extrativos, porque a lignina é mais rica em carbono e hidrogênio, que são os elementos principais durante a geração de calor. No entanto, diferenças no poder calorífico, talvez sejam melhor relatadas pela presença de extrativos do que pelo teor de lignina.

Como apresentado pelos autores citados são várias as propriedades do combustível que influenciam no processo de combustão. No entanto, neste trabalho nos ateremos às propriedades químicas de biomassas florestais, conforme a seção 2.2.2.1.

2.2.2.1 Propriedades químicas de biomassas florestais

Conforme descrito anteriormente, as características do material queimado, seja ele de origem lignocelulósica ou não, são fundamentais durante o processo de combustão.

No que diz respeito às biomassas de origem lignocelulósicas, a caracterização química, pode trazer explicações significativas referentes ao processo de combustão e até mesmo aos compostos gerados durante a queima.

Desta forma, visando facilitar os estudos referentes à biomassa madeireira, serão abordados alguns conceitos quanto à composição deste material.

O material madeira é amplamente conhecido pela sua heterogeneidade, assim apresenta grande variação de suas propriedades (físicas, químicas e anatômicas), entre espécies, entre a mesma espécie, entre partes de uma árvore. Assim também, Williams et al.(2012), destacaram em suas revisões as variações das propriedades dos materiais lignocelulósicos, podendo ser

vista entre folhas e caule, bem como na casca. Estas propriedades são afetadas pelo tempo de colheita, origem geográfica e tratamento fertilizante recebido durante o desenvolvimento da espécie florestal.

Conhecida a heterogeneidade das diversas espécies de madeiras, pode-se agrupá-las em folhosas (*hardwoods*) e coníferas (*softwoods*).

Também chamada de biomassa lignocelulósica, a biomassa de origem madeireira, seja ela de folhosa ou de conífera, é composta basicamente por três estruturas: celulose (Figura 1 (a)), hemicelulose e lignina (Figura 1 (b)). Além destes componentes, existem os chamados extrativos, que são componentes menores e de baixo peso molecular.

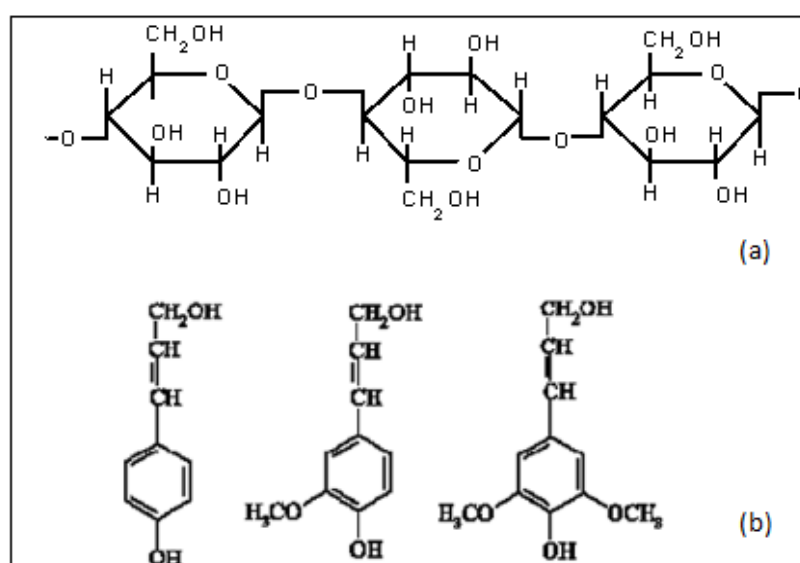


Figura 1- Unidade estrutural da: (a) celulose; (b) lignina.

As proporções e composição química da lignina e hemiceluloses são diferentes em coníferas e folhosas, enquanto que a celulose é um componente uniforme de todas as madeiras (Tabela 1) (FENGEL⁴ et al.,1983 apud TELMO e LOUSADA, 2011).

Tabela 1- Composição química média de madeiras de coníferas e folhosas.

Constituinte	Coníferas	Folhosas
Celulose	42 $\pm$ 2%	45 $\pm$ 2%
Hemiceluloses	27 $\pm$ 2%	30 $\pm$ 5%
Lignina	28 $\pm$ 2%	20 $\pm$ 4%
Extrativos	5 $\pm$ 3%	3 $\pm$ 2%

Fonte- Klocker et al.(2005).

⁴ Fengel, D.; Wegener, G. In Wood chemistry, ultrastructure, reactions. p.26-132. Berlin: Walter de Gruyter; 1983 apud TELMO, C.; LOUSADA, J. The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood. Biomass and Bioenergy, v. 35, n. 5, p. 1663-1667, maio 2011.

Em se tratando da composição química elementar, Klocker et al. (2005) , relatam não haver diferença significativa entre os elementos que compõe as madeiras de coníferas e folhosas: 49-50% de C, 6% de H, 44-45% de O e 0,1-1% de N.

Telmo e Lousada (2011) explicam que a celulose é o componente majoritário, perfazendo aproximadamente a metade das madeiras tanto de coníferas, como de folhosas. Pode ser brevemente caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular. Devido a suas propriedades químicas e físicas, bem como à sua estrutura molecular, preenche sua função, como o principal componente da parede celular dos vegetais (40 e 45 %, base seca). Na maioria das espécies de madeira, a celulose localiza-se principalmente na parede celular secundária. Estas unidades de anidroglicose são ligadas por ligações glicosídicas Beta (1,4). Devido a esta ligação, a celobiose é estabelecida como a unidade de repetição para as cadeias de celulose.

Klocker et al. (2005) relataram que outros polissacarídeos presentes nas madeiras são as hemiceluloses, também conhecidas como polioses, estes representam a segunda espécie química de maior teor na madeira. São polissacarídeos amorfos, derivados principalmente de cadeias de açúcares de pentose. Coníferas e folhosas diferem as percentagens, composição de polioses individual e total. Coníferas têm uma alta proporção de unidades de manose e galactose mais do que de folhosas, que têm uma alta proporção de unidades de xilose e mais grupos do acetyl do que coníferas. Folhosas têm uma maior proporção de celulose, hemiceluloses e extrativos do que coníferas, mas as madeiras de coníferas têm um maior teor de lignina.

É comum o uso do termo holocelulose para designar os componentes majoritários da madeira (celulose e hemicelulose).

Klocker et al. (2005) revelam que junto aos componentes da parede celular existem numerosas substâncias que são chamadas de materiais acidentais ou estranhos da madeira, também conhecidos como extrativos. Estes materiais, segundo eles, são responsáveis muitas vezes por certas propriedades da madeira como: cheiro, gosto, cor, etc. Embora estes componentes contribuam somente com uma pequena porcentagem da massa da madeira, podem apresentar uma grande influência nas propriedades e na qualidade de processamento das mesmas.

Telmo e Lousada (2011) complementam dizendo que os extrativos são um grupo heterogêneo de substâncias que pode ser extraído da madeira por meio de solventes polares e não polares. Eles incluem uma variedade de compostos orgânicos como ceras, alcalóides, proteínas, compostos fenólicos simples e complexos, açúcares simples, pectinas,

mucilaginosos, resinas, terpenos, amidos, glicosídeos, saponinas e *tall oil*. Constituem de 4 a 10 % do peso seco da espécie de madeira de climas temperados, e em espécies de madeira tropicais, podem variar de 20 %.

As moléculas de lignina, são descritas por Klocker et al. (2005), como sendo formadas de maneira completamente diferente dos polissacarídeos, pois são constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenilpropano. Há maior teor de lignina em coníferas do que em folhosas, e existem algumas diferenças estruturais entre a lignina encontrada nas coníferas e nas folhosas. Do ponto de vista morfológico a lignina é uma substância amorfa localizada na lamela média composta, bem como na parede secundária. Durante o desenvolvimento das células, a lignina é incorporada como o último componente na parede celular, interpenetrando as fibrilas e fortalecendo as células.

Telmo e Lousada (2011), também destacaram a existência de diferentes tipos de lignina e extrativos nas estruturas de diferentes espécies de materiais lignocelulósicos. As ligninas de gramíneas, madeiras de coníferas e folhosas diferem um pouco na composição, principalmente na substituição do grupo metoxila e o grau de ligação carbono-carbono entre grupos fenil.

A quantidade de lignina nas espécies de madeira é variável de 20 % a 40 % (FENGEL⁶ et al., 1983, apud TELMO e LOUSADA, 2011). Há cerca de 28 % de lignina na madeira do caule, na casca de 36 % e 37 % nos ramos, em base seca (HAKKILA⁵, 1989 apud TELMO e LOUSADA, 2011).

Podemos dizer que folhosas em geral apresentam menor teor de lignina do que as coníferas. Isto pode ser explicado considerando que as folhosas contêm uma parcela maior de holocelulose, se comparado às madeiras leves.

Em análises químicas, referentes ao teor de lignina, é comum a utilização dos termos teor de lignina solúvel e teor de lignina insolúvel. Sendo que a lignina insolúvel em ácido sulfúrico 72 % é conhecida também pelo termo “Lignina *Klason*”.

Ao estudar 17 combustíveis de madeira, Telmo e Lousada (2011), perceberam que o poder calorífico superior está relacionado com os teores de lignina *Klason* e extrativos da madeira. A proporção explicada pelo teor de Lignina *Klason* foi 56,4 %, já pelo teor de extrativos de 43,6 %.

⁵ Hakkila P. Utilization of residual forest biomass. Berlin: Springer, ISBN 0-387-50299-8; 1989 apud TELMO e LOUSADA 2011.

Demirbas⁶ (2001 apud Demirbas, 2004) relatou que a celulose e as hemiceluloses (holocelulose) têm um PCS de 18,60 kJ/g e a lignina tem um PCS de 23,26 a 26,58 kJ/g. Estes autores também perceberam que o PCS de um combustível lignocelulósico é uma função do seu teor de lignina. Relataram ainda que, de forma geral, o PCS de combustíveis lignocelulósicos, aumentou com aumento do teor de lignina e extrativos.

2.3 Compostos gerados durante a combustão

Na questão do clima atual, combustão de biomassa é uma das tecnologias recomendadas para reduzir o consumo de combustíveis fósseis, afirmam Kistler et al. (2012). A combustão da biomassa, no entanto, é uma fonte de partículas finas (PM_{2,5}), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV), incluindo componentes tóxicos e cancerígenos, tais como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, complementam os autores.

Cortez et al. (2009) destacam que dependendo das condições do processo de combustão, ocorre a formação de três produtos básicos nas fases sólida, líquida e gasosa. O produto sólido é o carvão. O líquido é conhecido como líquido de pirólise, líquido pirolenhoso ou licor pirolenhoso, constituído basicamente por uma fase aquosa ácida (ácido pirolenhoso), no qual se verificam, entre outros, os seguintes compostos: ácido acético, ácido fórmico, metanol, acetona, alcoóis superiores, acetato de etila, acetaldeídos, alcatrão solúvel, água etc. A fase oleosa é constituída pelo alcatrão insolúvel, formado por cadeias de moléculas maiores. O gás é constituído por uma mistura de gases, alguns dos quais são combustíveis, destacando-se o CO, H₂ e CH₄.

Para Williams et al.(2012), a combustão de compostos voláteis e alcatrões é um passo fundamental para a formação e potencial emissão de COV, piches, HAP e fuligem.

Oliveira⁷ et al. (1982 apud PIMENTA et al., 2008) dividiram os fenômenos da carbonização em zonas de acordo com os compostos gerados conforme ilustrado na Tabela (2).

⁶ Demirbas A. Relationships between lignin contents and heating values of biomass. *Energy Conversion Manage* 2001; 42:183–8 apud DEMIRBAS 2004.

⁷ Oliveira, J.B. ;Vivacqua Filho, A.; Gomes, P.A. 1982a. Produção de Carvão Vegetal - aspectos técnicos. In: PENEDO, W.R. (ed) Produção e utilização de carvão vegetal. Belo Horizonte, CETEC. p.60-73 apud PIMENTA, A. S; BARCELLOS, D. C; OLIVEIRA, E. Carbonização. Viçosa: Ufv, 2008. 98 p. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAetvAAJ/energia-madeira-2008- apostila>>. Acesso em: 05 fev. 2013.

Tabela 2- Produtos da carbonização da madeira.

Produtos da carbonização	%B.S
1- Carvão (86%- CF)	33,0
2- Ácido Pirolenhoso:	35,5
-Ácido Acético	5,0
-Metanol	2,0
-Alcatrão Solúvel	5,0
-Água e outros	23,5
3- Alcatrão Insolúvel	6,5
4- GNC	25
TOTAL	100,0

Fonte- Oliveira⁷ et al. (1982 apud PIMENTA et al., 2008).

Alves et al. (2010) acrescentam que o carbono queimado em um incêndio em parcelas mensuráveis de uma nuvem de fumaça, é emitido em cinco formas de carbono: CO₂, CO, CH₄, hidrocarbonetos não metanos e partículas de carbono (PC).

Para Pimenta et al. (2008), os compostos orgânicos condensáveis são os principais compostos poluentes presentes na fumaça da carbonização.

Apesar da variedade de compostos gerados durante o processo de combustão da madeira, neste trabalho nos ateremos ao estudo dos gases e material particulado, como será descrito nas próximas seções.

2.3.1 Gases da combustão

A fumaça gerada no processo de carbonização contém vários compostos poluentes, sendo que os principais são os compostos orgânicos condensáveis e os gases não condensáveis (PIMENTA et al., 2008). Dentre os gases não condensáveis (compostos voláteis) podemos destacar: CO₂, CO, CH₄, H₂, SO₂ e NO_x.

“O CO₂ é o principal gás não condensável produzido na carbonização, devido ao grande volume produzido e também por causa do impacto ambiental que ele pode causar, se nenhuma medida for tomada para controlar a sua emissão na atmosfera.” (PIMENTA et al., 2008).

Carvalho Junior e McQuay (2007) destacaram que a quantidade liberada de CO₂ para a atmosfera em um hectare, em processo de queimada, corresponde à quantidade anual liberada do mesmo gás para 68,2 automóveis.

Em se tratando do gás monóxido de carbono, Pimenta et al. (2008), dizem que apesar deste composto apresentar uma baixa concentração, é considerado um gás nocivo porque, mesmo em pequenas quantidades presentes no ar, ele pode causar vários problemas ao ser humano como por exemplo, a redução da habilidade do organismo para transportar oxigênio, constrição dos músculos e vasos sanguíneos, além de stress cardíaco.

No que se refere ao metano (CH_4), a Agência de Proteção Ambiental- EPA (2010) trata-o como sendo o gás do efeito estufa emitido em segunda maior quantidade nos Estados Unidos, a partir de atividades humanas. Em 2010, CH_4 representou cerca de 10 % de todas as emissões de efeito estufa nos EUA, de gases de atividades humanas. O tempo de vida do metano na atmosfera é muito mais curto do que o dióxido de carbono (CO_2), mas CH_4 é mais eficiente na captura de radiação do que o CO_2 . O impacto comparativo de CH_4 sobre a mudança climática é mais de 20 vezes maior do que o CO_2 ao longo de um período de 100 anos.

Para Pimenta et al. (2008) a presença de SO_x na fumaça da carbonização é comprovadamente muito pequena, estando abaixo dos limites de detecção pelos métodos convencionais de medição dos efluentes gasosos.

Williams et al. (2012) destacam que o enxofre é liberado como SO_2 durante a combustão de material volátil e carvão. Segundo estes autores o KCl, KOH e outros compostos metálicos juntamente com o enxofre, formam uma variedade de compostos gasosos, que podem ser lançados como aerossóis. O desenvolvimento de modelos para prever a formação destes poluentes tem sido um esforço contínuo de investigação por muitas décadas.

No que diz respeito aos compostos de nitrogênio, Williams et al.(2012), dizem que são liberados parcialmente com os compostos voláteis, enquanto alguns formam uma matriz de C-N no carvão e, em seguida, são liberados durante a fase de combustão do carvão formando os NO_x e os precursores de NO_x , HCN e HNCO.

Burling et al. (2010) lembram que a queima de biomassa é uma fonte importante de espécies reativas de nitrogênio na atmosfera, como o NH_3 e NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2$). Além destas espécies outras emissões de nitrogênio gasoso incluem N_2 , ácido nitroso (HONO), óxido nitroso (N_2O), cianeto de hidrogênio (HCN), acetonitrila (CH_3CN) e ácido isociânico (HNCO).

2.3.2 Material particulado da combustão

Lora et al. (2000) consideram como material particulado qualquer substância, à exceção da água pura, que existe como líquido ou sólido na atmosfera e tem dimensões microscópicas ou submicroscópicas, porém maiores que as dimensões moleculares, capazes de permanecer em suspensão, como é o caso da poeira, da fuligem e das partículas de óleo, além do pólen.

Pesquisas desenvolvidas a respeito da emissão de partículas utilizam nomenclaturas relacionadas ao diâmetro médio destas. Assim, partículas menores que 10 e 2,5 μm são representadas por PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$, respectivamente. De acordo com Almeida Filho (2008), essas partículas são denominados particulados “respiráveis”, pois podem ser absorvidos pelo ser humano na respiração, indo se alojar no sistema respiratório inferior, comprometendo o funcionamento dos alvéolos e provocando perdas respiratórias irreversíveis, podendo levar até a morte do indivíduo.

Segundo Lora et al. (2000) e Donaldson⁸ et al. (2001 apud SILVA et al., 2010), os particulados presentes na atmosfera classificam-se em: - **finos:** com um diâmetro $\text{dp} < 2,5 \mu\text{m}$; - **Grossos:** com um diâmetro $\text{dp} > 2,5 \mu\text{m}$.

Williams et al. (2012) descrevem que a biomassa contém metais, dos quais o mais importante é o potássio, que varia de vários mil ppm em culturas energéticas, para alguns ppm em base seca, para determinados resíduos agrícolas. Na combustão, estes são liberados formando espécies inorgânicas que podem condensar e serem depositadas na fornalha causando escorificação, incrustação e corrosão, mas uma pequena quantidade pode ser liberada na atmosfera como aerossóis, conforme ilustrado na Figura 2.

Dados de experiências de simulação e de queima aberta de vários resíduos de produtos agrícolas tais como o arroz, trigo, cana-de-açúcar e outras culturas, conduzidos por Estrellan et al. (2010), mostram uma variedade de emissões como, a fuligem e material particulado, monóxido de carbono, metano, e compostos orgânicos voláteis. Estes mesmos autores destacam que, inicialmente visível como nuvem de fumaça, a fuligem e o material particulado fino dispersam-se em ar ambiente, e quando inalados estes provocam efeitos agudos em pessoas com delicados problemas respiratórios.

⁸ Donaldson, K.; Stone, V.; Clouter, A.; MacNee W. Ultrafine Particles. Occup Environ Med. v. 58, p. 211-6, 2001 apud SILVA et al., 2010.

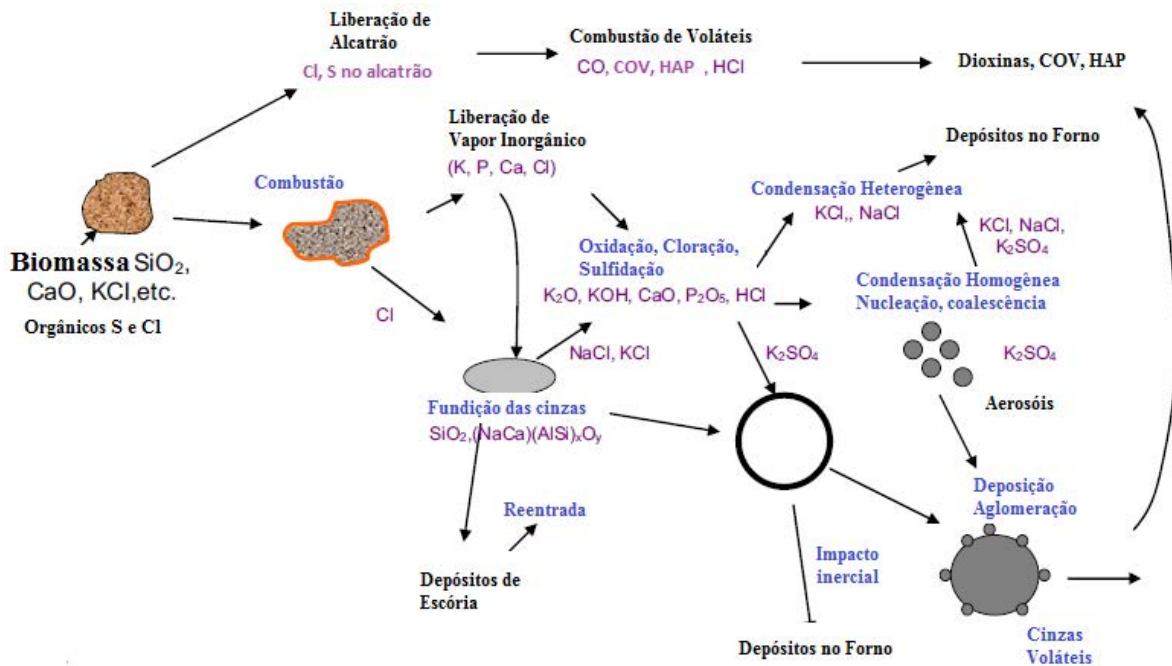


Figura 2- Esquema de formação do material particulado por deposição de compostos de K, Cl e S.
Fonte- Williams et al. (2012).

Aerossóis carbonosos finos e ultrafinos produzidos a partir da queima de biomassas também possuem enorme importância em termos de avaliação balanço de radiação e os riscos de saúde pública, relataram Hossain et al. (2012).

“A quantidade de partículas ultrafinas emitidas com a queima de biomassa é de grande preocupação, pois os resultados mostraram maiores concentrações para os menores diâmetros, sendo as mais prejudiciais à saúde humana e aos efeitos climáticos.” (COSTA et al., 2012).

De acordo com Silva et al. (2010), as partículas finas ($\text{PM}_{2,5}$) e, em especial, as ultrafinas do material particulado ($\text{PM}_{1,0}$) são capazes de atingir as regiões mais profundas do sistema respiratório, desencadeando processos inflamatórios no interstício pulmonar. A deposição dessas partículas, ao transpor a barreira do epitélio alveolar, induz à liberação de mediadores químicos que levam a respostas locais (hipoventilação, obstrução, inflamação e infecção pulmonares) e sistêmicas, devido ao transporte desses mediadores pela circulação, agindo, inclusive, diretamente nas células cardíacas.

Segundo Derisio et al. (2000), o tamanho das partículas desempenha um papel importante nos efeitos das mesmas sobre a saúde. As chamadas partículas finas ($<10\mu\text{m}$ de diâmetro) penetram mais profundamente, atingindo inclusive os alvéolos pulmonares no caso das partículas submicrônicas.

“A Organização Mundial de Saúde estima que a exposição à fumaça da queima de biomassa é responsável por cerca de 1,5 milhões de mortes precoces por ano, com uma carga

global de doença de aproximadamente 2,5% de todos os anos de vida.” (PRUSS-USTUN⁹ et al., 2008 apud SEMPLE et al., 2010).

Anenberg et al. (2010) apontam que os mais recentes casos de mortes são atribuídos ao componente antropogênico PM_{2,5}, e estes casos se estendem além das áreas urbanas apresentando valores elevados, cerca de 3,5 milhões de câncer cardiopulmonares e 220 mil mortes por ano.

Oanh et al. (2011), em seus trabalhos durante análise da emissão da queima de palha de arroz, afirmaram que a queima desta biomassa tem efeitos potenciais sobre a qualidade do ar ambiente e clima, e estenderam estes efeitos a queima de biomassa diversas.

2.4 Formas de combustão

A combustão de biomassa florestal pode ocorrer de duas principais formas: combustão aberta e combustão em ambiente confinado, conforme será descrito nas seções 2.4.1 e 2.4.2.

2.4.1 Combustão aberta

A combustão aberta pode ser definida, como aquela onde as variáveis relacionadas ao processo de combustão não são controladas. Dentre as queimas classificadas como combustão aberta, podemos citar as queimadas e os incêndios florestais.

No que se refere às queimadas florestais, Carvalho Junior e McQuay (2007) tratam as derrubadas e queimadas de florestas tropicais como processos usualmente adotados para preparar a terra para o cultivo ou pastagens na região amazônica. De acordo com o Instituto Sócio Ambiental¹ (2007 apud SILVA et al., 2010), no Brasil, a Amazônia Legal concentra mais de 85% das queimadas que ocorrem, principalmente, no “Arco do Desmatamento”, que possui 3.000 km de extensão e mais de 300 km de largura, e se estende desde o Acre até o Maranhão.

Yokelson et al. (2011) relatam que a queima aberta (*outdoor*) tem sido ainda mais ampla geograficamente, ocorrendo principalmente durante as estações de seca. Segundo estes

⁹ Prüss-Ustün A, Bonjour S, C. C. 2008. The impact of the environment on health by country: a meta-synthesis. Environ Health 7:7; doi: 10.1186/1476-069X-7-7 [Online 25 February 2007] apud SEMPLE, S.; DEVAKUMAR, D.; FULLERTON, D. G. et al. Airborne Endotoxin Concentrations in Homes Burning Biomass Fuel. Environmental Health Perspectives, v. 118, n. 7, p. 988-991, 2010.

autores, as estações secas no Hemisfério Sul e em latitudes mais altas do Hemisfério Norte podem começar em maio e junho e podem durar de outubro a novembro. As estações de seca, no Hemisfério Norte, caem nos meses de fevereiro a maio, assim, segundo os autores grande quantidade de emissões de queima a céu aberto estão sendo produzidos em algum lugar da Terra, em quase todos os meses.

Oanh et al. (2011), em seus estudos, comentam a influência das condições do vento no processo de combustão aberta. Em seus experimentos, uma das áreas de queima da casca de arroz, foi conduzida em condições de vento mais elevada ($\sim 3\text{m/s}$) resultando em uma combustão mais eficaz, que pode ser uma razão para valor inferior do Fator de Emissão (FE) de Material Particulado (PM). Segundo os autores nesta mesma área de queimada a biomassa apresentou a maior densidade, resultando no mais elevado FE de CO_2 .

Mao et al. (2011) destacam os incêndios florestais como uma importante fonte de aerossóis carbonáceos no oeste dos Estados Unidos.

Silva et al. (2010) apontam que as estimativas de queima de biomassa e da quantidade de emissão de um dado composto químico, em função da quantidade de biomassa queimada, são diferentes para o cerrado, floresta tropical, florestas secundárias e primárias. Além disso, relatam que os ventos trazem massas de ar vindas do oceano, que por sua vez transportam as emissões de queimadas para o oeste.

2.4.2 Combustão em ambiente fechado

Pode ser considerada combustão em ambiente fechado, aquela em que se tem o mínimo controle em relação às variáveis do processo de combustão. Assim, podemos citar processos de combustão de biomassa para geração de energia ou simplesmente a queima de materiais em laboratório, esta com intuito de avaliar as possíveis emissões poluentes.

Demirbas (2004), no que diz respeito à geração de energia, relatam que a utilização de combustíveis de biomassa fornece substancial benefício ao meio ambiente. A biomassa absorve o dióxido de carbono durante o seu crescimento e emite-o durante a combustão. Portanto, a biomassa ajuda a reciclagem de dióxido de carbono atmosférico e não contribui para o efeito estufa. Assim, a biomassa consome a mesma quantidade de CO_2 da atmosfera, durante o crescimento, que é liberado durante a combustão. Já Williams et al. (2012), chamam atenção aos impactos ambientais futuros em muitos países, causados pelo uso de biomassa sólida como uma fonte de energia renovável.

Em se tratando de pesquisas científicas, a combustão em ambiente fechado, é caracterizada pela combustão em laboratório, onde é feita amostragem de gases e/ou material particulado confinado em duto (chaminé), cuja finalidade é o monitoramento dos poluentes gerados.

2.5 Pesquisas atuais sobre combustão em ambiente confinado e em campo

Vários autores têm estudado os compostos gerados durante a combustão da biomassa, sejam eles compostos gasosos ou material particulado. Estes estudos envolvem desde biomassa proveniente de florestas, resíduos de colheita, grama até lixo, entre outros.

Nesta seção foram resumidas as principais conclusões encontradas em pesquisas atuais, a respeito dos poluentes atmosféricos. Tais pesquisas foram tratadas quanto à forma de combustão: combustão em ambiente fechado ou combustão aberta.

Em se tratando de pesquisas sobre a combustão em ambiente fechado (laboratorialmente) temos os estudos de Wei et al. (2012); Kistler et al. (2012), Neto et al. (2011), Semple et al. (2010) e Burling et al. (2010). Já Yokelson et al. (2011), Janhall et al. (2010), Alves et al. (2010) e Neto et al. (2009) em seus trabalhos trataram da queima aberta. Costa et al. (2012), Hossain et al. (2012) e Oanh et al. (2011) avaliaram a combustão de biomassas em campo e em laboratório.

A maioria das pesquisas abordadas nesta revisão envolvem a emissão de CO_2 , CO , NO_x , CH_4 e $\text{PM}_{2,5}$. No entanto alguns autores incluem em seus estudos também a emissão de NH_3 , C_xH_x , SO_x , PM_{10} , entre outros compostos, incluindo ainda odor e endotoxinas, como nos estudos de Kistler et al. (2012) e Semple et al. (2010), respectivamente.

Poluentes provenientes de queimas para geração de energia em residências, fazem parte dos estudos de Wei et al. (2012), Kistler et al. (2012) e Semple et al. (2010), cujos experimentos são em fogões utilizados em residências. Outros autores como Costa et al. (2012), Neto et al. (2011), Burling et al. (2010), Hossain et al. (2012), Yokelson et al. (2011), Janhal et al. (2010), Oahn et al. (2011), Alves et al. (2010) e Neto et al. (2009), tratam dos poluentes emitidos a partir de queimada florestal.

Uma variada gama de equipamentos tem sido utilizada para coleta de poluentes gasosos e de material particulado, desde os descontínuos aos medidores contínuos.

O monitoramento de material particulado inclui Impactador de Cascata de 8 estágios, SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*), MPS-3 (*Mobility Particle Sizer*), amostrador

dicotômico (Anderson serie 214), PSD- TSI 3603 (*Particle Size Distribution*) e *DataRam 4*. Já para a amostragem de gases os equipamentos são: detector online acoplado a sensor infravermelho não dispersivo- GXH- 3051, OP- FTIR (*Open Path- Fourier Transform Infrared*), AFTIR (*Airborne Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), analisadores específicos (*Rosemount Analytical*), medidor contínuo de CO e CO₂ (*IAQ-Calc- model 8760/876*), analisador de gases *Unigas 4000*, *Gasmet Dx- 4000*, FASS (*Fire Atmosphere Sampling System*) e cromatógrafo (*Hewlett Packard 5890 Serie II*).

Os resultados obtidos em pesquisas a respeito da emissão de poluentes podem contribuir significativamente no que diz respeito à geração de inventários sobre o risco decorrente da exposição a estes materiais. No entanto, para que isso ocorra é necessário detalhamento e padronização a respeito de procedimentos de queima e amostragem, bem como equipamento utilizado e forma com que os dados são apresentados.

Observou-se nas pesquisas estudadas o uso do fator de emissão em gramas da espécie emitida por quilo de biomassa seca queimada, como sendo a variável mais utilizada para apresentação dos valores de poluentes encontrados. No entanto alguns autores trabalham com a concentração (mg/ m³ e µg/ m³), nos estudos de Kistler et al. (2012), por exemplo, utilizaram a unidade em mg/MJ. Já Janhall et al. (2010) trabalharam com o fator de emissão de material particulado em número e em massa.

Costa et al. (2012), Neto et al. (2011), Burling et al. (2010), Hossain et al. (2012), Kistler et al. (2012), Alves et al. (2010) e Neto et al. (2009), relataram a importância das fases de chama e incandescência na estimativa do fator de emissão.

Quando comparados valores de queima laboratorial e em campo observou-se, que a distribuição no tamanho das partículas em laboratório são menores do que em campo, conforme Oanh et al. (2011). O mesmo ocorre durante a emissão de compostos gasosos, afirmam Neto et al. (2011) e Burling et al. (2010).

Em se tratando da comparação entre biomassa florestal e outras biomassas observou-se que:

- ✓ O fator de emissão de forma geral, é mais elevado que aqueles de savana e capim, consideram Janhall et al. (2010);
- ✓ Maior fator de emissão de CO₂ e menor FE de CO, se comparado a biomassa da agricultura, observaram Wei et al. (2012);
- ✓ Emissões de PM₁₀ são dez vezes menores se comparado à biomassa de jardim, afirmaram Kistler et al. (2012).

- ✓ Menor concentração de endotoxinas inaláveis se comparado ao esterco, perceberam Semple et al. (2010).

No que diz respeito à correlação entre o fator de emissão e a eficiência de combustão modificada, em geral pode-se dizer que o FE é fortemente dependente da ECM, conforme Alves et al. (2010). Da mesma forma Neto et al. (2009), também observaram boas correlações entre FE CO_2 , CO e CH_4 com a ECM.

As condições da combustão como teor de umidade e grau de compactação do combustível, podem influenciar na geração de poluentes, afirmam Neto et al. (2009) e Oahn et al. (2011). Isso foi observado nos experimentos de Wei et al. (2012), onde a queima de biomassa compactada apresentou maior fator de emissão de CO_2 . Já a queima de material empilhado gerou mais partículas que a queima espalhada, de modo que FE de PM é correlacionado positivamente com o teor de umidade, isto para os experimentos de Oahn et al. (2011)

Costa et al. (2012), Hossain et al. (2012), assim como Oahn et al. (2011), perceberam maior emissão de $\text{PM}_{2,5}$ se comparado a PM_{10} .

Concluiu-se ainda que madeira de folhosa emite mais CO em comparação a madeira de conífera, já que segundo Hossain et al. (2012), em coníferas a queima é melhor, mais homogênea. Madeira de conífera apresenta maiores diâmetros de partícula em ambas as fases, em comparação com madeiras de folhosas.

A combustão de biomassa florestal gera distribuição bimodal de partículas, conforme observado por Costa et al. (2012) e Hossain et al. (2012). Segundo os últimos autores, a distribuição bimodal é devido a estrutura morfológica da madeira.

De forma geral, pelos trabalhos já desenvolvidos na literatura, podemos concluir que os menores diâmetros de material particulado são emitidos na fase de chama, enquanto que os maiores na fase de incandescência, conforme Costa et al. (2012). As partículas maiores geradas na fase de incandescência são partículas de fuligem envolvidas por material orgânico condensado, devido à diminuição de temperatura nesta fase, afirmam Hossain et al. (2012).

Percebe-se que em materiais cuja combustão é dificultada, seja pelo grau de compactação do combustível, teor de umidade, dimensões do material queimado entre outros, a tendência é de diminuição da ECM e do fator de emissão de CO_2 , ao passo que ocorre elevação do FE de materiais parcialmente oxidados (CO e PM). Neste caso a tendência é que as partículas geradas sejam de maior diâmetro.

Em contrapartida, em condições onde a combustão é favorecida, tem-se aumento da ECM e da emissão de CO_2 , além da diminuição da emissão de material particulado e CO. No

entanto, ocorre a emissão de partículas de pequenos diâmetros e extremamente prejudiciais a saúde. Uma outra situação pode vir a ocorrer, Hobbs¹⁰ et al. (1996 apud França et al., 2012) e Reid¹¹ et al. (2005 apud França et al., 2012) dizem que quando o fogo é muito intenso, as partículas maiores podem também ser emitidas na fase de chama. Segundo estes autores isto ocorre, devido à temperatura mais elevada e as taxas de combustão, ocorrendo grande perda de oxigênio nesta fase devido à oxidação do combustível, resultando na emissão mais irregular e partículas maiores.

Nota-se o quão importantes são as pesquisas a respeito das emissões provenientes da queima de biomassa florestal, haja visto que poluentes são gerados em todas as fases de queima e com favorecimento ou não das condições de combustão. A queima de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, condições de processo, grau de compactação entre outros certamente trarão contribuições socioambientais significativas.

2.6 Normas para amostragem em ambiente confinado

O CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente, é o órgão que legisla sobre a qualidade do ar no Brasil. Em se tratando do controle e fiscalização das leis nacionais é executada por órgãos específicos de cada estado. No estado de São Paulo, por exemplo, existe a Secretaria de Meio Ambiente do Estado de São Paulo e tem como órgão responsável pelo controle e fiscalização a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB), que segue diretrizes preconizadas em normas próprias em conformidade com o CONAMA, não podendo ser menos restritivas que o órgão nacional.

Assim, para a execução das amostragens utilizaram-se normas específicas estabelecidas pela CETESB. Além das normas da CETESB, existem as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que são similares aquelas propostas pela CETESB.

¹⁰ Hobbs, P.V.; Reid, J.S.; Herring, J.A.; et al. Particle and trace-gas measurements in smoke from prescribed burns of forest products in the Pacific Northwest. In Biomass Burning and Global Change; Levine, J.S., Ed.; MIT Press: New York, NY, USA, 1996, v. 1, p. 697–715 apud França, D. A.; Longo, K. M.; Neto, T. G. S. et al. Pre-Harvest Sugarcane Burning: Determination of Emission Factors through Laboratory Measurements. Atmosphere, v.3, p. 164-180, feb 2012.

¹¹ Reid, J.S.; Kopppmann, R.; Eck, T.F.; Eleuterio, D.P. A review of biomass burning emissions part II: Intensive physical properties of biomass burning particles. Atmos. Chem. Phys. 2005, v. 5, p. 799–825 apud França et al. (2012).

2.6.1 Normas CETESB

As normas CETESB utilizadas para amostragem em duto foram:

CETESB, **L9. 217:** Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Determinação de Material Particulado com o Sistema Filtrante no interior do Duto ou Chaminé, 1989.

CETESB, **L9. 221:** Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Determinação dos Pontos de Amostragem, 1990.

CETESB, **L9. 222:** Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Determinação da velocidade e vazão dos gases, 1992.

CETESB, **L9. 223:** Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Determinação da massa molecular seca e do excesso de ar do fluxo gasoso, 1992.

2.6.2 Normas ABNT

Em se tratando das normas ABNT, tem-se:

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **MB 3355:** Efluentes Gasosos em Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Determinação de Material Particulado, 1990.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **MB-308:** Efluentes Gasosos em Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Determinação da umidade, 1989.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **MB-3080:** Efluentes Gasosos em Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Determinação da Velocidade e Vazão, 1989.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10701:** Determinação de Pontos de Amostragem em Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias, 1989.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12020:** Efluentes Gasosos em Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Calibração dos equipamentos utilizados em amostragem - Método de Ensaio, 1992.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10702:** Efluentes Gasosos em Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Determinação da Massa Molecular Base Seca, 1989.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10700:** Planejamento de Amostragem em dutos e chaminés de fontes estacionárias, 1989.

2.6.3 Normas complementares

Além das normas CETESB e ABNT tem-se também a norma britânica:

BRITISH STANDARD METHOD, **BS 3405**: Measures of Particulate Emission Including Grit and Dust (Simplified Method), (1983).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Preparação das amostras

Foram queimadas as biomassas da Amazônia de composição mista (biomassa da Amazônia) e de *Araucária angustifolia* (biomassa de Araucária). Totalizando cinco e quatro repetições, para os experimentos de queima das biomassas da Amazônia e de Araucária, respectivamente. Para as análises químicas foram feitas seis repetições.

Nos experimentos de queima, foram utilizados aproximadamente 2 kg de cada biomassa. As biomassas foram compostas por 90 % de galhos (em massa), com 2 cm² no máximo de área da sessão transversal, sendo 10 % da massa restante constituída por galhos mais finos e folhas, conforme Neto et al. (2011). Os experimentos de combustão foram realizados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do INPE, em Cachoeira Paulista/ SP.

Em se tratando da caracterização química, selecionaram-se amostras aleatórias de galhos com casca de seção transversal entre 2 cm², visto que representavam 90 % do material queimado. Estes galhos foram secos ao ar por cerca de dois meses, então transformados em cavacos em um picador. O cavaco foi processado em moinho *Wiley*, para obtenção de serragem. Posteriormente, as serragens foram classificadas em peneiras de 40 (0,420 mm) e 60 mesh (0,250 mm), sendo utilizado para as análises químicas, o material retido na peneira de 60mesh, que contém a fração recomendada pelas normas *TAPPI T 204 om-97* e *TAPPI T 222 om-98*. A Figura 3 ilustra os equipamentos utilizados para preparação das amostras para análise química (picador, moinho e peneiras vibratórias).

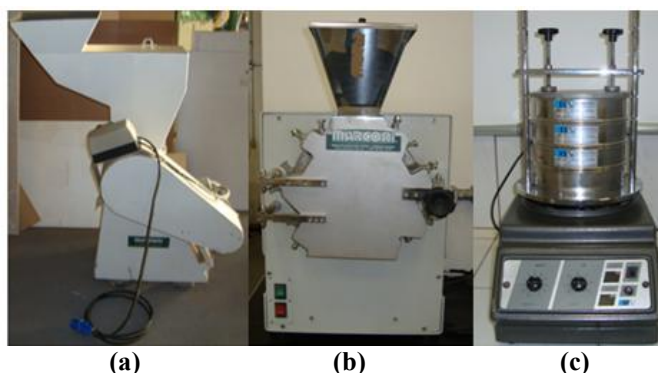


Figura 3- Equipamentos utilizados para preparação das amostras para análise química: (a) picador- Modelo MA 683/3; (b) moinho *Wiley* e (c) peneiras vibratórias.

3.2 Caracterização do material

Com intuito de compreender as possíveis influências das propriedades químicas do material no processo de combustão, foram feitas análises química imediata (teor de umidade, teor de cinzas, teor de material volátil e teor de carbono fixo), análise química da parede celular (teor de extrativos, teor de lignina e teor de holocelulose), além da determinação do poder calorífico.

Na Tabela 3, seguem as normas utilizadas durante as análises químicas.

Tabela 3- Normas utilizadas para análises químicas.		
	Normas	Propriedade analisada
ABNT	ABNT NBR 8112/83	Carbono fixo Voláteis Cinzas Umidade
	ABNT NBR 8633/84	Poder calorífico
TAPPI	TAPPI T 204 om-97	Extrativos
	TAPPI T 222 om-98	Lignina

As análises foram realizadas nos laboratórios da Unesp/ Campus Experimental de Itapeva. Sendo que no Laboratório de Preservação da madeira, foram feitas análises quanto à química imediata dos materiais. No Laboratório de Celulose e Papel, foram realizadas as análises referentes a composição química da parede celular. Em se tratando da determinação do poder calorífico, foi no Laboratório de Análise Instrumental.

3.2.1 Análise química imediata

Os teores de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo das amostras, foram determinados através de análise química imediata.

Garcia (2010), diz que a partir da análise imediata é possível determinar a perda de água do material (fornece dados sobre o poder calorífico), voláteis (representam os materiais queimados na fase gasosa, fora da partícula), carbono fixo (refere-se a queima no interior da partícula) e teor de cinzas (material a ser descartado, indica a eficiência térmica do combustível).

Para análise química imediata, das biomassas florestais, seguiram-se os procedimentos descritos pela norma ABNT NBR 8112/83 (carvão vegetal).

3.2.1.1 Teor de umidade

O teor de umidade é uma propriedade muito importante, principalmente no que se refere a materiais lignocelulósicos, visto as características higroscópicas destes. Esta propriedade pode ser obtida em base úmida ou em base seca. A primeira base de cálculo da umidade, base úmida, considera a madeira em si e toda água contida nela. A base de cálculo seca não leva em conta a água contida na madeira.

Como as normas utilizadas para as análises químicas referem-se ao uso de amostras totalmente secas, foi determinado o teor de umidade de cada amostra em base seca.

Para determinação do teor de umidade, primeiramente aqueceram-se cadinhos de alumínio por cerca de 4 h a 103 ± 2 °C, estes foram colocados em um dessecador por 30 min e pesados em balança com precisão de 0,001 g. Posteriormente, a balança foi zerada com o cadinho e foi pesada cerca de 2 g da amostra de serragem e anotada a massa. Os cadinhos foram novamente colocados em estufa a 103 ± 2 °C por 4 h. As amostras foram deixadas no dessecador por 30 min, e após esse tempo o material foi pesado com a mesma precisão anterior e anotada a nova massa, sendo o teor de umidade na base seca calculado pela Equação 1.

$$T.U_{B,S} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde $T.U_{B,S}$ = Teor de umidade da madeira em base seca (%); m_i = massa inicial da amostra de madeira (amostra úmida); m_f = massa final da amostra de madeira (amostra seca).

O teor de umidade foi determinado também para as amostras que foram submetidas aos experimentos de combustão. Costa et al. (2012), consideram o cálculo da umidade fundamental para verificar quanto de massa está sendo queimada, verdadeiramente. Segundo eles, existe a possibilidade de a umidade influenciar na velocidade de queima e, por isso, deve ser realizado este procedimento para garantir que os resultados experimentais sejam próximos do esperado.

3.2.1.2 Teor de cinzas

Dentre os principais constituintes das cinzas na madeira destacam-se o cálcio, potássio, magnésio, sulfato, fosfato, carbonato, silicato e pequenas quantidades de outros elementos.

Para determinação do teor de cinzas utilizaram-se cadinhos de porcelana calcinados em mufla durante 15 minutos a 900°C, com intuito de remover qualquer material estranho. Calcinados, os cadinhos foram então resfriados em dessecador durante 30 minutos e anotadas suas massas. Em seguida pesou-se a quantia aproximada de 2,0 g da amostra nos cadinhos e estes foram levados a mufla, numa temperatura de 700 °C por 4 horas. As amostras foram então colocadas em um dessecador para resfriamento até massa constante e pesadas. O teor de cinzas foi calculado pela Equação 2.

$$CZ = \frac{m_{CZ}}{m_i} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde CZ= Teor de cinzas da amostra de madeira (%); m_i = massa inicial da amostra de madeira (amostra seca); m_{CZ} = massa de cinzas.

Detalhes da disposição dos cadinhos na mufla (Figura 4 (a)), bem como as cinzas restantes do processo de combustão (Figura 4 (b)), podem ser observados na Figura 4.

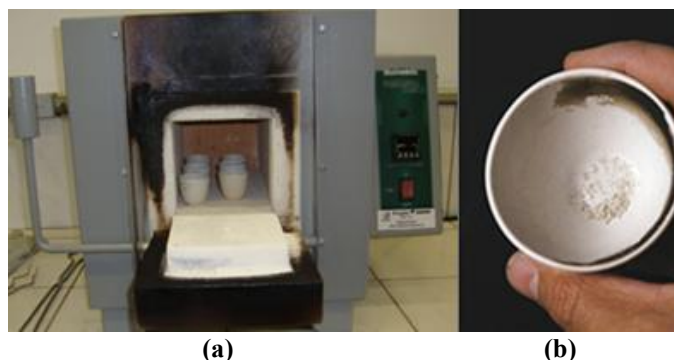


Figura 4- (a) Disposição dos cadinhos na mufla; (b) cinzas.

3.2.1.3 Teor de material volátil

Williams et al. (2012), descrevem que o teor de voláteis da biomassa contribui normalmente com cerca de 70% do calor da combustão, que é comparado com cerca de 36%

para voláteis durante a combustão do carvão. Portanto, concluem estes autores, que a combustão de voláteis domina em processos de combustão de biomassa.

Para determinação do teor de material volátil, seguiu-se o mesmo procedimento descrito na seção anterior, referente à preparação dos cadinhos e pesagem das amostras de madeira, no entanto foram utilizados cadinhos com tampa.

A fim de evitar possíveis acidentes durante o procedimento para determinação de material volátil, foi colocado na mufla um cadinho por vez.

Assim, colocou-se o cadinho por 3 minutos a temperatura de $900 \pm 10^\circ\text{C}$ na porta da mufla. Posteriormente, este foi deslocado para o fundo da mufla e esta foi fechada por um período de 7 minutos, como ilustrado na Figura 5. Retirou-se o cadinho da mufla, depositando-o em um dessecador por 30 minutos, sendo pesado posteriormente e determinado o teor de material volátil, conforme a Equação 3.

$$M.V = \frac{m_{M.V}}{m_i} \cdot 100 \quad (3)$$

$$m_{M.V} = m_i - m_f \quad (4)$$

Onde M.V= Teor de material volátil da amostra de madeira (%); m_i = massa inicial da amostra de madeira (amostra seca); $m_{M.V}$ = massa de material volátil; m_f = massa final da amostra de madeira.

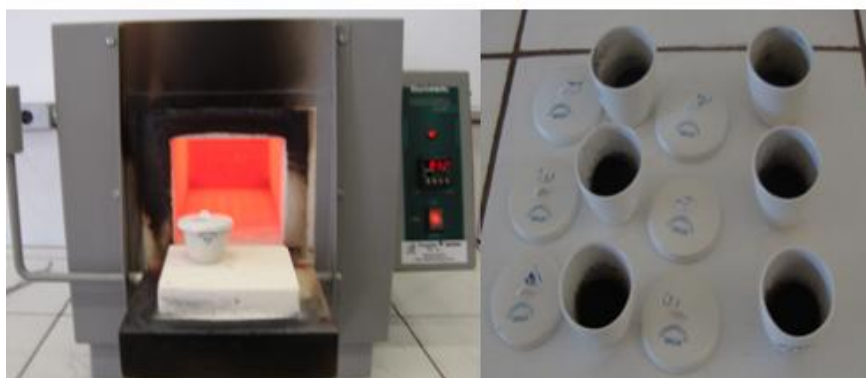


Figura 5- Procedimentos para determinação de material volátil.

3.2.1.4 Teor de carbono fixo

Para determinação do teor de carbono fixo, seguiu-se a Equação 5, tendo como base os valores dos teores de cinzas e material volátil.

$$C.F = 100 - (CZ + M.V) \quad (5)$$

Onde C.F= teor de carbono fixo da amostra de madeira (%); CZ= teor de cinzas da amostra de madeira (%); M.V = teor de material volátil da amostra de madeira (%).

3.2.2 Análise da composição química da parede celular

Os teores de lignina insolúvel em meio ácido (Lignina *Klason*) e de extrativos totais, foram segundo as metodologias *TAPPI T 222 om -98* e *TAPPI T 204 om -97*, respectivamente (ambas com adaptações), conforme será descrito na sequência deste trabalho.

3.2.2.1 Teor de extrativos totais

De acordo com a norma *TAPPI T 204 om- 97*, extrativos são substâncias removidas da madeira por extração em solventes orgânicos neutros (etanol/ tolueno) e água. De modo que o etanol/ tolueno extrai graxas, gorduras e algumas resinas e gomas. Já a água extrai taninos, gomas, açúcares, amido e pigmentos.

O teor de extrativos totais foi obtido através da solubilização destes em etanol/ tolueno (2:1), etanol e água quente.

As amostras foram pesadas, para uma quantia aproximada de 2 g secas, em papel filtro e colocadas no condensador da bateria de extração. No balão, adicionou-se aproximadamente 250 mL da solução etanol/ tolueno e a partir da primeira sinfonada, manteve-se o conjunto de extração por um período de 5 horas (garantindo 24 sinfonadas). Removeu-se a solução etanol/ tolueno do balão e adicionou-se 250 mL de etanol, a partir da primeira extração contou-se 4 horas (Figura 6 (a)). Posterior as extrações em etanol/ tolueno e etanol o material foi filtrado com 1 L de água deionizada aquecida. Para filtragem em água quente, foi utilizado cadinho filtrante número 2, seco em estufa (103 ± 2 °C) por 2 horas, resfriado em dessecador e pesado

(Figura 6 (b)). Filtrado o material, o cadinho foi levado em estufa (103 ± 2 °C) por 4 horas, resfriado em dessecador e pesado para determinação do teor de extrativos totais conforme a Equação 6.

$$\text{T.E.T} = \frac{m_{\text{E.T}}}{m_i} \cdot 100 \quad (6)$$

Onde T.E.T= teor de extrativos totais da amostra de madeira (%); $m_{\text{E.T}}$ = massa de extrativos totais da amostra de madeira; m_i = massa inicial da amostra de madeira (amostra seca).

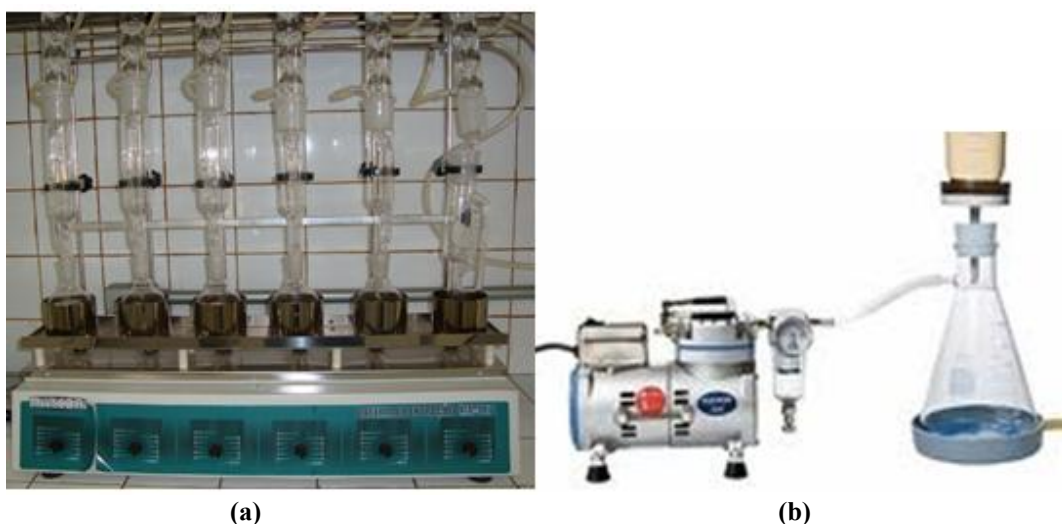


Figura 6- Procedimentos para determinação do teor de extrativos: (a) extração em soxhlet e (b) filtragem em água quente.

3.2.2.2 Teor de lignina

Para determinação do teor de lignina insolúvel em meio ácido (Lignina *Klason*), pesou-se 0,3 g de serragem livre de extrativos e estes foram acondicionados em tubos de ensaio (60 mm de comprimento e 7,5 mm de diâmetro), posteriormente adicionou-se três mL de H_2SO_4 a 72 %, com o auxílio de uma pipeta. O material contido nos tubos foi macerado com auxílio de bastões de vidro e os tubos de ensaio foram colocados em banho-maria a 30 °C durante 1 hora (Figura 7 (a)). Para garantir a hidrólise em meio ácido, mexeu-se a mistura a cada dez minutos. Transcorrido o período de 1 hora, removeu-se o tubo de ensaio do banho e adicionou-se 84 mL de água deionizada, e a mistura foi então colocada em frasco tipo

"penicilina" de 100 mL, fechado hermeticamente e levado à panela de pressão (6 L) por 1 h, a partir do momento da ebulição (Figura 7 (b)). As amostras foram filtradas em cadinho filtrante nº 2 recobertos com papel filtro (previamente secos em estufa, resfriados e pesados) e completadas com água deionizada para 250 mL. O material contido nos cadinhos filtrantes (lignina insolúvel- (Figura 7 (c))) foi seco em estufa, resfriado e pesado, para determinação do teor de lignina insolúvel, conforme a Equação 7.

$$T.L.I = \frac{m_{L.I}}{m_i} \cdot 100 \quad (7)$$

Onde T.L.I= teor de lignina insolúvel da amostra de madeira (%); $m_{L.I}$ = massa de lignina insolúvel da amostra de madeira; m_i = massa inicial da amostra de madeira.



Figura 7- Procedimentos para determinação do teor de lignina insolúvel: (a) material em banho Maria; (b) cozimento em panela de pressão e (c) filtragem.

Além da determinação do teor de lignina insolúvel (descrito anteriormente) determinou-se o teor de lignina solúvel.

Segundo a norma *TAPPI T 222 om -98* algumas ligninas dissolvem-se em meio ácido. Em madeiras de coníferas o teor de lignina solúvel varia de 0,2 a 0,5 %, já em madeiras de folhosas varia de 3 a 5%.

O teor de lignina solúvel foi obtido através do licor filtrado durante os procedimentos pra determinação da lignina insolúvel. Assim, o material filtrado foi analisado nos comprimentos de onda de 215 e 280 nm, com auxílio de um espectofotômetro (Figura 8). A partir das equações 8, 9 e 10 obteve-se o teor de lignina solúvel.

$$T.L.S = \frac{m_{L.S}}{m_i} \cdot 100 \quad (8)$$

$$m_{L.S} = C_{L.S} \cdot V_f \quad (9)$$

$$C_{L.S} = \frac{((4,53 \cdot \text{abs}_{215}) - (\text{abs}_{280}))}{300} \quad (10)$$

Onde T.L.S= teor de lignina solúvel da amostra de madeira (%); $m_{L.S}$ = massa de lignina solúvel; m_i = massa inicial; $C_{L.S}$ = concentração de lignina solúvel; V_f = volume final da solução; abs_{215} = absorvância em 215 nm; abs_{280} = absorvância em 280 nm .



Figura 8- Espectrofotômetro modelo *SPECORD-50*.

3.2.2.3 Teor de holocelulose

O teor de holocelulose foi obtido através de diferença mássica entre os compostos químicos, conforme segue (Equação 11).

$$T.H = 100 - (T.L.T + T.E.T) \quad (11)$$

Onde T.H= teor de holocelulose na amostra de madeira (%); T.L.T= teor de lignina total (%); T.E= teor de extrativos (%).

3.2.3 Poder calorífico

Cortez et al. (2009) definem o poder calorífico como a quantidade de energia liberada na forma de calor durante a combustão completa da unidade de massa do combustível, podendo ser medido em kJ/kg. Estes autores dizem ainda que o valor quantitativo desse

parâmetro pode variar muito de acordo com o teor de umidade da biomassa. Assim quando não se considera o calor latente de condensação da água, tem-se o poder calorífico inferior (PCI).

Outra definição para o poder calorífico é a de Hilsdorf et al. (2004), que o definem com a quantidade de calor liberada por unidade de massa (ou volume para combustíveis gasosos) de um combustível, quando queimado completamente, em uma dada temperatura (normalmente 18 °C ou 25 °C) da mistura combustível.

Demirbas (2004) relaciona o conteúdo de calor com o estado de oxidação dos combustíveis naturais, em que átomos de carbono geralmente dominam e ofuscam as pequenas variações do teor de hidrogênio. Segundo Hilsdorf et al. (2004), o calor desenvolvido pela queima de um composto não é o mesmo que seria obtido pela queima dos elementos constituintes separadamente. Estes autores complementam dizendo que, para o combustível liberar a quantidade de calor correspondente ao seu “poder calorífico”, não deve haver combustão incompleta, e os gases residuais (ou fumos) não devem sair a temperaturas altas (maiores que 18 °C ou 25 °C, conforme o nível de temperatura considerado).

Neste trabalho, o poder calorífico superior (PCS) foi determinado através de bomba calorimétrica (Figura 9).

Pesou-se aproximadamente 0,5 g da amostra em um pequeno cadinho, que foi depositado em recipiente de aço inoxidável, resistente a altas pressões, denominado bomba. A bomba foi enchida com O₂ a uma pressão de 25 atm e imersa em uma quantidade de água em um “vaso calorimétrico”. O combustível dentro da bomba foi queimado por um filamento fusível aquecido eletricamente. A queima rápida e completa do combustível desprende calor, que por sua vez elevou a temperatura da bomba e da água no vaso calorimétrico. A elevação da temperatura medida pelo equipamento forneceu dados referentes ao calor desprendido.



Figura 9- Bomba calorimétrica isotérmica modelo *IKA C-5000*

3.3 Descrição do equipamento de queima

Durante os experimentos de queima em laboratório utilizou-se o mesmo equipamento descrito por Neto et al. (2011). Este equipamento foi montado no interior de um container, conforme ilustrado na Figura 10.

A configuração do equipamento consiste basicamente de uma bandeja para queima, com área equivalente a 1 m^2 , posicionada sobre uma balança, cuja função era o registro da perda de massa ao longo do processo de combustão.

A balança (modelo MB-50), era semi analítica de 4 dígitos, com precisão de 0,001kg e espessura de leito de 5 a 15 cm. Apresentava tempo de resposta de aproximadamente 1 s e foi acoplada a um microcomputador, que através da plataforma *LabView* realizou a aquisição de sinais.

O conjunto bandeja/ balança, foi depositado sobre uma mesa. Esta mesa localizava-se no centro do container e logo abaixo de uma coifa (espécie de funil invertido) acoplada à chaminé. A coifa, com diâmetro de base de 1,6 m, encontrava-se a 0,30 m acima da bandeja de queima.

A aproximadamente 3,2 m da saída da chaminé, um exaustor axial gerava um fluxo de ar vertical por convecção forçada, o que forçava a saída de gases, principalmente daqueles da fase de incandescência.

O equipamento também continha um sensor de temperatura, um tubo de *Pitot*, transdutores de pressão absoluta e diferencial. Os transdutores de pressão absoluta determinavam a pressão absoluta e o transdutor de pressão diferencial a pressão dinâmica. Estas duas medições, bem como as temperaturas medidas, foram transmitidas para o controlador de fluxo de massa que calculava a vazão do gás através da biomassa disposta sobre a bandeja de queima, durante os experimentos. A vazão foi corrigida para as Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNETP).

A ignição da amostra foi usando um maçarico com Gás Liquefeito de Petróleo (GLP).

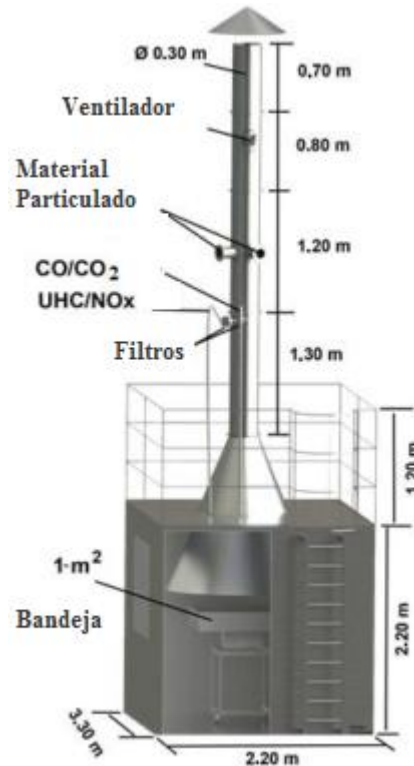


Figura 10- Esquema do equipamento de combustão.

3.4 Descrição dos equipamentos de amostragem

Para amostragem de gases utilizou-se um analisador específico contínuo, já a amostragem de material particulado foi com um *DataRam* e um Impactador de Cascata.

3.4.1 Equipamento de amostragem de gases

A amostragem de gases foi utilizando analisadores específicos (*Rosemount Analytical*) nos quais foram determinadas as concentrações de CO_2 , CO e NO_x , como ilustrado na Figura 11.

O equipamento foi calibrado nas seguintes especificações: modelo 880 A (infravermelho não dispersivo), entre 0-5 %, calibrado com um padrão de 4,6 % para CO_2 ; modelo 880 A (infravermelho não dispersivo), gama 0-10.000 ppm (1 %), calibrado com um padrão 9.000 ppm para CO ; modelo 951 A (quimiluminescente), gama 0-250 ppm, e calibrado com um padrão 225 ppm para NO e NO_x .

Todas as variáveis medidas foram transmitidas em tempo real (a cada 1s) para um sistema de aquisição e registro de dados contínuo, tendo como *software* para a aquisição de dados o *LabView*.



Figura 11- Analisador de gases específico.

3.4.2 Equipamento de amostragem de material particulado

3.4.2.1 Equipamento de amostragem de material particulado - *DataRAM4*

É um equipamento compacto, realiza amostragem e armazenamento de dados continuamente, apresenta como vantagem a boa correlação, entre ele e outros equipamentos de medição de material particulado em distribuição de tamanho e de concentração.

Este equipamento pode ser definido como um nefelômetro de duplo comprimento de onda, que incorpora duas fontes de iluminação com pico de 660 nm e outra de 800 nm, funcionando alternativamente com pulso de 27 segundos de frequência. O sistema trabalha

com amostragem de ar ativa, sendo que os dois feixes de luz são emitidos de forma simétrica e em mesmo ângulo.

Apresenta valores de diâmetro e concentração das partículas coletadas, bem como temperatura e umidade relativa do gás amostrado. De fácil manuseio, o *DR4*, possibilita o ajuste de unidades de medição, tempo de captação dos dados, vazão de entrada, entre outros.

A realização da leitura do diâmetro das partículas acontece através de uma relação diretamente proporcional entre a quantidade de luz emitida pelo sistema e a refletida para um dispersor comum. Essa diferença entre os sinais refletidos e não refletidos gera o diâmetro aerodinâmico médio sobre a distribuição de partículas dispersas na região sensível do *DR4*, conforme ilustrado na Figura 12.

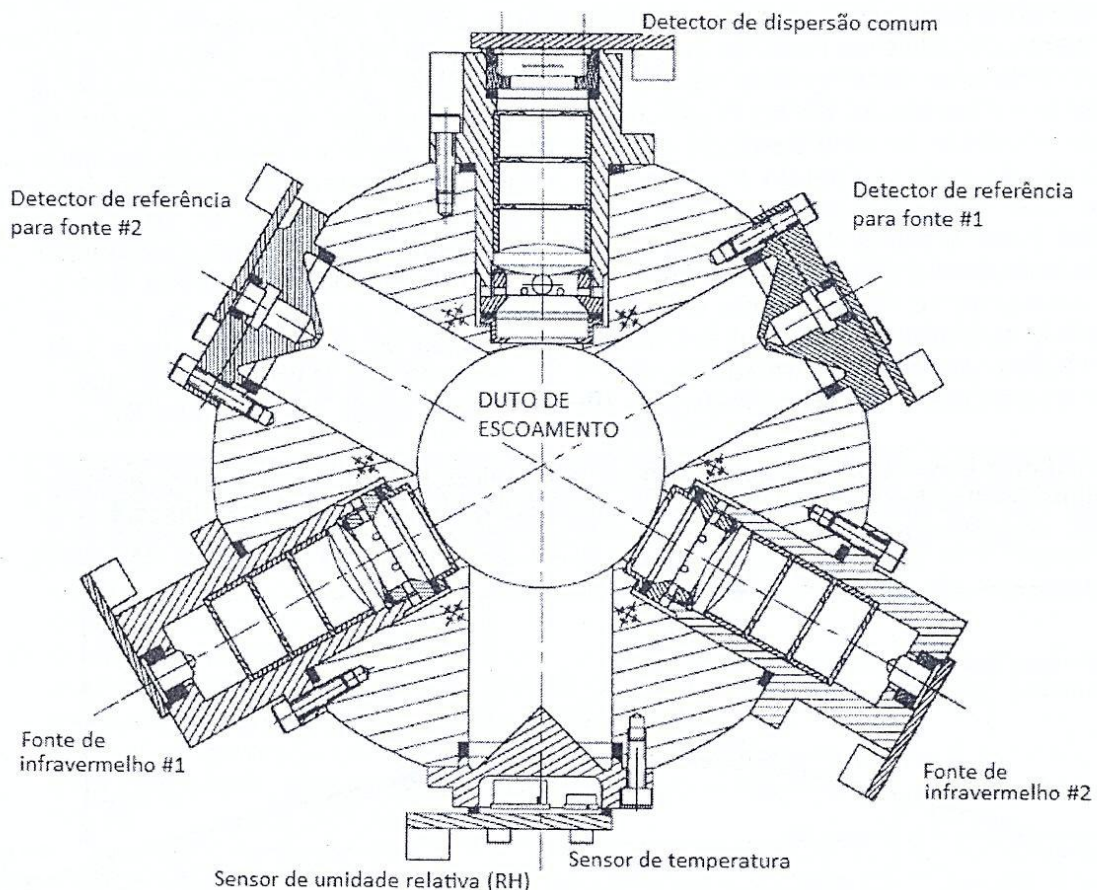


Figura 12- Esquema óptico do *DataRam*- modelo 4000.
 FONTE- Manual do *DataRam4*.

O equipamento pode coletar partículas com diâmetros variando de 0,04 à 4 μm , conforme o bico inserido no seletor de partículas (Figura 13 (c)).

Este equipamento pode ser utilizado para amostragem de partículas dispersas no ambiente (entrada de amostragem omnidirecional para amostragens em ambientes externos),

assim como amostragem partículas dispersas em corrente confinadas de dutos (sonda de amostragem isocinética), como neste trabalho.

Caso a concentração ou a temperatura exceda as condições operacionais do equipamento, pode-se utilizar um diluidor acoplado ao *DR4* (Figura 13 (b)), o qual permite a injeção de ar limpo e refrigerado na corrente de ar a ser amostrado.

Existe ainda, o aquecedor de fluxo (*hot*) (Figura 13 (d)), seu uso é indicado para eliminar a umidade da amostra, evitando a interferência no tamanho das partículas. Recomenda-se o uso do *hot* para valores acima de 60% de umidade, em todos os experimentos realizados durante a execução deste trabalho, utilizou-se o sistema de aquecimento.

O cálculo da concentração de partículas é através do volume de amostras coletadas, considerando uma densidade de $2,6 \text{ g/cm}^3$ (padrão do equipamento). O sistema de detecção de partículas fornece a concentração média mássica de partícula para o aerossol amostrado, numa faixa de $0,1$ a $400.000 \text{ } \mu\text{g/m}^3$.

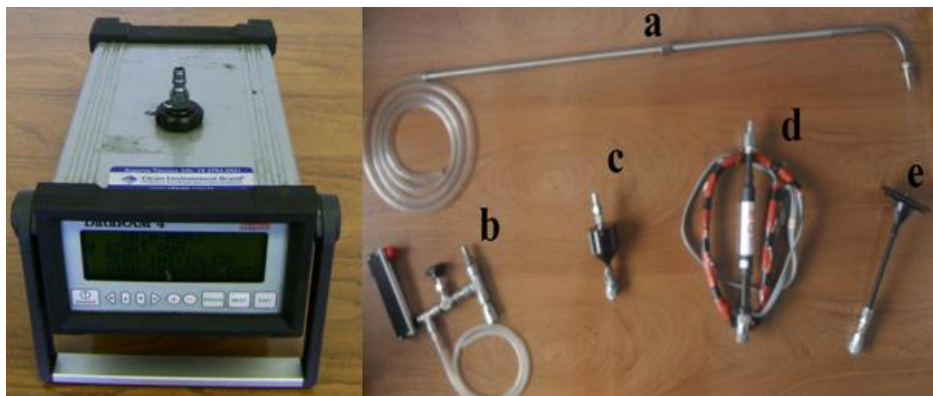


Figura 13- *DR4-* modelo 4000 e Acessórios do *DataRam4*: (a) Sonda Isocinética, (b) Diluidor de Partículas, (c) Seletor de Partículas, (d) Aquecedor e (e) Entrada de Amostragem Omnidirecional.

3.4.2.2 Equipamento de amostragem de material particulado - Impactador de Cascata

Outro equipamento utilizado para amostragem de material particulado foi o Impactador de Cascata de *Andersen*, ilustrado na Figura 14.

Este equipamento consiste de oito estágios de classificação, constituídos de uma série de boquilhas e superfícies de impacto. A combinação de vazão constante, com orifícios de diâmetros sucessivamente menores aumenta a velocidade de ar de amostragem, à medida que este flui em cascata através do amostrador. Assim resulta na impactação de partículas progressivamente menores nos estágios que se sucedem. Antes de passarem pelos estágios do

Impactador as partículas passam por um pré separador onde são selecionadas as partículas com diâmetro inferior a $10,0\ \mu\text{m}$ de diâmetro.

Opera a $28,3\ \text{L/min}$, sendo que os diâmetros das partículas coletadas variam de $0,4$ a $> 10,0$ micrômetros. Mais precisamente os diâmetros de corte são de: $9,0$; $5,8$; $4,7$; $3,3$; $2,1$; $1,1$; $0,7$ e $0,4\ \mu\text{m}$, referentes aos estágios 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7, respectivamente. As partículas que, por serem muito pequenas, não impactarem na última placa de coleta (7), são coletadas no filtro de *backup*.

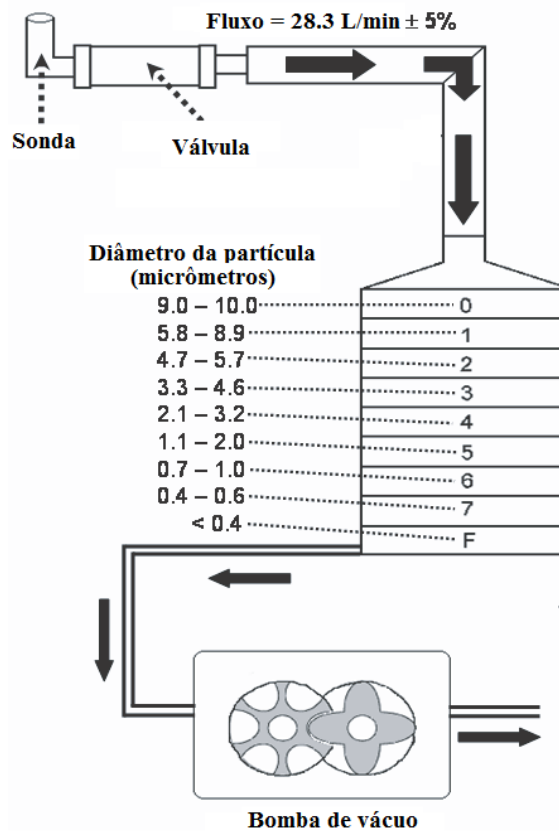


Figura 14- Diagrama esquemático do Impactador de Cascata de Andersen- Série 20-800.
FONTE- Manual do equipamento.

3.5 Amostragem de gases e material particulado durante a combustão

Para amostragem de gases e material particulado no interior de dutos, ou seja, em correntes confinadas, exigem-se procedimentos de amostragem essencialmente representativos, devido à variação das propriedades do fluxo no duto, como velocidade e temperatura.

No caso das partículas finas e ultrafinas, por exemplo, seguem as linhas de corrente do fluxo gasoso e facilmente podem desviar-se dos coletores, deste modo as amostragens ocorreram de forma isocinética de acordo com normas específicas.

Durante a coleta, tanto de gases quanto de material particulado, analisaram-se visualmente as fases de chama e de incandescência do processo de combustão, sendo a duração de cada fase variável de experimento para experimento. Em seus testes experimentais com o *DR4*, Costa et al. (2012), perceberam que o tempo das fases variou em torno de 1 minuto e 30 segundos para a fase de ignição e 15 minutos para fase de chama. Já a fase de incandescência não teve um tempo específico, pois uma amostra pode ficar muitas horas emitindo fumaça, complementam.

A amostragem de gases e $PM_{2,5}$ ocorreu simultaneamente, no entanto, utilizaram-se equipamentos diferentes e já discutidos na seção 3.4. Ao longo da chaminé, existiam dois pontos para amostragem de gases e dois pontos para amostragem de $PM_{2,5}$, conforme os padrões estabelecidos pela norma CETESB L9.221 (1990) e esquematizado na Figura 10. Nestes pontos foram inseridas as sondas de amostragem dos equipamentos.

Na Figura 15 pode-se observar uma visão geral do equipamento e os detalhes da bandeja de queima.



Figura 15- Equipamento de queima: (a) visão geral do equipamento e (b) detalhes da bandeja de queima.

3.5.1 Amostragem de gases

Foram inseridas duas sondas de amostragens em dois orifícios ao longo da chaminé (Figura 10). Posteriormente, os gases foram direcionados, através de uma bomba de diafragma, a um sistema de filtragem para a retenção de material particulado ($1\ \mu\text{m}$), água e alcatrão.

No primeiro ponto de amostragem do fluxo gasoso, foi medida a concentração de CO e CO₂, o gás passou através de um trap imerso em álcool isopropílico, resfriado a $-35\ ^\circ\text{C}$, para remover água e alcatrão.

Na segunda amostragem, determinou-se a concentração de NO_x e passou através de um trap com água a $3\ ^\circ\text{C}$ para remover água. Após o tratamento as amostras fluem para analisadores.

Para análise de gás as sondas foram mantidas fixas num único ponto, já que a concentração de material gasoso não varia ao longo da seção da chaminé.

3.5.2 Amostragem de material particulado

Segundo Costa et al. (2012), para amostragem de material particulado no interior de dutos, ou seja, em correntes confinadas, exigem-se procedimentos de amostragem essencialmente representativa destas partículas, devido à variação das propriedades do fluxo no duto, como velocidade, distribuição espacial e temperatura. As partículas finas e ultrafinas seguem as linhas de corrente do fluxo gasoso e facilmente podem desviar-se dos coletores, deste modo as amostragens devem ocorrer de forma isocinética, seguindo uma normatização.

Assim foram construídos dois orifícios flangeados de 100 mm de diâmetro, perpendiculares entre si, como apresentado na Figura 16. A distância vertical destes orifícios foi estabelecida considerando-se o diâmetro interno D para o duto. De acordo com as especificações da norma CETESB, L9. 217, garantiu-se uma distância 2D da parte superior ao flange e 8D do flange à coifa. Os orifícios de inserção das sondas foram fixados a 2600 mm após a coifa, 600 mm antes do exaustor e da saída do duto, valores estabelecidos de acordo com as normas descritas anteriormente.

Encontrados os locais onde foram depositadas as sondas para análise do material particulado, determinou-se o número de pontos no interior do duto (Figura 17), nos quais foram posicionadas as sondas de amostragem do *DataRam*.

Uma vez determinado o número de pontos ao longo da seção transversal da chaminé, calculou-se com auxílio da norma britânica *BS 3405 (1983)*, a posição destes (Tabela 4).

Com intuito de garantir uma amostragem isocinética, foi mantida a velocidade de sucção da amostra igual à velocidade do gás no interior do duto. No caso do equipamento utilizado, *DataRam 4*, a sonda vem com quatro opções de bicos para realizar coletas em duto (1K, 2K, 3K e 4K). A escolha de um bico específico depende da velocidade da amostragem e da vazão de coleta. Assim, mediu-se a velocidade do fluxo gasoso e pela Figura 18, encontrou-se a vazão de coleta e a boquilha adequada que garantisse ensaio isocinético.

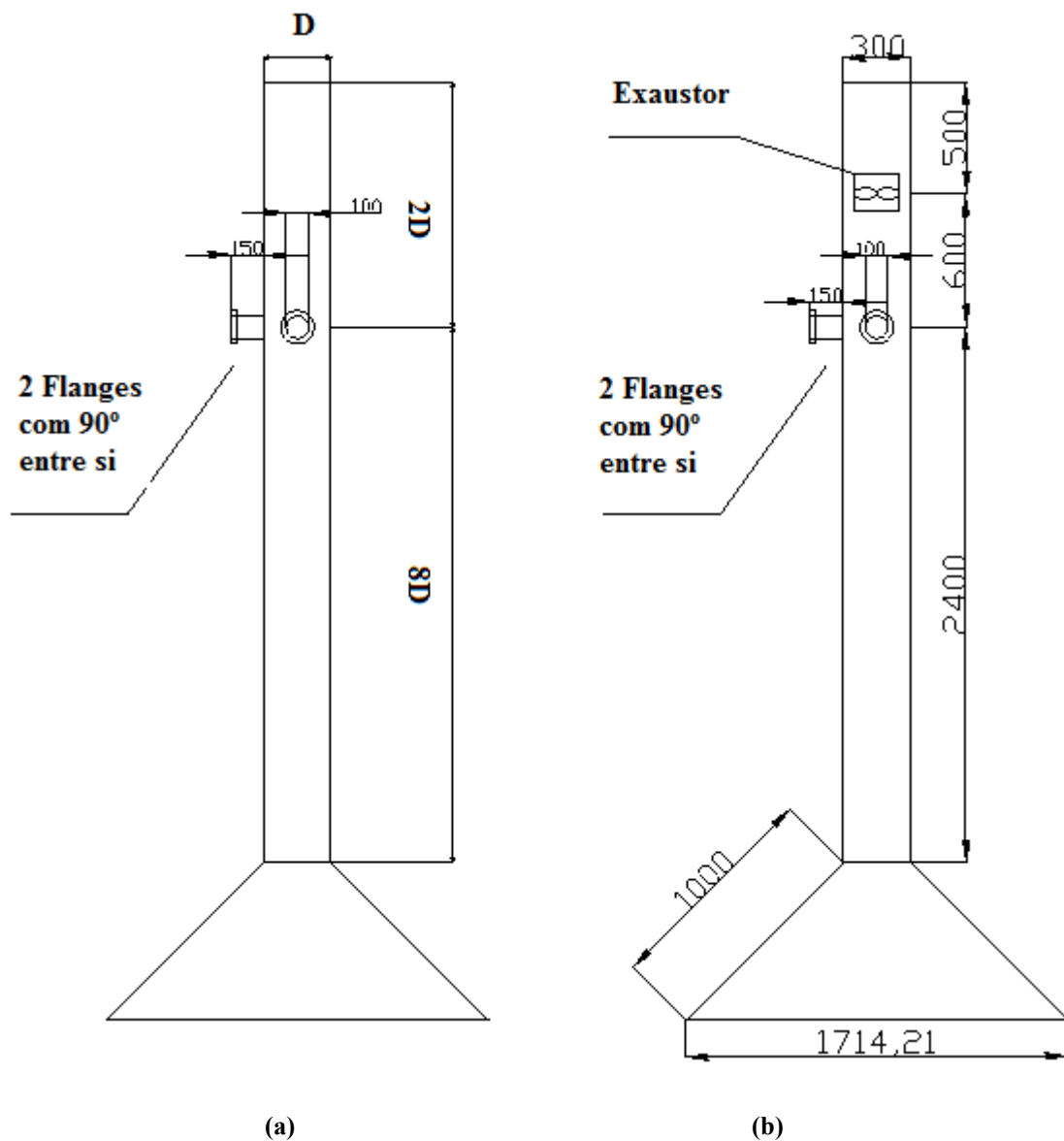


Figura 16- (a) Esquema das posições dos orifícios de amostragem em um duto, (b) dimensões do duto de amostragem (mm).

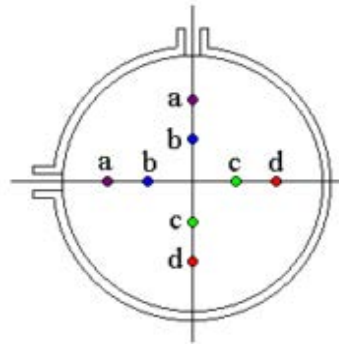


Figura 17- Número de pontos no interior de duto.

Tabela 4- Localização dos pontos de amostragem no interior do duto.

Pontos de Amostragem BS 3405(1983)	Distância da Parede	Distância Final (cm) $D_{i \text{ duto}} = 27\text{cm}$
a	0.065. D	1.76
b	0.250. D	6.75
Centro	Centro	13.50
c	0.750. D	20.25
d	0.935. D	25.25

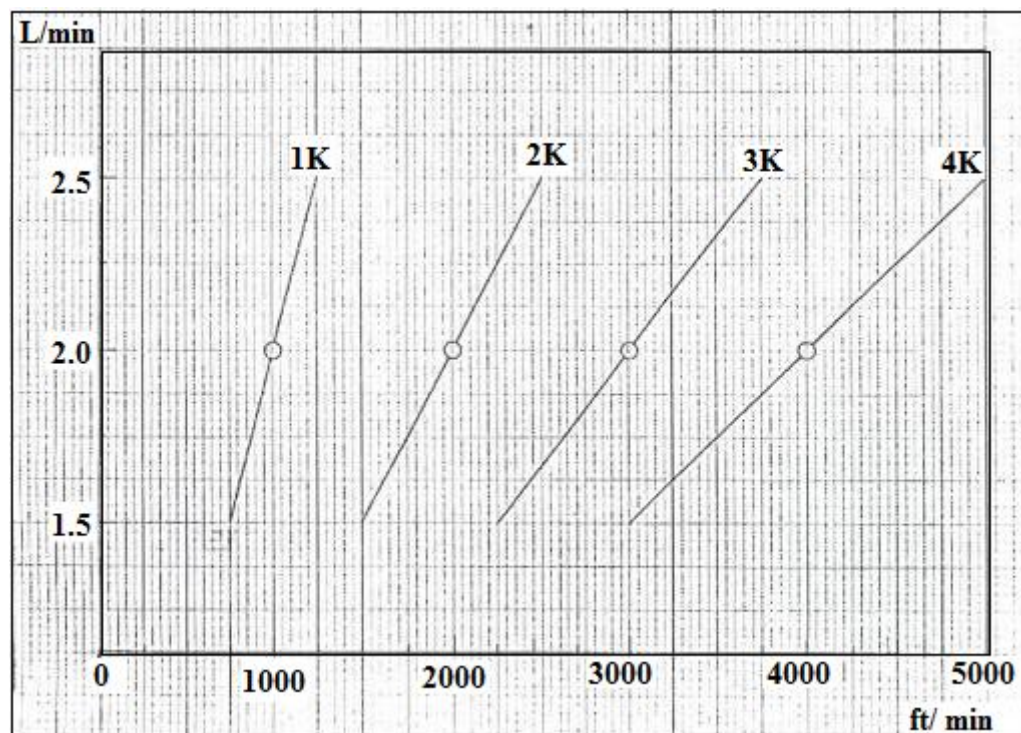


Figura 18- Boquilha para coleta isocinética com o *DataRAM*.

FONTE- Manual do *DataRam4*.

Neste trabalho, para todos os testes realizados, fixou-se velocidade do fluxo próxima a 4,2 m/s, para esta velocidade utilizou-se a boquilha 1K, que foi acoplada na sonda isocinética do *DR4*. Posteriormente fixou-se o valor de vazão de amostragem em 1,6 L/min, sendo este valor utilizado para programar e calibrar o *DR4*.

Definidos as variáveis de coleta isocinética procedeu-se a amostragem de material particulado conforme ilustrado na Figura 19.

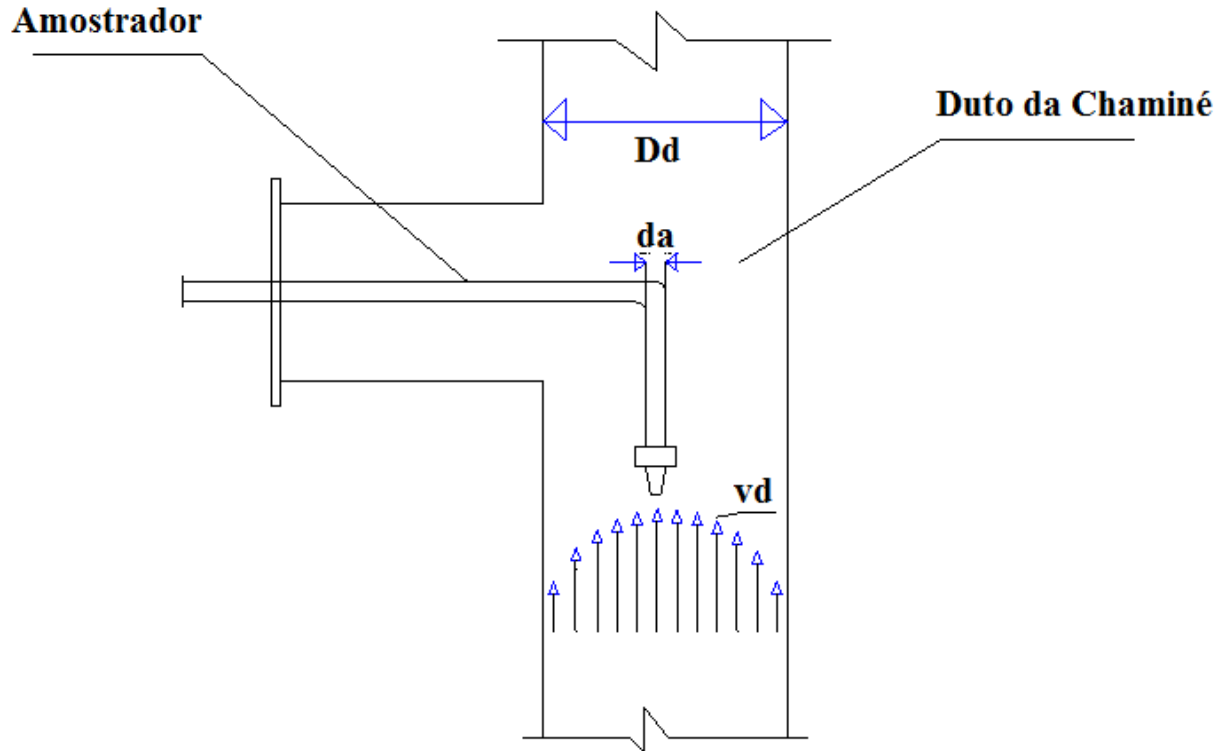


Figura 19- Esquema de amostragem de PM em ambiente confinado.

Nota-se pela Figura 19, que no ponto onde são coletadas as amostras, a relação entre as velocidades e as áreas, do duto e do equipamento, devem garantir uma vazão semelhante durante todo o ensaio, mantendo uma coleta isocinética.

Em nossos experimentos, foram coletadas amostras por um período de aproximadamente 10 minutos para cada fase, sendo 3 minutos para cada ponto de amostragem no interior do duto. Além disso, o *DataRam 4* foi programado para armazenar os dados a cada 10 segundos.

O Impactador Cascata de *Andersen*, também utilizado para amostragem de partículas, foi posicionado horizontalmente no final do duto da chaminé e operou numa vazão de 28,3 L/min. Em cada estágio do Impactador de Cascata foi depositado um papel filtro, cuja massa era conhecida. Após período de coleta de material particulado retiraram-se os filtros do equipamento e estes foram levados em estufa na temperatura de 50 ± 10 °C até massa constante, resfriados em dessecador e determinado a massa referente a cada estágio do Impactador.

3.6 Cálculos da combustão

Amostrados os gases e material particulado, gerados durante o processo de combustão, estes foram analisados quanto ao seu Fator de Emissão (FE) médio e instantâneo. Ao longo deste trabalho serão tratadas as possíveis relações entre o Fator de Emissão médio e a Eficiência de Combustão Modificada (ECM). Nestes cálculos, descontou-se a fase de ignição, com intuito de evitar influência do maçarico.

Assim, nesta seção foram definidos os conceitos de FE e ECM, bem como a forma em que foram calculadas.

3.6.1 Fator de emissão

De acordo com a RESOLUÇÃO CONAMA Nº. 436, de 22 de Dezembro de 2011, Art. 3º, fator de emissão é o valor representativo que relaciona a massa de um poluente específico lançado para a atmosfera com uma quantidade específica de material ou energia processado (a), consumido (a) ou produzido (a).

Para determinação do FE médio dos gases da combustão (CO_2 , CO e NO_x), subtraíram-se dos valores de concentração média os “backgrounds” antes da queima, bem como o valor da umidade contida no ar.

O cálculo do FE foi conforme proposto por Neto et al. (2011) (Equação 12).

$$FE_x (\text{g}_x / \text{kg}_{\text{comb}}) = \frac{V_{\text{Total-chaminé}}}{m_{\text{comb(base seca)}}} \cdot \frac{[]_{x\text{-gás}}}{V_{x(1 \text{ mol a } 1 \text{ atm e } 0^\circ\text{C})}} \cdot M_x \quad (12)$$

O volume total na chaminé ($V_{\text{Total-chaminé}}$) foi obtido pela integral da vazão no intervalo de tempo de cada experimento. Os valores utilizados para o cálculo do volume total obedeceram a normalização nas condições de 0°C e 1 atm . O medidor de vazão já incluía em seus cálculos essa normalização.

A massa de combustível consumida foi corrigida para base seca, ou seja, descontou-se a umidade da biomassa, uma vez que a água evapora durante a combustão e não participa do processo de combustão.

Em se tratando do FE médio de material particulado menor que 2,5 μm foi conforme a Equação 13.

$$FE_{PM_{2,5}} (g_{PM_{2,5}}/kg_{comb}) = \frac{V_{Total-chaminé} \cdot []_{PM_{2,5}}}{m_{comb(base\ seca)}} \quad (13)$$

Onde FE_x = Fator de emissão da espécie x (g da espécie x por kg de combustível seco queimado); $FE_{PM_{2,5}}$ = Fator de emissão de $PM_{2,5}$ (g da espécie $PM_{2,5}$ por kg de combustível seco queimado); $V_{Total-chaminé}$ = volume total do fluxo gasoso na chaminé durante a queima, em cada experimento (m^3); $[]_{x-gás}$ = concentração média da espécie x (ppm); $[]_{PM_{2,5}}$ = concentração média de material particulado ($\mu\text{g}/\text{m}^3$); M_x = massa molecular da espécie x (g/mol); $m_{comb(base\ seca)}$ = quantidade de combustível seco consumido (kg); e V_x = volume molar do gás nas CNTP = $0,0224 \text{ m}^3$.

Conforme citado na seção 3.6, além do FE médio foi calculado também o FE instantâneo, que é dependente da taxa de queima ($-\text{dm}/\text{dt}$). Para determinação do FE instantâneo, a taxa de queima foi inserida no denominador da Equação 12, substituindo o item $m_{comb(base\ seca)}$.

3.6.2 Eficiência da combustão modificada

Janhal et al. (2010) definem a eficiência de combustão (EC) da queima em geral, como a quantidade de carbono liberado sob a forma de dióxido de carbono dividida pela quantidade total de carbono liberado.

No que diz respeito a eficiência de combustão modificada, Ward e Hardy¹² (1991 apud Neto et al., 2009), a definem como a razão entre o carbono emitido como CO₂ e o carbono emitido como CO₂ e CO. Desta forma, na Equação 14, temos:

$$ECM = \frac{[]_{CO_2}}{[]_{CO_2} + []_{CO}} \quad (14)$$

Onde ECM= Eficiência de Combustão Modificada; []_{CO₂}= Concentração de dióxido de carbono; []_{CO}= Concentração de monóxido de carbono.

3.7 Análises estatísticas

Tanto para as análises químicas, quanto para valores de concentração dos poluentes emitidos durante a queima e variação diametral das partículas ao longo do tempo, utilizou-se da estatística descritiva para determinar parâmetros de tendência central (média) e de dispersão (desvio padrão).

Compararam-se ainda as médias das análises químicas, bem como do FE para as amostras de biomassas da Amazônia e de Araucária através da análise de variância (ANOVA-estatística F), $\alpha=5\%$.

Testou-se também a existência de correlação entre o FE de CO₂, CO, NO_x e PM_{2,5} com a ECM.

¹² Ward, D.E., Hardy, C.C. Smoke emissions from wildland fires. *Environment International*, v. 17, p. 117–134, 1991 apud NETO, T. G.S.; CARVALHO, J. A.; VERAS, C. A. G. et al. Biomass consumption and CO₂, CO and main hydrocarbon gas emissions in an Amazonian forest clearing fire. *Atmospheric Environment*, v. 43, n. 2, p. 438-446, jan 2009.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção foram descritos os resultados obtidos durante a (i) caracterização do material através da análise imediata, análise química da parede celular e poder calorífico, (ii) amostragem dos compostos gasosos e (iii) $PM_{2,5}$ emitidos durante a queima de biomassa da Amazônia (seção 4.1) e biomassa de Araucária (seção 4.2).

Discutiram-se os valores médios e desvios encontrados para todos os experimentos. Estes foram comparados com a literatura para experimentos de queima de espécies de madeira de folhosa e conífera, respectivamente para as biomassas da Amazônia e de Araucária.

4.1 Biomassa da Amazônia

Como a biomassa da Amazônia é representante da madeira de folhosa, os resultados médios obtidos durante os experimentos de caracterização química e de queima desta biomassa foram comparados com valores da literatura para espécies de folhosas tropicais.

4.1.1 Experimento de caracterização química

A biomassa da Amazônia apresentou teor de umidade de $12,47 \pm 0,12$ %. Os resultados encontrados para caracterização química imediata, química da parede celular e energética (poder calorífico superior- PCS), podem ser visualizados na Tabela 5. Nesta tabela, são dispostos também dados da literatura, a efeito de comparação.

O PCS obtido neste trabalho ($16,59 \pm 0,04$ MJ/kg) foi inferior aos valores obtidos na literatura (Tabela 5), para madeiras tropicais.

Telmo e Lousada (2011), ao caracterizarem *pellets* de cinco espécies de madeira tropical, obtiveram PCS médio de $19,99 \pm 0,77$ MJ/kg, superiores aos encontrados neste trabalho.

Segundo Telmo e Lousada (2011), madeiras de folhosas tropicais têm um PCS variando de 19,05 a 20,81 MJ/kg.

Ao compararem madeira de folhosas tropicais e não tropicais, Telmo e Lousada (2011), concluíram que as espécies tropicais têm valores mais elevados de PCS, lignina e extrativos. Notaram ainda que essas diferenças foram estatisticamente significativas em valores mais

altos de PCS e teor de lignina. O que possivelmente explica o PCS relativamente baixo obtido neste trabalho, em comparação ao obtido por Telmo e Lousada (2011), como sendo decorrente do menor teor de lignina.

Tabela 5- Teores de umidade (T.U), material volátil (M.V), cinzas (T.C), carbono fixo (C.F), holocelulose (T.H), lignina (T.L) e extrativos (T.E), além de poder calorífico superior (P.C.S) obtidos na literatura e neste trabalho- Biomassa da Amazônia.

T.U	M.V	T.C	C.F	T.H	T.L	T.E	P.C.S	Referência	Material
*	75,91 ± 0,61	3,16 ± 0,22	20,93 ± 0,70	66,70 ± 1,02	23,32 ± 0,68	9,98 ± 0,49	16,59 ± 0,04	Este trabalho	Biomassa da Amazônia
*	—	—	—	48,60- 61,30	37,10 ± 3,67	9,22 ± 3,99	19,99 ± 0,77	Telmo et al. (2011)	Espécies tropicais
*	—	0,80 ± 0,30	—	59,50 ± 1,10	24,50 ± 1,00	14,20 ± 2,80	—	Sousa et al. (2009)	<i>Quercus faginea</i>
*	77,45	4,05	18,50	49,50	26,98	—	19,20	Miranda et al. (2009)	<i>Quercus pyrenaica</i>

* análises considerando o combustível na base seca.

Os teores de holocelulose ($66,70 \pm 1,02$ %) e lignina ($23,32 \pm 0,68$ %), encontrados neste trabalho variaram próximos aos valores encontrados por Sousa et al. (2009), $59,50 \pm 1,10$ % e $24,50 \pm 1,00$ %, respectivamente, durante análise química de dez árvores da madeira de espécie *Quercus faginea*, a 1,30 metros de altura em relação a base. Quanto ao teor de extrativos ($9,98 \pm 0,49$ %) foi inferior ao encontrado por estes autores ($14,20 \pm 2,80$ %).

Ao analisarem os teores de extrativos, lignina e polissacarídeos, no sentido cerne/alburno, Sousa et al. (2009) observaram diferença estatisticamente significativa do teor de extrativos em relação a posição transversal do tronco de uma mesma árvore. Assim, se em uma mesma árvore ocorre variação do teor de extrativos ao longo da seção transversal do tronco, é de fácil compreensão a variação deste componente obtida no presente trabalho, uma vez que para as análises químicas utilizaram-se galhos de pequenas dimensões e de diversas espécies da Amazônia (biomassa mista).

Da mesma forma, Miranda et al. (2009), ao caracterizarem quimicamente galhos da espécie *Quercus pyrenaica*, observaram que o teor de holocelulose aumenta com o diâmetro do galho. Em contraste, a quantidade de lignina diminui com um tamanho de ramo crescente.

Quanto a análise química imediata, que trata da caracterização do material em relação aos teores de carbono fixo, cinzas e material volátil, foi comparada aos resultados obtidos por Miranda et al. (2009).

Observa-se que neste trabalho foram obtidos maior teor de carbono fixo ($20,93 \pm 0,70$ %) e menor teor de cinzas ($3,16 \pm 0,22$ %), o que resultaria em maior poder calorífico, que o

obtido por Miranda et al. (2009). No entanto, como o teor de material volátil ($75,91 \pm 0,61$ %) foi inferior ao apresentado por estes autores, que foi de 77,45 %, um PCS mais elevado, de 19,20 MJ/kg, foi obtido nos estudos de Miranda et al. (2009).

Miranda et al. (2009) descreveram que teores mais elevados de materiais voláteis conferem maior facilidade para gerar a ignição e uma maior facilidade no processo de queima destes combustíveis.

4.1.2 Experimento de queima em laboratório

Durante os experimentos de queima foram anotadas as fases de chama e incandescência, que caracterizaram o processo de combustão da biomassa da Amazônia. Além das concentrações médias, em cada fase de queima, e o estudo da distribuição destas concentrações ao longo do tempo. Os resultados foram apresentados relacionando também ao FE médio para cada experimento. Discutiu-se ainda o comportamento da ECM, temperatura e massa ao longo do tempo.

Valores de FE instantâneo em função do tempo, também foram discutidos e apresentados graficamente. Cada ponto nos gráficos de FE instantâneo é uma média de sessenta pontos anteriores. A representação gráfica instantânea do fator de emissão foi em base úmida, já que não tinham-se os valores do teor de umidade em cada instante.

Em se tratando dos gráficos referentes às variáveis amostradas para material particulado (concentração e diâmetro), foram plotados a partir da fase de chama, devido a influência do maçarico na geração de partículas durante a fase de ignição.

4.1.2.1 Amostragem de gases

Consumiu-se em média $81,54 \pm 4,31$ % de toda biomassa durante os cinco experimentos de queima, cuja duração foi em média de $27,40 \pm 2,88$ minutos, conforme a Tabela 6.

O primeiro experimento, de queima da biomassa da Amazônia, foi o que apresentou menor consumo de biomassa (74,27 %) e menor duração (27 minutos). Neste experimento a combustão iniciou com 1,38 kg de biomassa seca. As máximas temperaturas ocorreram após os três minutos iniciais, onde foi observada a fase de chama. No decorrer do processo de

combustão a temperatura do gás foi reduzindo, até extinção completa da chama (quatorze minutos de duração), caracterizando a fase de incandescência.

Tabela 6- Valores de massa inicial em base seca (m_i - kg), consumo de biomassa (%), duração (minutos), inícios das fases de chama e incandescência (minutos) e ECM (%) para os experimentos de queima da biomassa da Amazônia.

Exp.	m_i (kg-B.S)	Consumo (%)	Duração (min.)	Início (min.)		ECM (%)
				Chama	Incand.	
1	1,38	74,27	27	3	17	94,85
2	1,45	81,41	28	4	14	93,86
3	1,41	83,94	23	2	9	94,62
4	1,53	85,31	28	3	12	92,16
5	1,49	82,79	31	5	18	95,26
Méd.:	1,45	81,54	27,40	3,40	14,00	94,15
Desv.:	0,06	4,31	2,88	1,14	3,67	1,22

Exp.= número do experimento; Méd.=valor médio; Desv.=desvio padrão;

Incand.=fase de incandescência; ECM=Eficiência da Combustão Modificada.

Em se tratando da eficiência de combustão modificada (ECM) média, foi de $94,15 \pm 1,22$ %, o que mostra a predominância da fase de chama, em todos os experimentos realizados para a biomassa da Amazônia. O experimento 1 foi o que apresentou a segunda maior ECM (94,85 %), estando abaixo apenas do quinto experimento, cuja ECM foi de 95,26 %.

Na Figura 20 (a) tem-se o comportamento da ECM para os cinco experimentos de queima da biomassa da Amazônia. De maneira geral o comportamento da ECM em função do tempo foi similar em todos os experimentos de queima, exceto no quarto experimento. Neste experimento percebe-se pico de ECM logo no início da queima e uma drástica redução desta ao longo da combustão. Percebe-se ainda que, no final de alguns experimentos a ECM tendeu a um leve aumento, o que é um indicativo da existência de focos de chama no material queimado.

Para a taxa de queima de material, os picos ocorreram durante a fase de chama (Figura 20 (b)), devido à queima predominante de compostos voláteis. Novamente, mas agora para a taxa de queima, percebemos que o experimento quatro apresenta pico no início da queima e redução abrupta ao longo do tempo, o que o diferencia dos demais experimentos.

As curvas das taxas de queima foram demarcadas por elevadas oscilações durante a fase de incandescência da combustão. Isto se deve a amostras com massa final muito pequena nesta fase, o que ocasionou flutuações nas medidas da balança.

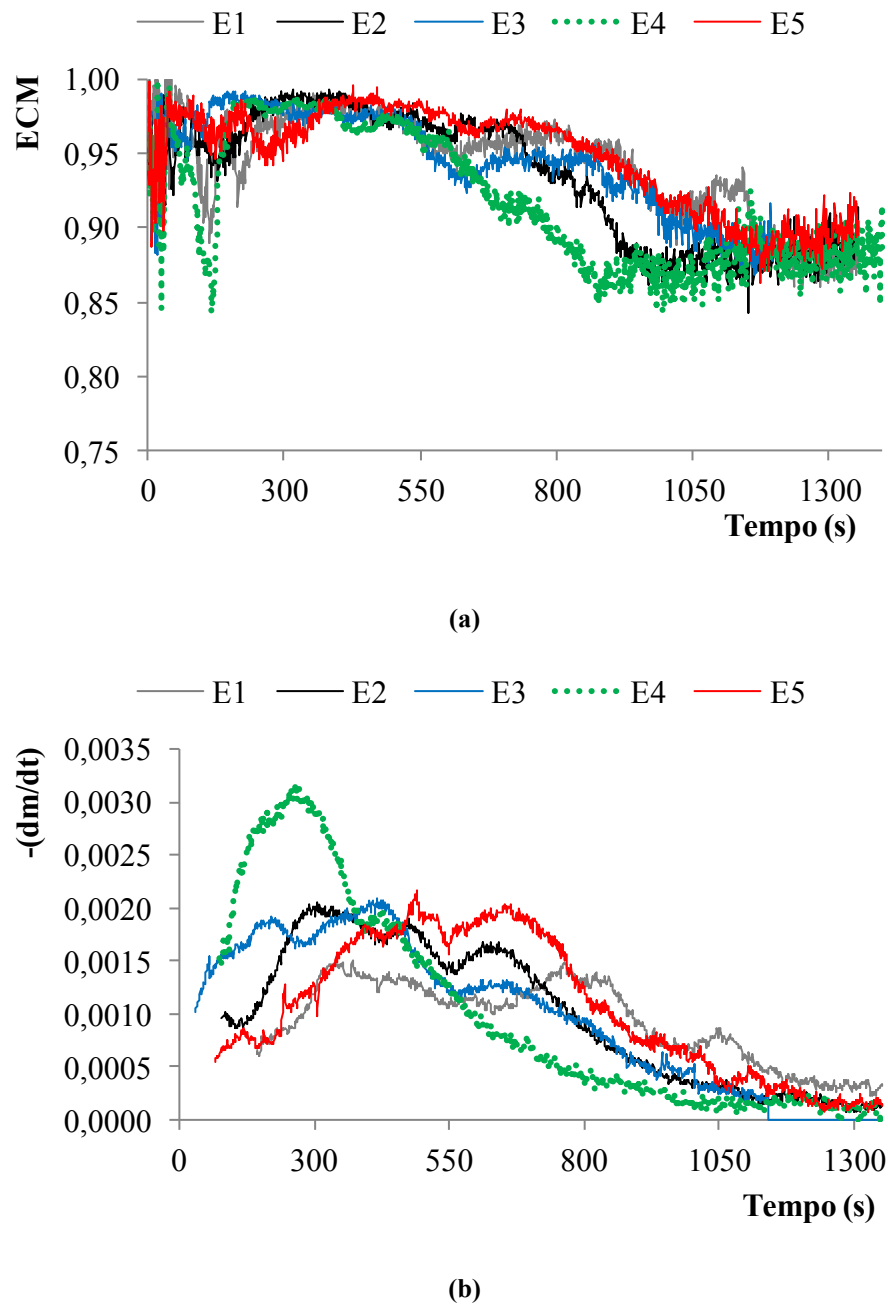


Figura 20- (a) Eficiência de combustão modificada e (b) taxa de queima instantânea em função do tempo- Todos os Experimentos da Biomassa da Amazônia.

As Figuras 21, 22, 23, 24 e 25 representam o comportamento normalizado da temperatura, massa e concentrações de CO_2 , CO e NO_x ao longo do tempo, para os experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 da biomassa da Amazônia, respectivamente.

No que diz respeito aos gases gerados durante as fases de combustão, uma quantidade maior de compostos tais como CO_2 e NO_x foram gerados na fase de chama. Já na fase de incandescência, predominaram as emissões de CO , ou seja, composto proveniente da combustão incompleta, isto para todos os experimentos de queima.

De acordo com Adreae e Merlet (2001), a emissão de NO_x (NO , NO_2 e N_2O) é predominante durante a fase de chama, já durante a fase de incandescência o nitrogênio é emitido como NH_3 .

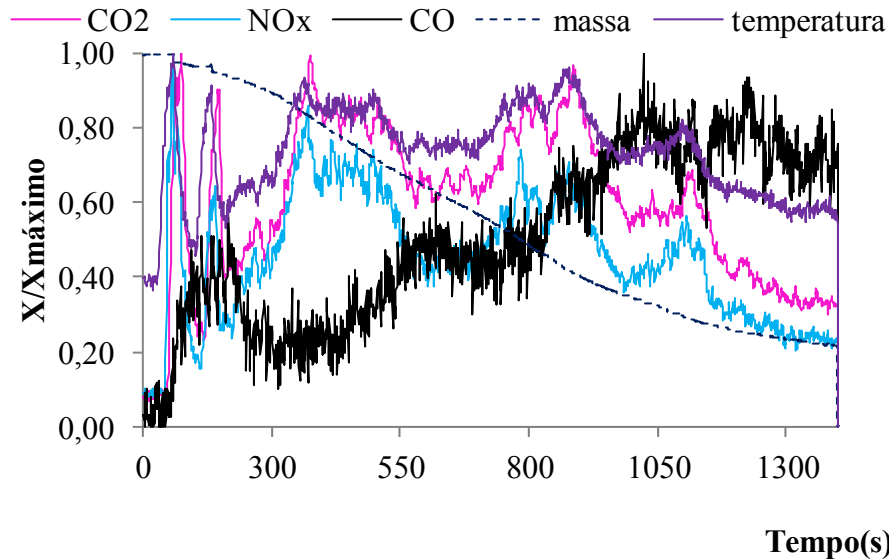


Figura 21- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO_2 , CO e NO_x com o tempo, para o Experimento 1 da Biomassa da Amazônia.

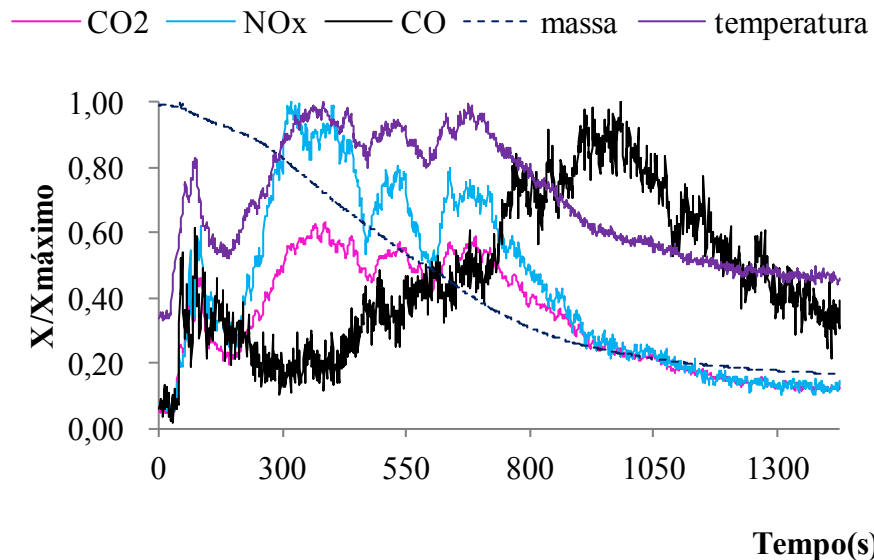


Figura 22- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO_2 , CO e NO_x com o tempo, para o Experimento 2 da Biomassa da Amazônia.

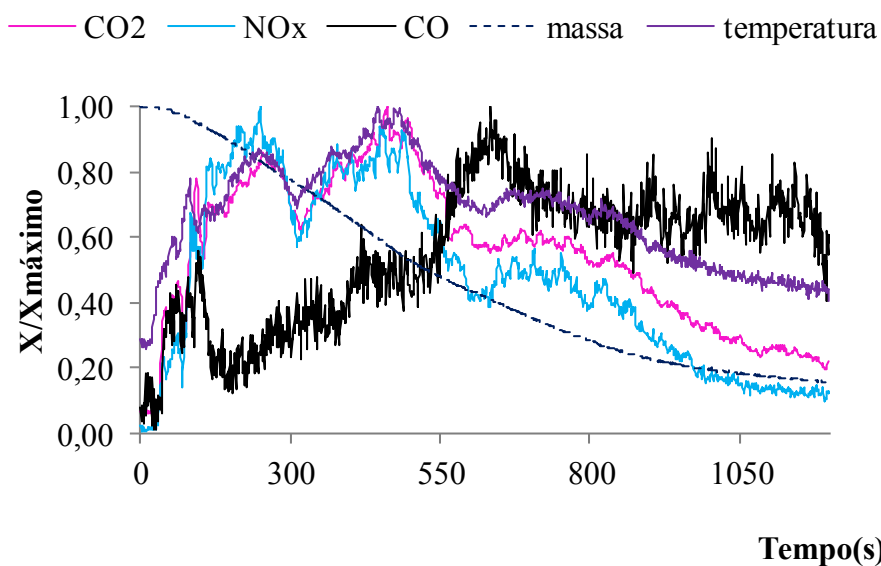


Figura 23- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO₂, CO e NO_x com o tempo, para o Experimento 3 da Biomassa da Amazônia.

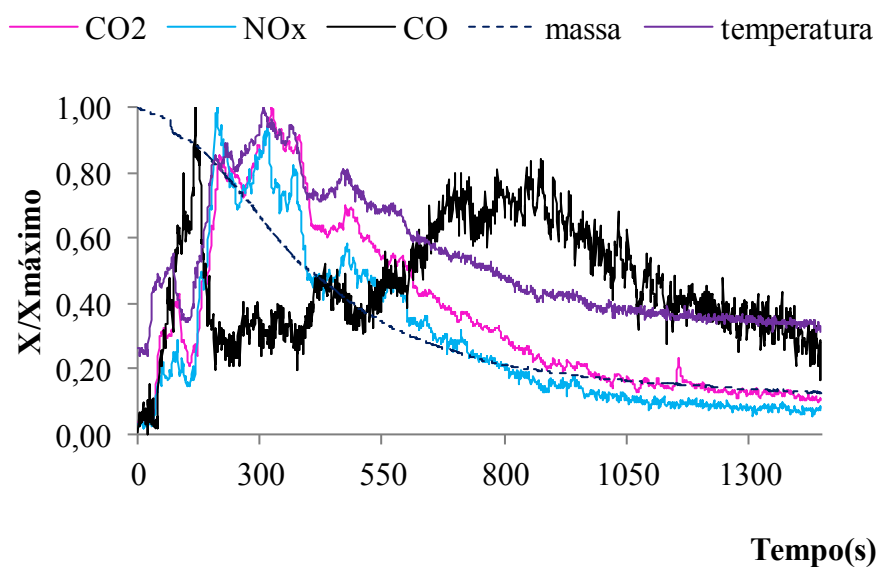


Figura 24- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO₂, CO e NO_x com o tempo, para o Experimento 4 da Biomassa da Amazônia.

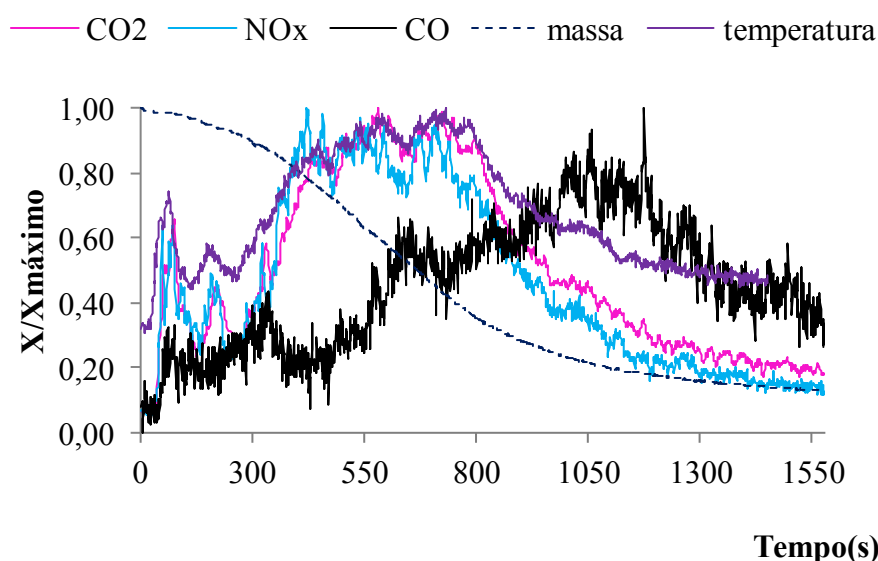


Figura 25- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO₂, CO e NO_x com o tempo, para o Experimento 5 da Biomassa da Amazônia.

Ainda nas Figuras de 21 a 25 é de fácil percepção o limite entre as fases de chama e incandescência da combustão. Se observarmos as linhas normalizadas das concentrações de CO₂ e NO_x (linhas em rosa e azul, respectivamente) e de temperatura (linha em roxo), veremos que apresentam pico durante a fase de chama e reduzem durante a fase de incandescência. A linha em preto, que representa a concentração normalizada de CO, é mínima durante a fase de chama e aumenta na última fase, a de incandescência. Assim, em torno do ponto em que as linhas de CO₂, NO_x e temperatura interceptam-se com a linha de CO, tem-se os limites entre as fases de chama e incandescência. Sendo a fase de chama localizada a esquerda deste ponto e a fase de incandescência à direita.

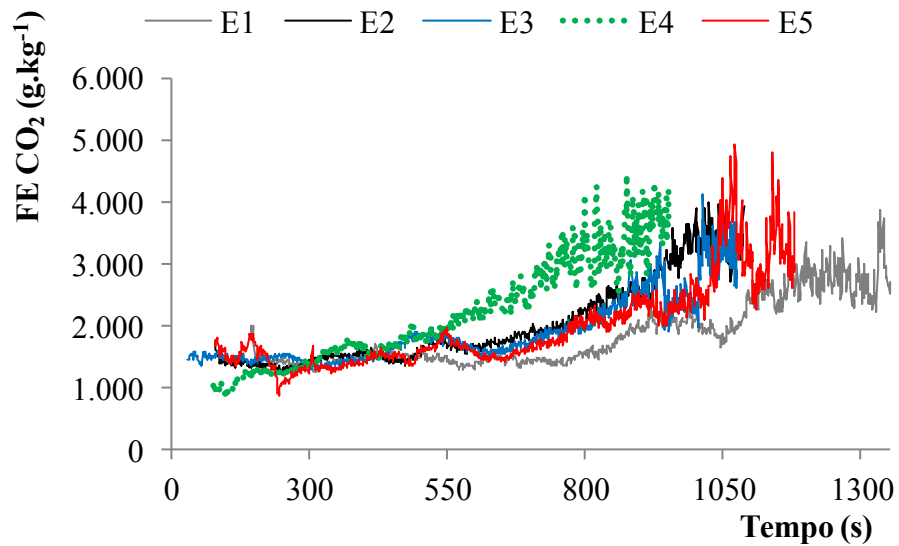
Para o experimento 1, nota-se na Figura 20 (a) que próximo a 900 s houve redução da ECM. Neste mesmo instante foi observado redução das concentrações de CO₂, NO_x e pico na emissão de CO (Figura 21). Observa-se ainda que nas máximas taxas de queima (Figura 20(b)) foram obtidos os máximos pontos de ECM (Figura 20 (a)). O mesmo foi observado para os demais experimentos.

Foi visto similaridade entre o comportamento da distribuição de temperatura (Figuras 21, 22, 23, 24 e 25) e o da taxa de queima de material (Figura 20(b)), indicando que as altas taxas de queima estão associadas a temperaturas elevadas.

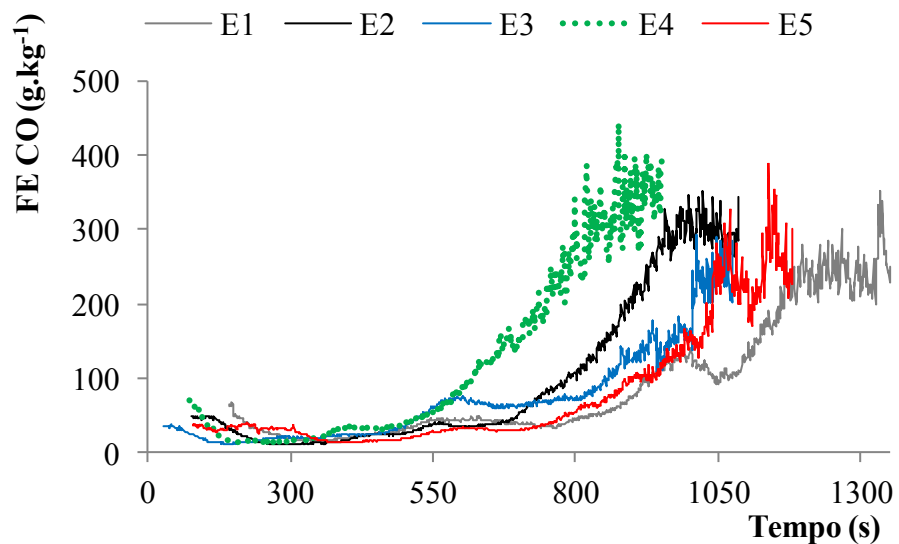
Nas discussões de Neto et al. (2011) também foi constatado que as maiores taxas de queima estão associadas a maiores temperaturas do gás e a maiores concentrações de CO₂. Amorim et al. (2013), ao estudarem a madeira de *Eulyptus citriodora*, relataram que a

variação da massa é maior durante a fase de chama, assim como pode ser observado nas Figuras de 21 a 25, para os experimentos realizados neste trabalho.

O fator de emissão instantâneo de CO_2 e CO com o tempo, para os cinco experimentos de queima, é apresentado na Figura 26 (a) e (b), respectivamente.



(a)



(b)

Figura 26- Fatores de emissão de (a) CO_2 e (b) CO em função do tempo- Todos os Experimentos da Biomassa da Amazônia.

No último estágio de queima, caracterizado pela fase de incandescência, ocorreram elevadas variações do FE instantâneo em decorrência das oscilações da balança.

Durante a determinação do fator de emissão instantâneo nos deparamos com questões relacionadas com a taxa de queima ($-dm/dt$), uma vez que a confiança nos valores da taxa de queima, depende da precisão do equipamento utilizado para medir variações mássicas.

O equipamento utilizado durante os experimentos para medição da variação da massa ao longo do tempo foi uma balança semianalítica, com precisão de 0,001 kg, já descrita na metodologia.

Sabendo que um sistema de medição é desenhado para operar dentro de uma ou mais faixas de utilização, seus limites devem ser muito bem caracterizados para que seja possível seleção adequada para uma dada aplicação (limites máximos e mínimos). Por exemplo, se os limites máximos forem ultrapassados, a integridade do sistema de medição pode ser comprometida, provocando avarias no equipamento. Mas o contrário pode também ocorrer, ou seja, ao se trabalhar com materiais cujas massas variem abaixo dos limites do indicador do equipamento. Neste caso haverá comprometimento dos valores medidos.

Em se tratando dos experimentos de queima, a massa de material (mensurando) submetida a queima estava em torno de 2,000 kg. A medida que o material era queimado a massa era captada e transmitida por um sistema de aquisição de dados digital, de modo que a massa do material decrescia continuamente.

Na Figura 27, temos esquematicamente a representação da variação da massa apresentada na balança. Consideremos o eixo horizontal como o valor medido e o eixo vertical como o valor de decremento mostrado no indicador da balança.

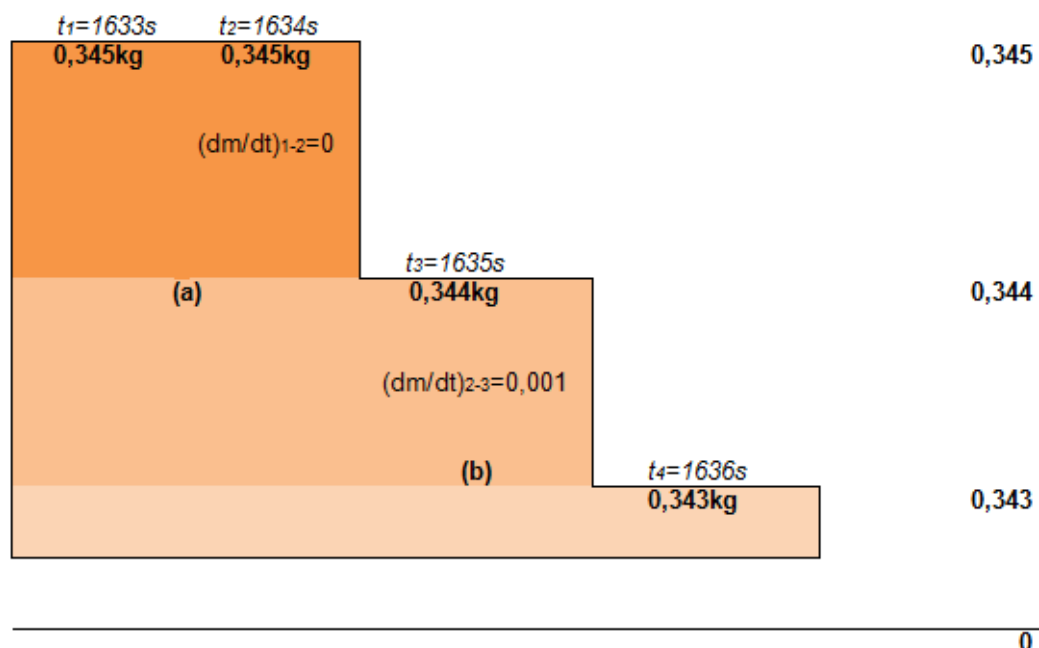


Figura 27- Esquema da variação mássica na balança utilizada durante experimentos de queima.

Podem ocorrer duas situações que induzem a erros no fator de emissão instantâneo relacionados a precisão da balança. A primeira situação é a ocorrência de variação da massa sem que haja variação no indicador da balança, resultando – $(dm/dt) = 0$ e $FE = 0$ (Figura 27(a)). A segunda situação é a ocorrência de variação mássica (indicador da balança), porém esta variação é na ordem de milésimos de quilos (1g), resultando no FE instantâneo pouco confiável (Figura 27(b)).

Desta forma, a resolução (menor diferença que pode ser percebida no equipamento de medição- 0,001kg) de um equipamento pode ser fonte de incerteza. No caso da balança utilizada nos experimentos de queima realizados neste trabalho, o algarismo 1, é o algarismo duvidoso.

Possivelmente, a balança utilizada durante a medição da massa instantânea, não seja coerente com o “tamanho” da grandeza observada (pequena), durante a fase de incandescência. Seria mais interessante trabalhar com um instrumento de medida que oferecesse maior precisão (algarismos significativos).

Independentemente das discussões a cerca da balança, resultados foram obtidos a respeito do FE instantâneo na fase de incandescência, tanto para CO_2 quanto para CO .

Assim, na Figura 26 é visto que os fatores de emissão tanto de CO quanto de CO_2 são baixos na fase de chama e tendem a aumentar atingindo um ponto de máximo durante a fase de incandescência.

De acordo com Neto et al. (2011), o fator de emissão de CO_2 é muito menor na fase de chama, em comparação com o estágio incandescência, devido a queima predominante de voláteis nesta fase.

É comum esperar valor máximo de FE de CO_2 durante a fase de chama, já que nesta fase são emitidas as maiores concentrações deste composto, como foi observado nas Figuras de 21 a 25. No entanto, não é o que ocorre.

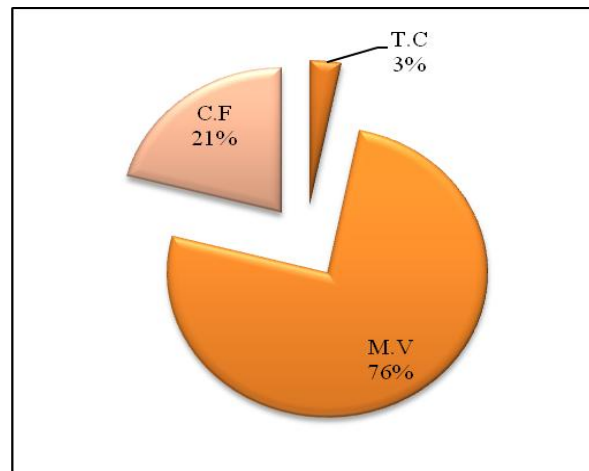
O comportamento ilustrado na Figura 26 (a), para o FE de CO_2 , pode ser explicado a partir de cálculos utilizando a estequiometria da combustão, a composição elementar (teores de C, H e O) e a análise imediata (teores de carbono fixo e material volátil) do combustível.

Para o FE de CO_2 durante a queima da biomassa da Amazônia, adotaram-se para composição elementar da biomassa, valores obtidos por Neto et al. (2011), para a madeira de *Quina sp* (Tabela 7). Os valores da análise imediata foram os obtidos durante análise química neste trabalho, como ilustrado na Figura 28.

Tabela 7- Composição elementar da madeira de *Quina sp.*

Componente	%	Massa (g)
C	48	48
H	6	6
O	46	46
TOTAL:	100	100

Fonte- Neto et al. (2011).

**Figura 28-** Teores de Carbono Fixo (C.F), Material Volátil (M.V) e Cinzas (T.C) para biomassa da Amazônia.

Para queima de 100 g de combustível livre de cinzas e desprezando-se a formação de CO, tem-se:

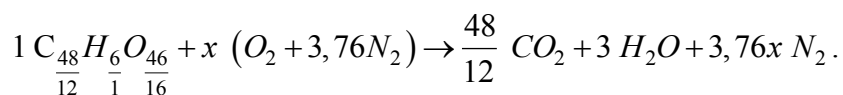
$$CF = \frac{21}{21+76} = 21,65\% ,$$

$$MV = \frac{76}{21+76} = 78,35\% .$$

A partir das considerações feitas, foram obtidos o fator de emissão de CO₂ estequiométrico: médio, na fase de chama e na fase de incandescência.

(a) Fator de Emissão de CO₂ médio:

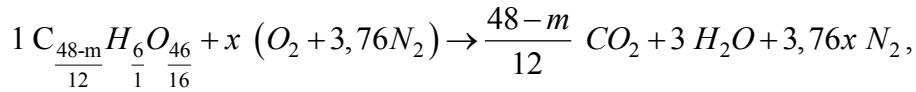
Sabendo que o fator de emissão de CO₂ médio é decorrente da queima de toda massa de carbono contida no combustível, tem-se:



O balanço de oxigênio fornece:

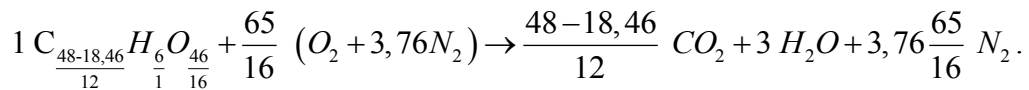
$$\frac{46}{16} + 2x = \frac{48}{12} \cdot 2 + 3 \Rightarrow x = \frac{65}{16} .$$

Assim:



Onde m corresponde a massa de resíduo (g) e pode ser, no máximo, igual a 21,65 g, correspondente ao teor de carbono fixo da biomassa.

Como o consumo médio de material foi de 81,54 %, temos um resíduo de 18,46 g de material não queimado (m) de uma massa inicial de 100 g, implicando em:



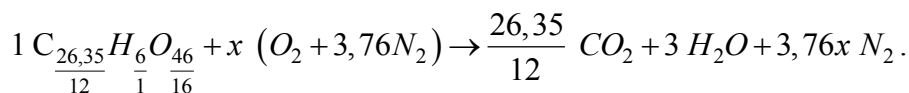
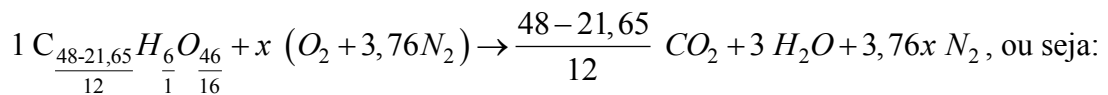
Considerando que o resíduo seja constituído exclusivamente por carbono fixo, o FE médio de CO₂ será de:

$$\text{FE}_{\text{CO}_2, \text{med}} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{comb queimado}}} = \frac{\frac{48-18,46}{12} \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{100 \text{ g} - 18,46 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 1.328,35 \frac{\text{g}_{\text{CO}_2}}{\text{kg}_{\text{comb queimado}}}$$

Caso a queima tivesse sido completa, o FE de CO₂ seria de 1.760 g/kg.

(b) Fator de Emissão de CO₂ na fase de chama:

O fator de emissão de CO₂ na fase de chama é decorrente da queima predominante da massa de carbono volátil contida no combustível. Considerando que, em 100 g de combustível seco e livre de cinzas, tem-se 21,65 g de carbono fixo, a reação de combustão estequiométrica dos voláteis fica:

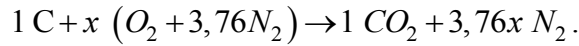


Em 100 g de combustível seco e livre de cinzas, 78,35 g de material volátil queimaram na fase de chama. Assim, obtém-se:

$$\text{FE}_{\text{CO}_2, \text{chama}} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{comb queimado}}} = \frac{\frac{26,35}{12} \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{78,35 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 1.233 \frac{\text{g}_{\text{CO}_2}}{\text{kg}_{\text{comb queimado}}}.$$

(c) Fator de Emissão de CO₂ na fase de incandescência:

Como o fator de emissão de CO₂ na fase de incandescência é devido a queima predominante da massa de carbono fixo contida no combustível, tem-se:



Desta forma o fator de emissão de CO₂ na fase de incandescência será dado por:

$$\text{FE}_{\text{CO}_2, \text{incand}} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{comb queimado}}} = \frac{1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{12 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 3.667 \frac{\text{g}_{\text{CO}_2}}{\text{kg}_{\text{comb queimado}}}.$$

Portanto, pela estequiometria de combustão os fatores de emissão de CO₂ médio, na fase de chama e na fase de incandescência, para biomassa da Amazônia, foram de 1.328, 1.233 e 3.667 g/kg, respectivamente.

Sabendo que durante a fase de chama ocorre queima predominante de material volátil, e que das 78,35 g de material volátil queimado apenas 26,35 g é de carbono volátil e o restante (52 g) corresponde a outros compostos, torna-se evidente o menor FE de CO₂ na fase de chama (1.233 g/kg), se comparado ao FE na fase de incandescência (3.667 g/kg), o que explica o comportamento observado na Figura 26 (a).

Contabilizando-se o FE de CO₂ médio calculado para todos os experimentos de queima, chegou-se ao valor de 1.581 g/kg (Tabela 8), que foi superior ao valor médio calculado pela estequiometria (1.328 g/kg). Já o fator de emissão de CO₂ na fase de chama (Figura 26 (a)) estava entre 1.500 e 2.000 g/kg, também superior ao calculado estequiometricamente (1.233 g/kg). Durante a fase de incandescência os valores do FE de CO₂ encontrados experimentalmente e calculados por estequiometria aproximaram-se de 3.500 g/kg.

Na Figura 26 (b), percebeu-se que o fator de emissão de CO é sempre menos que uma ordem de grandeza inferior ao FE de CO₂, o mesmo foi relatado por Neto et al. (2011), durante os experimentos de queima da biomassa da Amazônia em laboratório.

Valores de concentração média durante as fases de combustão e de fator de emissão são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8- Concentrações médias (ppm) para as fases de chama e incandescência e fatores de emissão médios (g/kg) de CO₂, CO e NO_x emitidos em experimentos de queima de biomassa da Amazônia.

Exp.	Concentração média (ppm)						Fator de Emissão (g/kg)		
	Chama			Incandescência					
	CO ₂	CO	NO _x	CO ₂	CO	NO _x	CO ₂	CO	NO _x
1	3.401	126	7,79	2.239	237	4,91	1.547	51,93	3,01
2	5.086	122	12,05	2.298	243	4,15	1.588	49,76	3,08
3	5.428	122	12,77	2.950	219	5,14	1.590	43,39	2,89
4	6.518	167	13,88	1.976	233	3,32	1.561	57,40	2,62
5	4.953	141	11,05	2.027	201	3,67	1.621	40,56	3,02
Méd.:	5.077	136	11,51	2.298	227	4,24	1.581	48,61	2,92
Desv.:	1.121	19	2,32	389	17	0,78	29	6,74	0,18

Exp.= número do experimento; Méd.= valor médio; Desv.= desvio padrão.

Para o primeiro experimento, as concentrações médias de CO₂, CO e NO_x na fase de chama, foram 3.401 ppm, 126 ppm e 7,79 ppm, respectivamente. Durante a fase de incandescência foram 2.239 ppm, 237 ppm e 4,91 ppm. Pelos números podemos confirmar o que foi discutido a respeito das fases da combustão. Ou seja, durante a fase de chama ocorrem as máximas concentrações de CO₂ e NO_x e as mínimas de CO. Já na fase de incandescência há um aumento na concentração de CO e redução de CO₂ e NO_x.

Em se tratando do fator de emissão médio em cada experimento, no quarto experimento de queima da biomassa da Amazônia foi obtido o maior FE de CO (57,40 g/kg). Neste mesmo experimento ocorreu o segundo menor FE de CO₂, o que nos remete a uma combustão não tão eficiente, se comparado aos demais experimentos.

Na Tabela 9 são fornecidos os fatores de emissão médios de CO₂, CO e NO_x, encontrados nos cinco experimentos de queima da biomassa da Amazônia, e valores da literatura relacionados a queima de florestas nativas tropicais, permitindo a comparação entre os resultados.

Os fatores de emissão médios e seus respectivos desvios, em gramas de gás por quilo de biomassa seca queimada, foram de 1.581±29 para o CO₂, de 48,61±64 para o CO e de 2,92±0,18 para o NO_x. Foram muito próximos aos valores obtidos, em experimentos laboratoriais, por Neto et al. (2011), que foram de 1.565±128 g/kg, 50,30±17,10 g/kg e 2,74±0,75 g/kg, respectivamente.

No que se refere ao FE de CO, Neto et al. (2011), dizem que podem variar por diversas razões, incluindo teor de umidade do combustível, eficiência da combustão, e composição da biomassa.

Dentre os experimentos incluídos neste trabalho, o experimento de queima em laboratório de biomassa florestal apresentado por Burling et al. (2010), foi o que resultou na mais elevada emissão de CO₂ (1.786 g/kg). Quanto à emissão de CO, foram observadas

emissões mais elevadas em queima aberta do que em laboratório. Neto et. al (2009), por exemplo, obtiveram FE de CO de 111,30 g/kg e Yokelson et al. (2011) de 87,13 g/kg.

Tabela 9- Fatores de Emissão (g/ kg) de CO₂, CO e NO_x médios emitidos em experimentos de queima de biomassa da Amazônia e de Folhosas.

CO ₂	CO	NO _x	Medição	Referência	Material
1.581,00 ± 28,88	48,61 ± 6,74	2,92 ± 0,18	Laboratório, Médio	Este trabalho	Biomassa da Amaz.
1.565,00 ± 128,00	50,30 ± 17,10	2,74 ± 0,75	Laboratório, Médio	Neto et al. (2011)	Biomassa da Amaz.
1.599,00 ± 14,80	111,30	—	Campo, Médio	Neto et al. (2009)	Biomassa da Amaz.
1.657,00 ± 39,00	87,13 ± 18,20	4,63 ± 1,93	Campo, Médio	Yokelson et al. (2011)	Floresta Tropical
1.786,00 ± 6,00	40,06 ± 4,30	3,16 ± 0,22	Laboratório, Médio	Burling et al. (2010)	Madeira de Carvalho

4.1.2.2 Amostragem de PM_{2,5}

A amostragem de material particulado utilizando o *DataRam* gerou resultados a cerca do fator de emissão, concentração e diâmetro de partículas menores que 2,5 µm.

O fator de emissão médio de PM_{2,5} (3,56±1,31 g/kg) foi próximo aquele obtido por Neto et al. (2009) que foi de 4,80 g/kg, durante queimada em campo, e ao obtido por Yokelson et al. (2011), em queimadas de floresta tropical, que foi de 4,50 g/kg.

Para emissão de PM_{2,5}, nos experimentos de Neto et al.(2009) foi observado que com o aumento da emissão de CO diminui a emissão de PM_{2,5}. Atribuíram esta ocorrência ao processo de queima da madeira, que por ser um processo muito intenso, ocasiona maior conversão de partículas em gases (CO₂ e CO). Daí a maior emissão de CO e a menor emissão de PM_{2,5}.

As concentrações de material particulado (Tabela 10) apresentaram elevada variação, numa faixa de 18 a 93.180 µg/m³, inferior ao encontrada por Costa et al (2012), cujas concentrações foram de 60 a 400.000 µg/m³, para a queima da mesma biomassa em laboratório.

No experimento 2, por exemplo, as concentrações de PM_{2,5} foram de 18 a 93.168 µg/m³, com valor médio de 8.985 µg/m³ para um FE de 2,27 g/kg.

Tabela 10- Concentração mínima, média e máxima ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), fator de emissão médio, diâmetros nas fases de chama e incandescência mínimos, médios e máximos (μm) de material particulado menor que $2,5 \mu\text{m}$ em experimentos de queima de biomassa da Amazônia.

Exp.	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			FE (g/kg)	Diâmetro Chama (μm)			Diâmetro Incand. (μm)		
	Mín.	Méd.	Máx.		Mín.	Méd.	Máx.	Mín.	Méd.	Máx.
1	1.078	18.321	87.199	5,45	0,07	0,12	0,18	0,06	0,13	0,21
2	18	8.985	93.168	2,27	0,09	0,18	0,27	0,05	0,16	0,34
3	846	13.879	63.166	3,36	0,11	0,16	0,22	0,08	0,15	0,23
4	234	9.973	56.835	2,30	0,18	0,19	0,29	0,06	0,14	0,21
5	311	10.266	93.180	2,50	0,09	0,15	0,19	0,07	0,13	0,25
Méd.:	497	12.285	78.710	3,18	0,11	0,16	0,23	0,06	0,14	0,25
Desv.:	445	3.850	17.397	1,35	0,04	0,03	0,05	0,01	0,01	0,05

Exp.= número do experimento; Mín., Méd., Máx.= valor mínimo, médio e máximo; Desv.= desvio padrão; Incand.= fase de incandescência.

Durante a amostragem de material particulado observou-se que as partículas foram geradas tanto na fase de chama, quanto na fase de incandescência (Figura 29 (a)).

A concentração das partículas tendeu a diminuir ao longo do processo de combustão, como relatado por Costa et al. (2012) e Hosseini et al. (2010).

Quanto ao diâmetro das partículas, variou de $0,05$ a $0,34 \mu\text{m}$, valores próximos aos encontrados por Costa et al. (2012), durante queima laboratorial de biomassa da Amazônia ($0,06$ a $0,80 \mu\text{m}$) e em testes de campo ($0,04$ a $0,30 \mu\text{m}$).

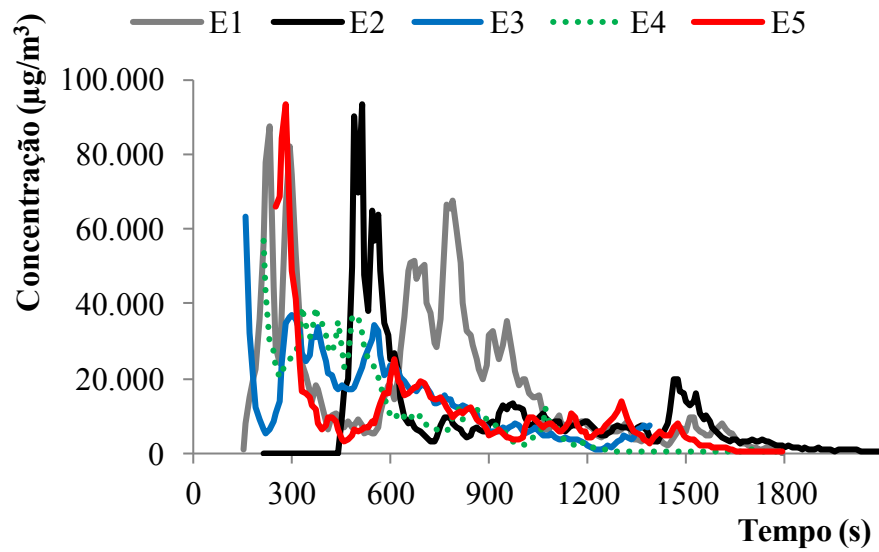
Verificou-se ainda, que os maiores diâmetros foram emitidos durante a fase de incandescência ($0,05$ a $0,34 \mu\text{m}$), se comparado à fase de chama ($0,07$ a $0,29 \mu\text{m}$).

Os experimentos de Hossain et al. (2012), Costa et al. (2012) e Hosseini et al. (2010), também levaram a emissão de partículas maiores, na fase de incandescência. Hossain et al. (2012), atribuíram tal fato a uma possível condensação de espécies orgânicas durante esta fase, uma vez que ocorre redução de temperatura, acarretando aumento no diâmetro.

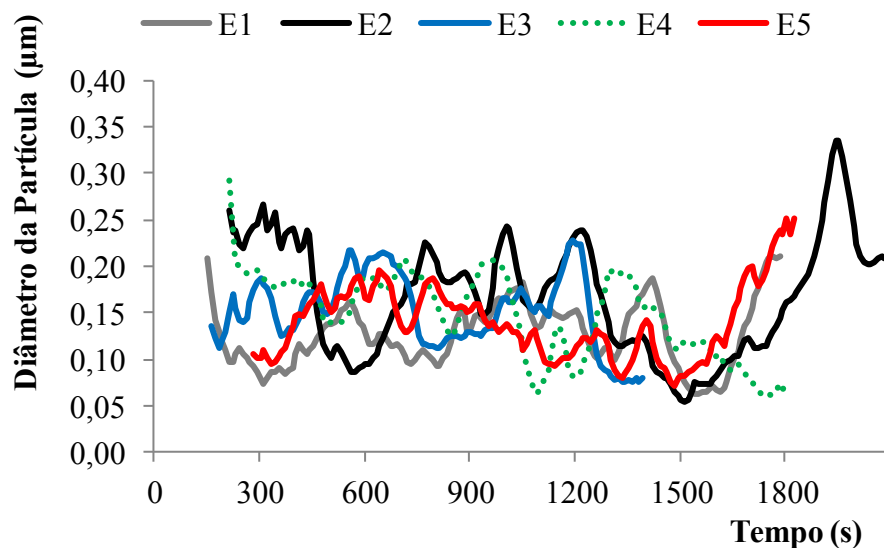
Nos estudos de Costa et al. (2012), na queima do mesmo material, os diâmetros emitidos durante a fase de chama foram de $0,06$ a $0,25 \mu\text{m}$ e na fase de incandescência de $0,10$ a $0,80 \mu\text{m}$. Em testes de campo, obtiveram diâmetros variando de $0,04$ a $0,26 \mu\text{m}$, na fase de chama, e para fase de incandescência os diâmetros foram um pouco mais elevados variando de $0,10$ a $0,30 \mu\text{m}$.

Mediante queima da madeira de carvalho, Hossain et al. (2012), obtiveram diâmetros variando de $0,12$ a $0,49 \mu\text{m}$ e $0,15$ a $0,57 \mu\text{m}$, respectivamente, para as fases de chama e incandescência.

Observou-se ainda a tendência na emissão de partículas menores durante a fase de chama e em maior concentração. Na fase de incandescência ocorre o inverso.



(a)



(b)

Figura 29- Valores de (a) concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e (b) diâmetro (μm) de partículas menores que $2,5 \mu\text{m}$ em função do tempo - Todos os Experimentos da Biomassa da Amazônia.

Pelas Figuras 30, 31, 32, 33 e 34 onde são apresentados valores de concentração em função do diâmetro das partículas, para os experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 da biomassa da Amazônia, respectivamente, percebe-se que os menores diâmetros foram emitidos em maior concentração. Esta relação é vista principalmente na Figura 30, referente ao primeiro experimento de queima.

No quarto experimento (Figura 33) foi observado comportamento inverso ao relatado anteriormente, de modo que partículas superiores a $0,12 \mu\text{m}$ foram emitidas em maior

concentração. Tal comportamento pode estar associado à baixa ECM (92,16 %), resultando em partículas de diâmetros superiores se comparado aos outros experimentos de queima.

A tendência de emissão de partículas ultrafinas ($PM_{0,1}$), foi comum a todos os testes de queima realizados para a biomassa da Amazônia (Figuras de 30 a 34). Permitindo dizer que os menores diâmetros, logo os mais prejudiciais à saúde, ocorreram em maior concentração. No experimento 5, por exemplo, para diâmetros inferiores a $0,11\ \mu m$ a concentração chegou a atingir $93.180\ \mu g/m^3$.

Hossain et al. (2012), durante seus experimentos de queima, notaram existência de curvas bimodais para distribuição em tamanho de material particulado, resultados semelhantes aos obtidos nos estudos de Costa et al. (2012) e Hosseini et al. (2010). A estrutura morfológica da madeira estaria sujeita a queima a partir do exterior para as camadas interiores, resultando assim em mais de um modo na distribuição de tamanho de partícula, o modo bimodal, explicam Hossain et al. (2012). No entanto, neste trabalho não foi observado distribuição bimodal.

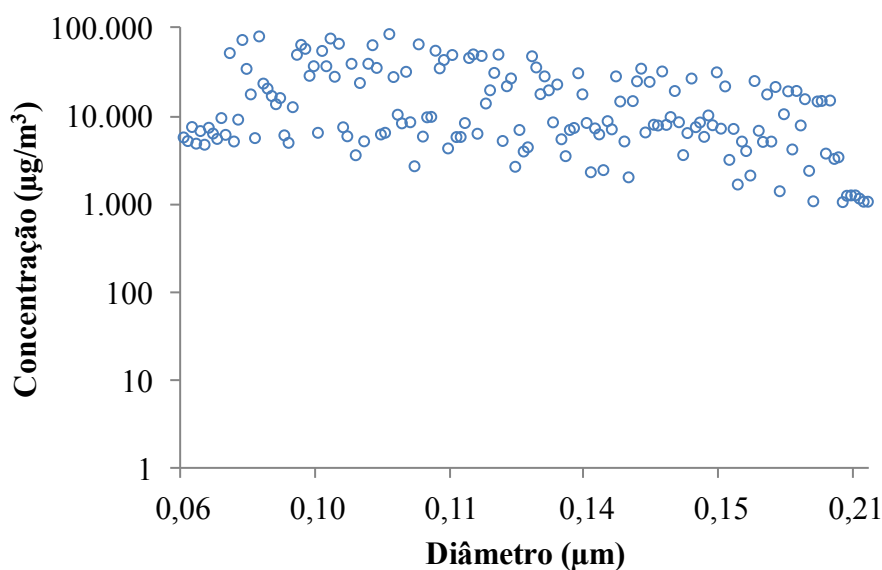


Figura 30- Relação entre concentração ($\mu g/m^3$) e diâmetro (μm) de partículas menores que $2,5\ \mu m$ para o Experimento 1 da Biomassa da Amazônia.

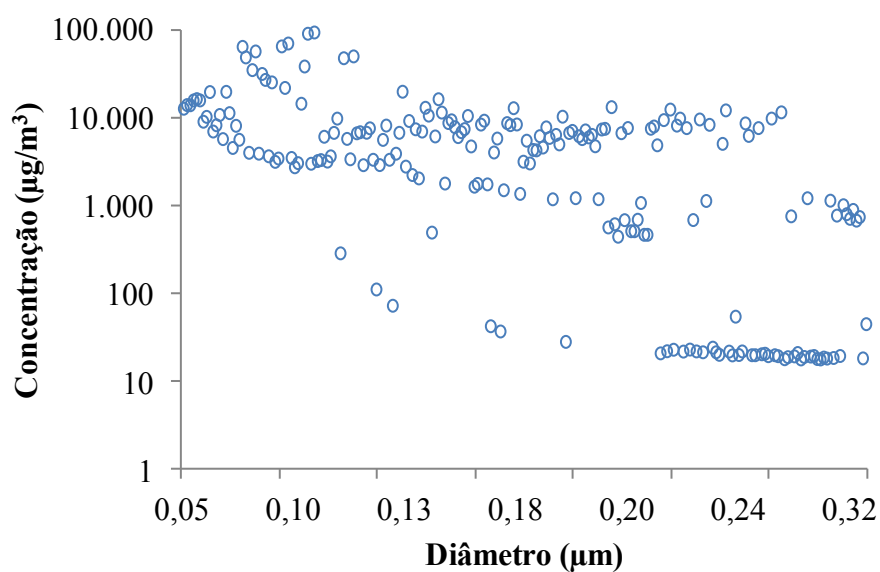


Figura 31- Relação entre concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e diâmetro (μm) de partículas menores que $2,5 \mu\text{m}$ para o Experimento 2 da Biomassa da Amazônia.

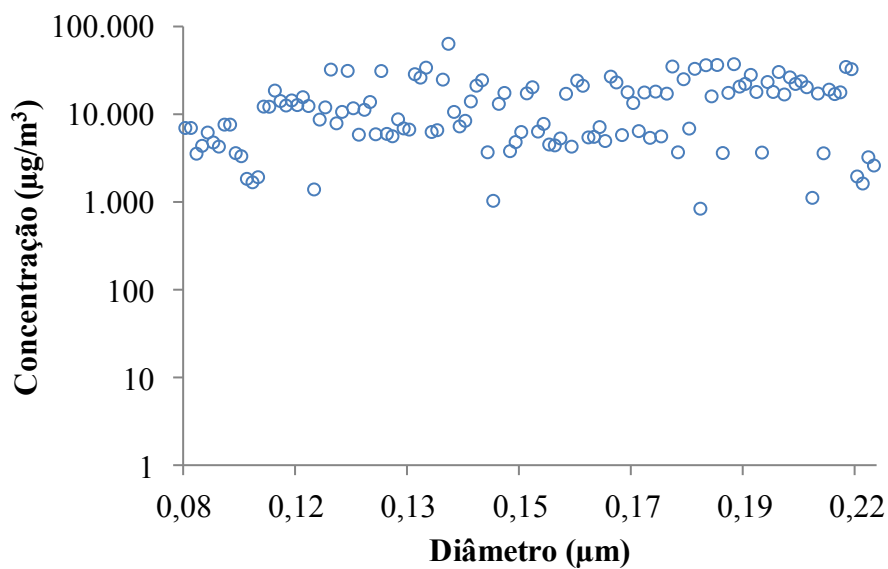


Figura 32- Relação entre concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e diâmetro (μm) de partículas menores que $2,5 \mu\text{m}$ para o Experimento 3 da Biomassa da Amazônia.

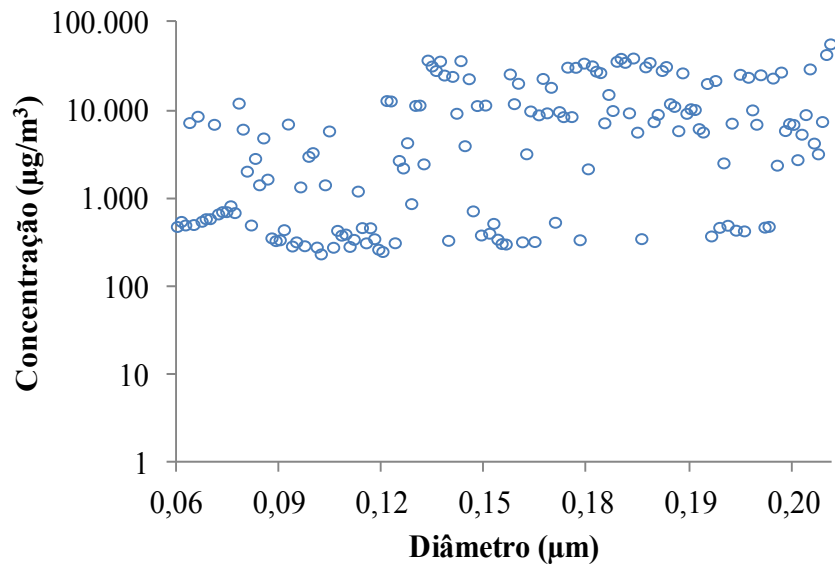


Figura 33- Relação entre concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e diâmetro (μm) de partículas menores que $2,5 \mu\text{m}$ para o Experimento 4 da Biomassa da Amazônia.

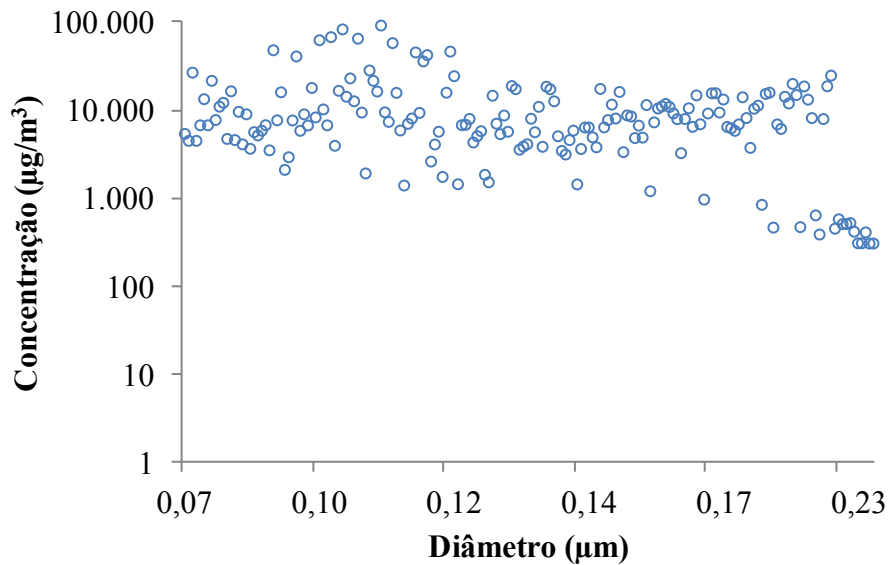


Figura 34- Relação entre concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e diâmetro (μm) de partículas menores que $2,5 \mu\text{m}$ para o Experimento 5 da Biomassa da Amazônia.

Valores normalizados da concentração e diâmetro de material particulado em função do tempo podem ser visualizados nas Figuras 35, 36, 37, 38 e 39, respectivamente para os experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 da biomassa da Amazônia. Através desta figura percebe-se que nos picos de máxima concentração ocorrem os pontos mínimos de diâmetros. O que novamente nos remete a observação de que o material particulado mais fino é emitido em maior concentração.

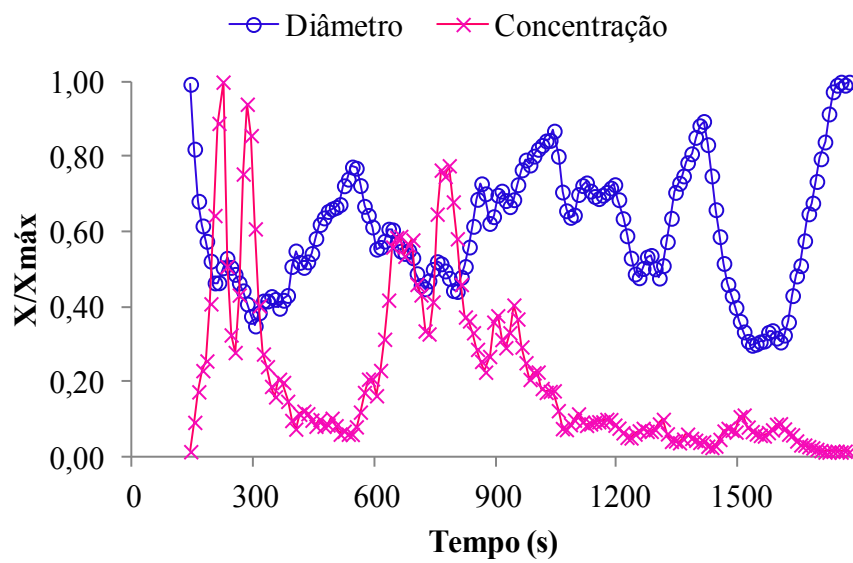


Figura 35- Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 1 da Biomassa da Amazônia.

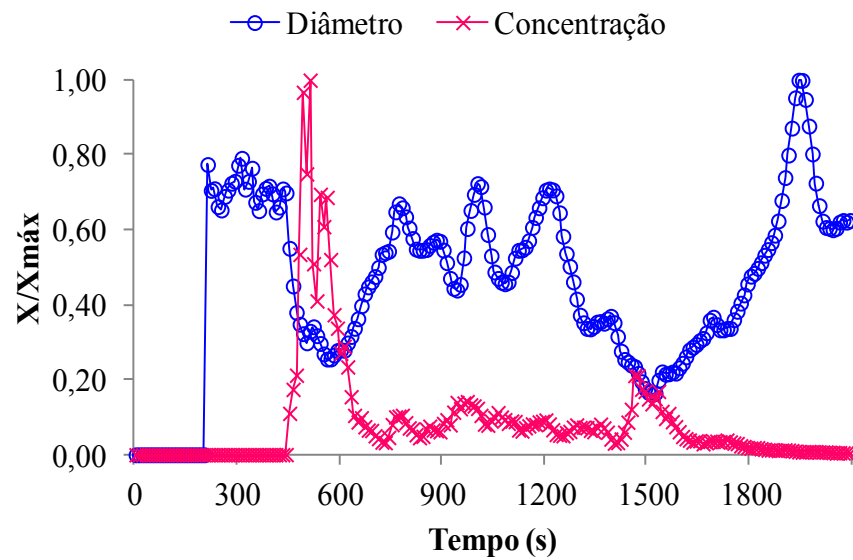


Figura 36- Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 2 da Biomassa da Amazônia.

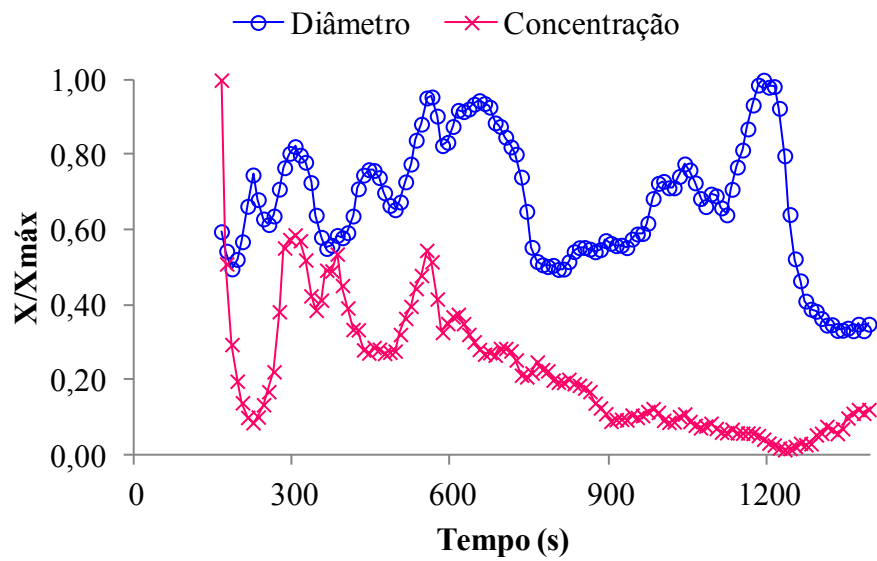


Figura 37- Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 3 da Biomassa da Amazônia.

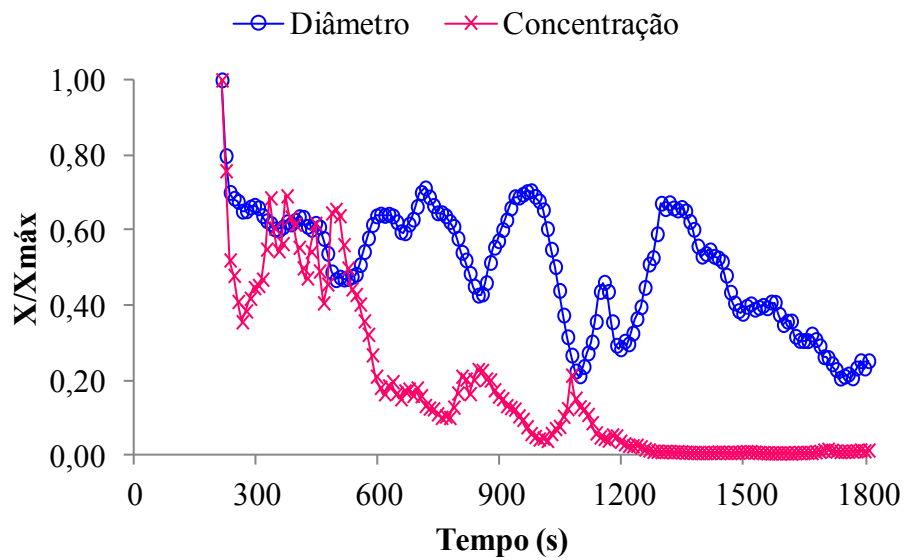


Figura 38- Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 4 da Biomassa da Amazônia.

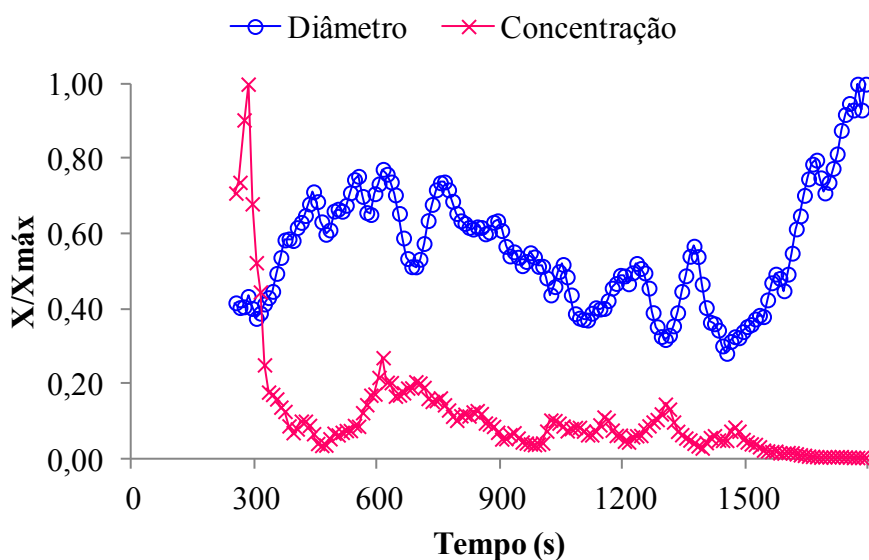


Figura 39- Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 5 da Biomassa da Amazônia.

Na Figura 40, temos os valores de massa em g, para material particulado com diâmetro inferior a 10 μm emitido durante os cinco experimentos de queima da biomassa da Amazônia, através de coleta em cada estágio do Impactador de Cascata de *Andersen* (método gravimétrico).

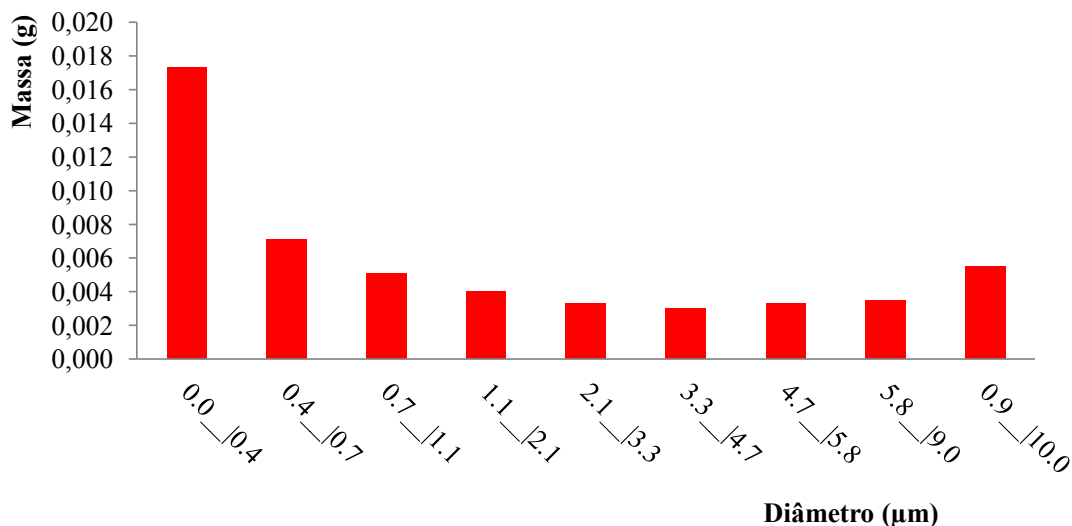


Figura 40- Massa de material particulado em função do diâmetro coletado em cada estágio do Impactador de Cascata de *Andersen*- Biomassa da Amazônia.

Verificou-se pela Figura 40 que partículas finas, de menores diâmetros, ocorreram em maior concentração, o que confirma os valores obtidos pelo amostrador óptico (*DataRam*) de material particulado durante os cinco experimentos de queima laboratorial realizados.

4.2 Biomassa de Araucária

Ao longo desta seção foram descritos os resultados obtidos durante os quatro experimentos de queima, para biomassa de Araucária em laboratório. A disposição dos resultados segue conforme relatado na seção 4.1. Sendo a biomassa de Araucária proveniente de madeira de conífera, os resultados médios obtidos durante os experimentos de caracterização química e de queima desta biomassa foram comparados com valores da literatura para espécies também de coníferas.

4.2.1 Experimento de caracterização química

A biomassa de Araucária apresentou teor de umidade de $12,44 \pm 0,06$ %. Os resultados encontrados para caracterização química imediata, química da parede celular e energética, podem ser vistos na Tabela 11. Nesta tabela são dispostos também dados da literatura, a efeito de comparação.

Tabela 11- Teores de umidade (T.U), material volátil (M.V), cinzas (T.C) carbono fixo (C.F), holocelulose (T.H), lignina (T.L) e extrativos (T.E), além de poder calorífico superior (P.C.S) obtidos na literatura e neste trabalho- biomassa de Araucária.

T.U	M.V	T.C	C.F	T.H	T.L	T.E	P.C.S	Referência	Material
*	76,22 ± 1,10	2,32 ± 0,32	21,42 ± 1,22	60,46 ± 0,64	34,93 ± 0,69	4,62 ± 0,76	17,01 ± 0,10	Este trabalho	Biomassa de Araucária
4,00	81,30	0,10	14,60	—	—	—	—	Williams et al. (2012)	Cavaco de pinus
—	—	—	—	57,40	30,00	12,70	20,24	Telmo et al. (2011)	<i>Pinus pinaster</i>
*	82,54	0,29	17,70	—	—	—	20,02	Cortez et al. (2009)	Pinus
*	—	—	—	68,40	27,80	3,80	19,55	Mattos et al. (2006)	Araucária

* análises considerando o combustível na base seca.

O PCS obtido neste trabalho ($17,01 \pm 0,10$ MJ/kg) foi inferior aos encontrados na literatura (Tabela 11). Telmo e Lousada (2011), ao caracterizarem *pellets* da espécie *Pinus pinaster*, obtiveram PCS médio de 20,24 MJ/kg. Estes mesmos autores perceberam que madeiras de coníferas têm um PCS variando de 19,66 a 20,36 MJ/kg.

Mattos et al. (2006), ao caracterizarem a madeira de araucária obtiveram um PCS de 19,55 MJ/kg. Mas, conforme discutido por estes autores, valores relatados para uma dada espécie refletem apenas as amostras testadas e não toda a população da espécie.

Os teores de holocelulose ($60,46 \pm 0,64$ %) e lignina ($34,93 \pm 0,69$ %), encontrados neste trabalho, variaram próximos aos de Telmo e Lousada (2011) (57,4 e 30,00 %, respectivamente). No entanto, neste trabalho o teor de extrativos ($4,62 \pm 0,76$ %) foi bem menor do que aquele discutido por Telmo e Lousada (2011) (12,70 %). O que pode ter ocasionado um poder calorífico relativamente superior em relação aos resultados encontrados neste trabalho, como discutido por Demirbas et al. (2004).

Apesar de neste trabalho o teor de carbono fixo ($21,42 \pm 1,22$ %) ter sido superior ao apresentado por Williams et al. (2012), que foi de 14,60 %, o teor de cinzas ($2,32 \pm 0,32$ %) obtido foi muito maior, ao destes autores. Fator que contribui para o baixo poder calorífico, além de que o teor de material volátil ($76,22 \pm 1,10$ %) foi inferior ao apresentado por Williams et al. (2012), que foi de 81,30 %. Cortez et al. (2009) encontraram valores similares aos apresentados por Williams et al. (2012), para caracterização química imediata e energética da madeira de pinus.

4.2.2 Experimentos de queima em laboratório

Analísaram-se as concentrações e o fator de emissão, para os compostos gasosos (CO_2 , CO e NO_x) e $\text{PM}_{2,5}$, emitidos durante a queima laboratorial da biomassa de Araucária. Valores de concentração foram descritos quanto às fases de chama e de incandescência, do processo de combustão. Discutiu-se ainda a eficiência de combustão modificada, taxa de queima e temperatura.

Também foram obtidos valores de fator de emissão instantâneo de CO_2 e CO, os quais foram representados graficamente como uma média de sessenta pontos. Para composição dos gráficos de FE instantâneo, considerou-se os pontos em que se tinham taxas de queima ($-\text{dm}/\text{dt}$) superiores a 0,0005 kg/s, abaixo de 1100 s, uma vez que abaixo deste valor a taxa de queima apresentou elevada oscilação.

Quanto aos gráficos de material particulado, foram plotados a partir da fase de chama, ou seja, desconsiderou-se a fase de ignição.

4.2.2.1 Amostragem de gases

Dentre os quatro experimentos de queima realizados para biomassa de Araucária, a duração e consumo médio foram de $27,50 \pm 7,42$ minutos e $86,67 \pm 2,68$ %, respectivamente, conforme a Tabela 12.

Tabela 12- Valores de massa inicial em base seca (m_i - kg), consumo de biomassa (%), duração (minutos), inícios das fases de chama e incandescência (minutos) e ECM (%) para os experimentos de queima da biomassa de Araucária.

Exp.	m_i (kg na B.S)	Consumo (%)	Duração (min.)	Início (min.)		ECM (%)
				Chama	Incand.	
1	1,49	84,68	38	3	17	95,15
2	1,18	90,17	21	3	11	95,82
3	1,25	84,46	24	4	13	93,99
4	1,45	87,37	27	3	15	94,09
Méd.:	1,34	86,67	27,50	3,25	14,00	94,76
Desv.:	0,15	2,68	7,42	0,50	2,58	0,88

Exp.= número do experimento; Méd.=valor médio; Desv.=desvio padrão;

Incand.=fase de incandescência; ECM=Eficiência da Combustão Modificada.

A queima de 84,46 %, de uma massa inicial de 1,25 kg de biomassa seca, caracterizou o terceiro experimento para biomassa de Araucária. Neste experimento, com duração de vinte e quatro minutos, o processo de combustão atingiu as máximas temperaturas durante a fase de chama, que teve início quatro minutos após a ignição. A fase de chama permaneceu por nove minutos, até que prevaleceu a fase de incandescência.

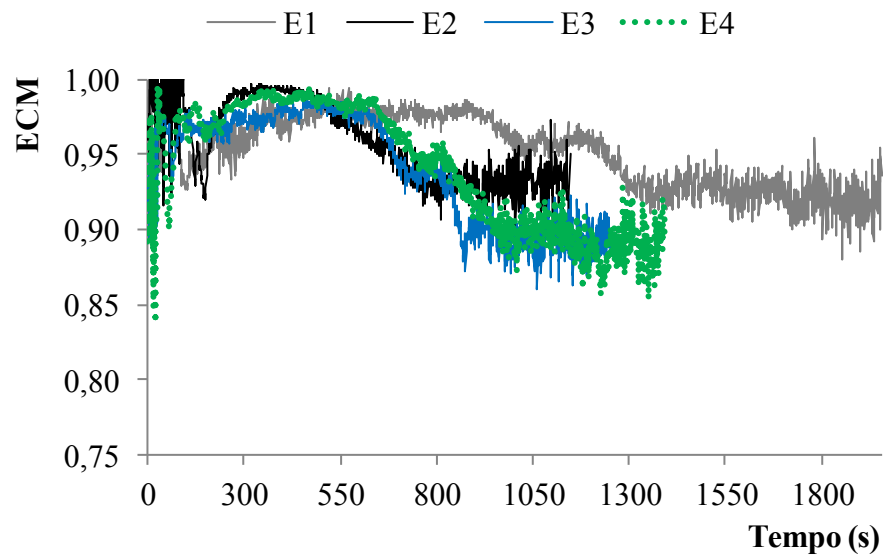
Na Figura 41 (a) e (b), pode-se observar o comportamento da eficiência da combustão modificada e da taxa de queima, respectivamente, em função do tempo.

A eficiência de combustão modificada média, obtida a partir dos quatro experimentos de queima, foi de $94,76 \pm 0,88$ %. Em experimentos de queima aberta, Burling et al. (2010), obtiveram um valor médio de $89,00 \pm 0,02$ % para a ECM média.

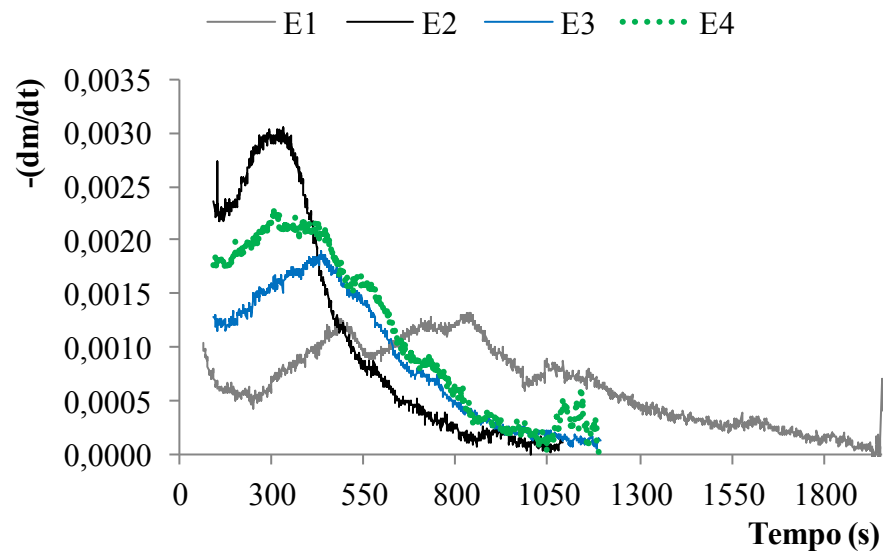
O terceiro experimento de queima foi o que apresentou menores valores de eficiência de combustão modificada e consumo de biomassa (93,99 % e 84,46 %, respectivamente).

Percebeu-se certa similaridade entre o comportamento da ECM, para os quatro experimentos. No entanto, no experimento 1 a queima teve maior duração e a ECM permaneceu quase que estável durante as fases de queima. Em se tratando da taxa de queima, foi bem abaixo para primeiro experimento se comparado aos demais.

As curvas das taxas de queima foram demarcadas por elevadas oscilações durante a fase de incandescência, assim como foi observado durante a queima da biomassa da Amazônia.



(a)



(b)

Figura 41- (a) Eficiência de combustão modificada e (b) taxa de queima instantânea em função do tempo- Todos os Experimentos da Biomassa de Araucária.

O comportamento normalizado da temperatura, massa e concentrações de CO_2 , CO e NO_x ao longo do tempo, é ilustrado nas Figuras 42, 43, 44 e 45, para os experimentos 1, 2, 3 e 4 da biomassa da Araucária, respectivamente.

Observa-se que durante a fase de chama predominaram as emissões de CO_2 e NO_x , já na fase de incandescência a de CO, como discutido anteriormente para biomassa da Amazônia.

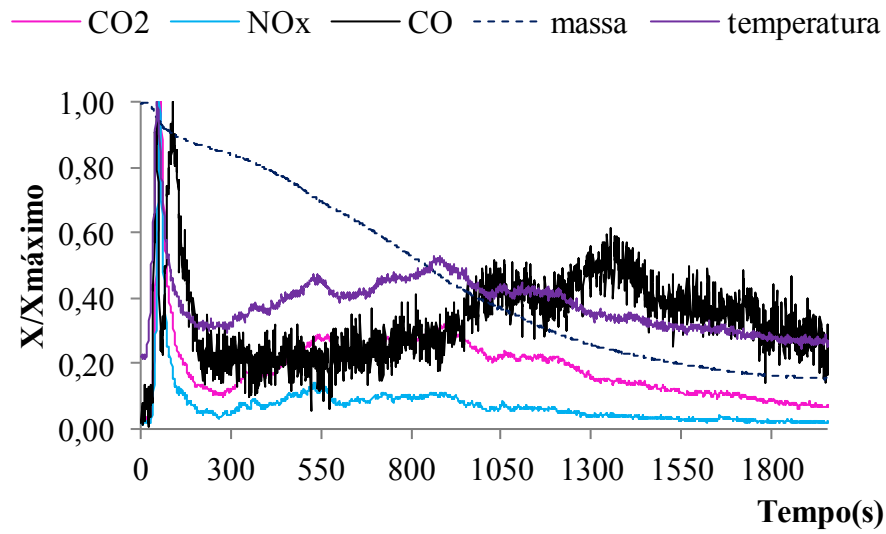


Figura 42- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO₂, CO e NO_x com o tempo, para o experimento 1 da Biomassa de Araucária.

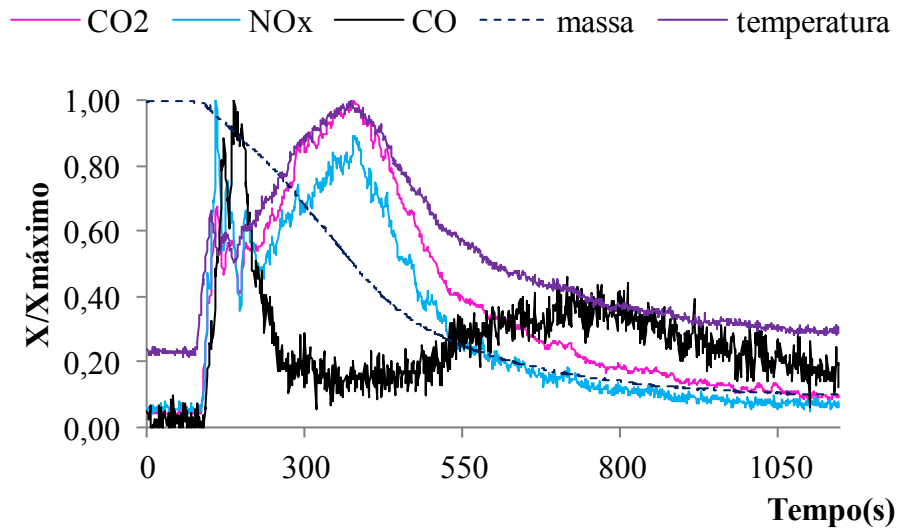


Figura 43- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO₂, CO e NO_x com o tempo, para o experimento 2 da Biomassa de Araucária.

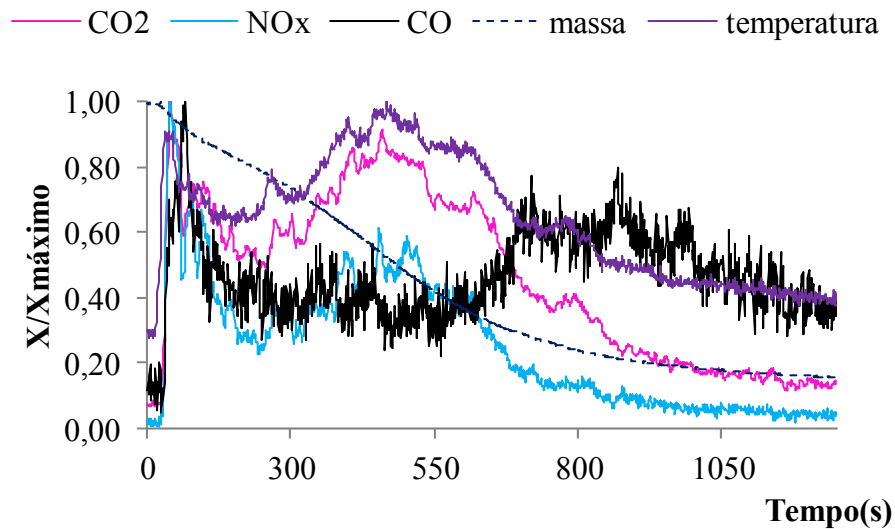


Figura 44- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO_2 , CO e NO_x com o tempo, para o experimento 3 da Biomassa de Araucária.

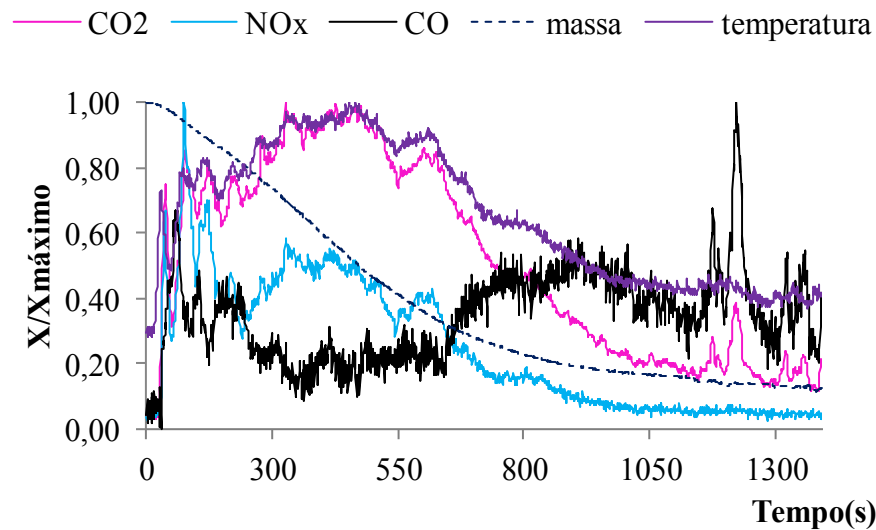
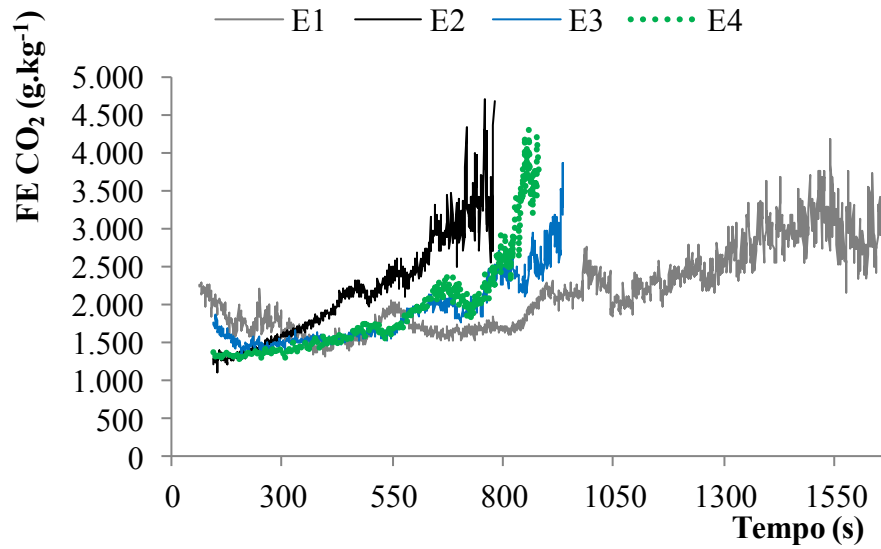


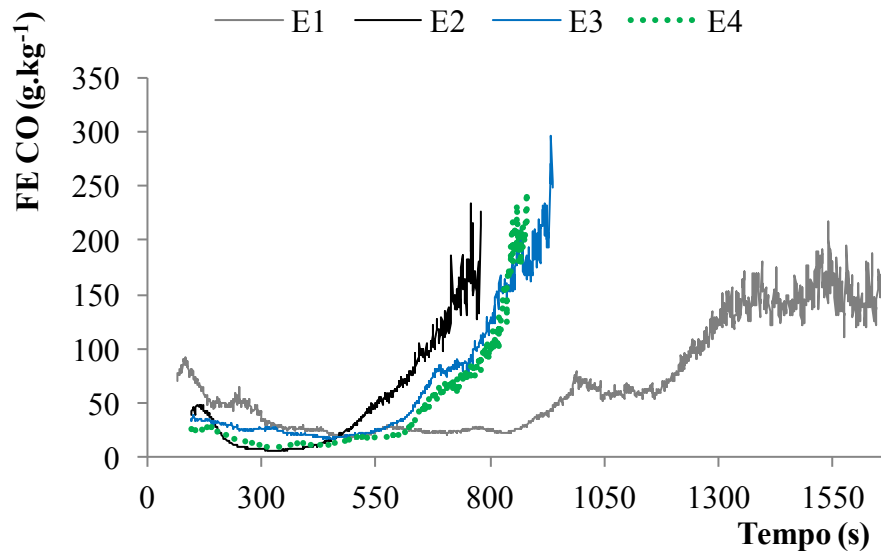
Figura 45- Valores normalizados da variação de temperatura, massa de material queimado e das concentrações de CO_2 , CO e NO_x com o tempo, para o experimento 4 da Biomassa de Araucária.

Definir o instante que demarca o término da fase de chama e início da fase de incandescência é uma tarefa complexa, já que as duas fases podem coexistir em maior ou menor proporção. No entanto, na Figura 43, é bem nítido o ponto em que cruzam-se as linhas de concentração normalizada de CO_2 e CO. Este ponto, no instante de 670 segundos, pode ser adotado como uma aproximação que limita as fases de chama e de incandescência, durante o experimento 2. Assim, a esquerda deste ponto, tem-se a fase de chama com valores máximos de CO_2 , NO_x e temperatura, e mínimos de CO.

As Figuras 46 (a) e (b) ilustram o comportamento do FE instantâneo de CO_2 e CO, respectivamente. Novamente o experimento 1 distingue-se dos demais experimentos, tanto em relação ao FE instantâneo de CO_2 quanto de CO.



(a)



(b)

Figura 46- Fatores de emissão de (a) CO_2 e (b) CO em função do tempo- Todos os Experimentos da Biomassa de Araucária.

Assim como nos experimentos realizados para biomassa de Amazônia, observa-se que na fase de chama o FE de CO_2 é baixo, atingindo pico na fase de incandescência. Como já

discutido, este comportamento pode ser explicado pela estequiometria da combustão, análises imediata e elementar.

Desta forma, o FE de CO₂ durante a queima da biomassa de Araucária, baseado em cálculos estequiométricos da combustão, assumiu um valor médio de 1.509 g/kg, na fase de chama atingiu um mínimo de 1.280 g/kg e na fase de incandescência um máximo de 3.667 g/kg. Para estes cálculos considerou-se, como composição elementar da biomassa, os valores apresentados por Cortez et al. (2008) para a madeira de pinus (49% C, 45% O e 6% H). Em se tratando dos teores de carbono fixo e material volátil, foi conforme as análises químicas feitas neste trabalho.

O valor calculado estequiometricamente, para o FE de CO₂ durante a fase de incandescência (3.667 g/kg), foi próximo aquele instantâneo obtido nos experimentos de combustão, que variaram de 3.500 a 4.000 g/kg.

Através de cálculos estequiométricos da combustão explica-se novamente o comportamento para o FE instantâneo de CO₂. Deste modo, todo o carbono emitido como CO₂, na fase de incandescência, foi por meio da queima da biomassa composta predominantemente por carbono fixo. Portanto, é justificável o maior FE de CO₂ na fase de incandescência se comparado a fase de chama.

Valores de concentração média durante as fases de combustão e de fator de emissão são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13- Concentrações médias (ppm) para as fases de chama e incandescência e fatores de emissão médios (g/kg) de CO₂, CO e NO_x emitidos em experimentos de queima de biomassa de Araucária.

Exp.	Concentração média (ppm)						Fator de Emissão (g/kg)		
	chama			incandescência			CO ₂	CO	NO _x
	CO ₂	CO	NO _x	CO ₂	CO	NO _x			
1	3.061	77	4,19	2.145	127	2,07	1.729	48,65	1,80
2	7.069	95	7,99	1.793	117	1,60	1.799	27,15	1,60
3	4.906	115	5,31	1.734	156	1,19	1.522	36,56	1,23
4	5.360	113	6,04	1.628	174	1,12	1.784	40,17	1,52
Méd.:	5.099	100	5,88	1.825	144	1,50	1.708	38,13	1,54
Desv.:	1.647	18	1,60	224	26	0,44	128	8,90	0,24

Exp.= número do experimento; Méd.= valor médio; Desv.= desvio padrão.

Para o experimento 1, as concentrações médias de CO₂, CO e NO_x na fase de chama, foram 3.061ppm, 77 ppm e 4,19 ppm, respectivamente. Durante a fase de incandescência as concentrações foram 2.145 ppm, 127 ppm e 2,07 ppm.

O maior FE de CO₂ (1.799 g/kg) ocorreu durante o experimento 2 e o menor valor ocorreu no terceiro experimento (1.522 g/kg).

Quando calculado o fator de emissão médio e seus respectivos desvios, em gramas de gás por quilo de biomassa seca queimada, para os quatro experimentos, foram de 1.708,30±127,91 para o CO₂, de 38,13±8,90 para o CO e de 1,54±0,24 para o NO_x.

Na Tabela 14 são fornecidos dados da literatura referentes a experimentos de queima de biomassa de coníferas, permitindo a comparação com os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 14- Fatores de emissão (g/kg) de CO₂, CO e NO_x médios emitidos em experimentos de queima de biomassa de Araucária e de Coníferas.

CO ₂	CO	NO _x	Medição	Referência	Material
1.708,30 ± 127,91	38,13 ± 8,90	1,54 ± 0,24	Laboratório, Médio	Este trabalho	Biomassa de Araucária
1.669,60 ± 25,40	38,40 ± 25,40	—	Laboratório, Médio	Wei et al. (2012)	Lenha de Pinus chinês
1.708,00 ± 3,80	4,40 ± 2,40	—	Laboratório, Médio	Wei et al. (2012)	<i>Pellet</i> de Pinus
1.603,00 ± 64,35	102,90 ± 29,34	3,66 ± 0,94	Campo, Médio	Yokelson et al. (2011)	Floresta Mista
1.710,00 ± 39,00	128,60 ± 19,80	2,47 ± 0,49	Laboratório, Médio	Burling et al. (2010)	<i>Pine litter</i>
1.700,00	20-40	<0,3	Campo	Alves et al. (2010)	<i>Pine pinaster</i>

Em se tratando do fator de emissão de CO₂ (1.708±127,91 g/kg) foi muito próximo ao valor obtido, em experimentos laboratoriais de queima de *Pellet* de pinus chinês, por Wei et al. (2012), que foi de 1.708±3,80 g/kg. Esses mesmos autores, ao queimarem lenha de pinus chinês, perceberam um FE de CO de 38,40±25,40 g/kg, valor condizente ao obtido neste trabalho (38,13±8,90 g/kg).

Nos experimentos de Yokelson et al. (2011) e Burling et al. (2010), os FE de CO foram superiores (102,90 g/kg e 128,60 g/kg, respectivamente). Dentre as referências citadas para FE de CO, mediante a queima de coníferas, a queima de *pellet* de pinus foi a que apresentou o menor fator de emissão de CO (4,40±2,40 g/kg).

Quanto ao FE de NO_x (1,54±0,24 g/kg) foi inferior ao relatado por Burling et al. (2010), para a queima de *Pine litter* em laboratório (2,47±0,49 g/kg).

Neto et al. (2011) observaram que FE de NO_x em experimentos de laboratório foi maior que em campo, devido o maior consumo de biomassa em laboratório. No entanto, para

a queima da biomassa de Araucária em laboratório, referente a este trabalho, o FE de NO_x foi inferior aquele encontrado em experimentos de campo conduzidos por Yokelson et al. (2011).

4.2.2.2 Amostragem de PM_{2,5}

O fator de emissão médio de PM_{2,5} (5,66±2,54 g/kg) foi superior aquele obtido por Alves et al. (2010), durante queima em laboratório da biomassa de *Pinus pinaster* (3,4 g/kg). Já Yokelson, et al (2011), em queimadas realizadas em florestas mistas de pinus e carvalho, encontraram fator de emissão de material particulado relativamente superior (11,33±4,13 g/kg).

Na Tabela 15, estão dispostos valores de concentração e diâmetro acerca da amostragem de material particulado menor que 2,5 µm.

Tabela 15- Concentração mínima, média e máxima (µg/m³), fator de emissão médio, diâmetros nas fases de chama e incandescência mínimos, médios e máximos (µm) de material particulado menor que 2,5 µm em experimentos de queima de biomassa de Araucária.

Exp.	Concentração (µg/m ³)			FE (g/kg)	Diâmetro Chama (µm)			Diâmetro Incand. (µm)		
	Mín.	Méd.	Máx.		Mín.	Méd.	Máx.	Mín.	Méd.	Máx.
1	247	11.876	129.915	4,88	0,08	0,15	0,37	0,04	0,13	0,43
2	37	18.663	293.174	5,22	0,07	0,17	0,21	0,07	0,17	0,22
3	590	31.304	554.247	9,26	0,07	0,12	0,24	0,06	0,14	0,24
4	2.231	11.592	78.178	3,29	0,10	0,15	0,20	0,06	0,12	0,22
Méd.:	776	18.359	263.878	5,66	0,08	0,15	0,26	0,06	0,14	0,28
Desv.:	996	9.228	214.167	2,54	0,01	0,02	0,08	0,01	0,02	0,10

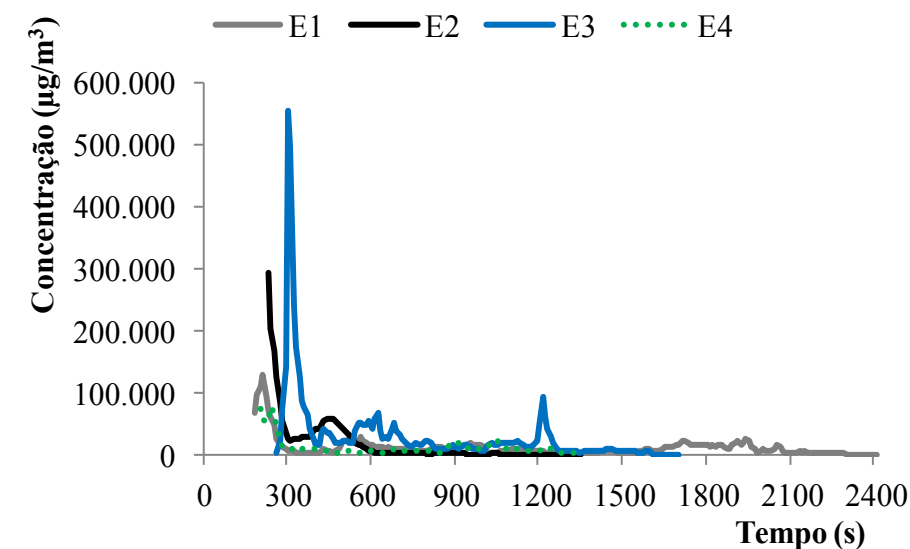
Exp.= número do experimento; Mín., Méd., Máx.= valor mínimo, médio e máximo; Desv.= desvio padrão; Incand.= fase de incandescência.

Em se tratando das concentrações das partículas, apresentaram elevada variação, numa faixa de 37 a 554.247 µg/m³. A máxima concentração de partículas ocorreu durante o terceiro experimento (554.247 µg/m³).

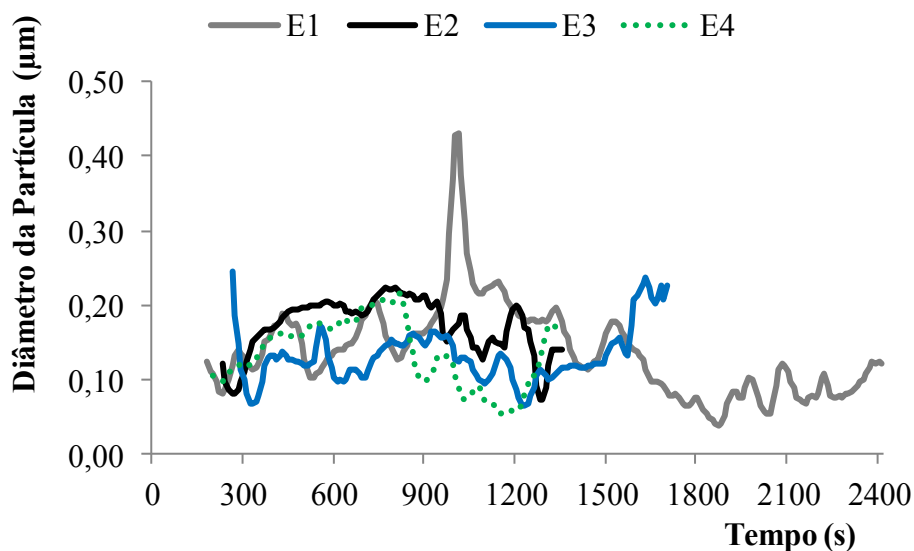
A variação diametral foi de 0,04 a 0,43 µm, sendo observado a tendência na emissão partículas de maior diâmetro durante a fase de incandescência, atingindo no experimento 1 o valor máximo de 0,43 µm.

Nos estudos de Hossain et al. (2012), durante queima de madeira de pinus, os diâmetros emitidos durante a fase de chama foram de 0,14 a 0,59 µm e na fase de incandescência de 0,17 a 0,65 µm. O que confirma a emissão de partículas mais grosseiras na fase de incandescência.

Na Figura 47 (a) têm-se a variação da concentração de $PM_{2,5}$ em função do tempo, percebe-se que o terceiro experimento apresentou picos de concentração. Em se tratando do diâmetro das partículas, no experimento 1 (Figura 47 (b)) ocorreram os máximos diâmetros, cujos valores foram discutidos anteriormente.



(a)



(b)

Figura 47- Valores de (a) concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e (b) diâmetro (μm) de partículas menores que $2,5 \mu\text{m}$ em função do tempo - Todos os Experimentos da Biomassa de Araucária.

Nas Figuras 48, 49, 50 e 51, referentes aos experimentos 1, 2, 3 e 4, respectivamente, para biomassa de Araucária observa-se que os menores diâmetros foram emitidos em maior concentração, assim como relatado para biomassa da Amazônia. Para o terceiro experimento

(Figura 50), por exemplo, para diâmetros inferiores a $0,10\ \mu\text{m}$ a concentração chegou a atingir $554.247\ \mu\text{g}/\text{m}^3$. De forma geral as concentrações máximas variaram entre 100 e 300 mil $\mu\text{g}/\text{m}^3$, chegando próximo ao valor de 600 mil $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no terceiro experimento.

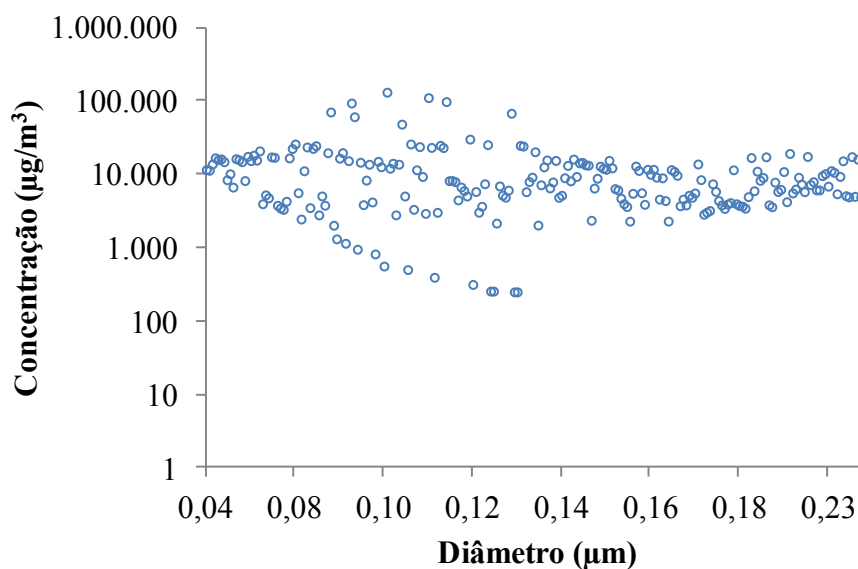


Figura 48- Relação entre concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e diâmetro (μm) de partículas menores que $2,5\ \mu\text{m}$ para o experimento 1 da Biomassa de Araucária.

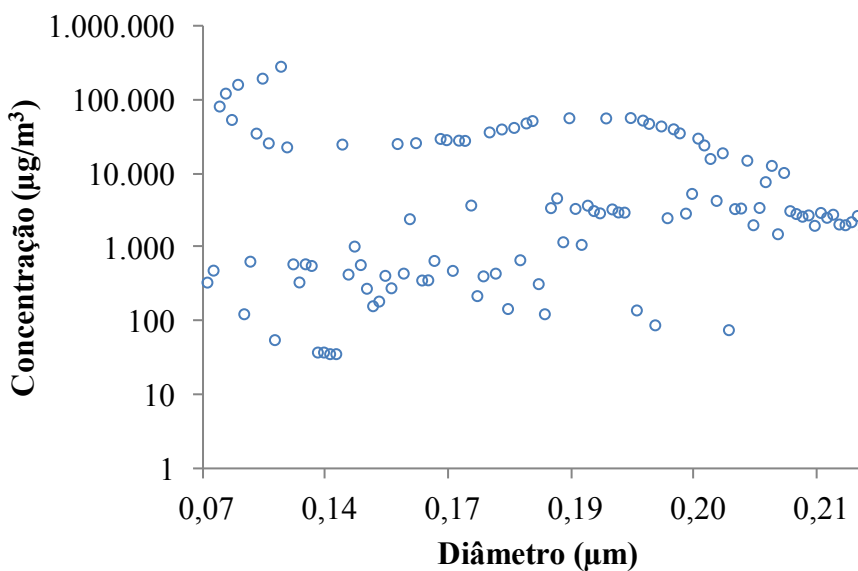


Figura 49- Relação entre concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e diâmetro (μm) de partículas menores que $2,5\ \mu\text{m}$ para o experimento 2 da Biomassa de Araucária.

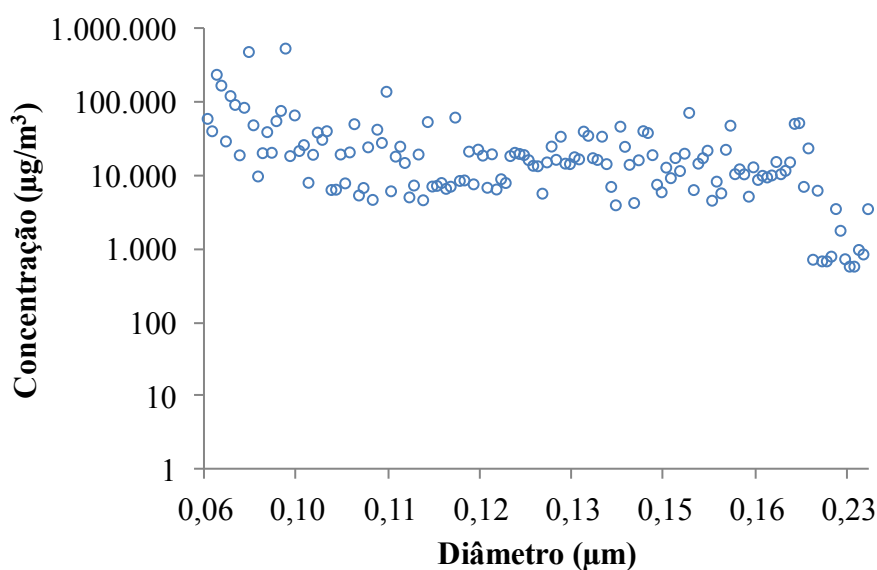


Figura 50- Relação entre concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e diâmetro (μm) de partículas menores que $2,5 \mu\text{m}$ para o experimento 3 da Biomassa de Araucária.

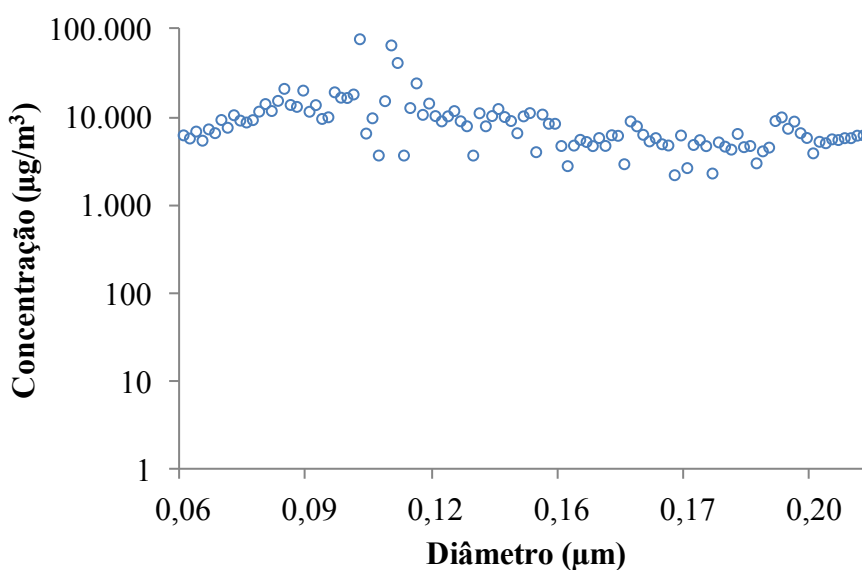


Figura 51- Relação entre concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e diâmetro (μm) de partículas menores que $2,5 \mu\text{m}$ para o experimento 4 da Biomassa de Araucária.

Foi possível perceber também a existência de relação inversa entre concentração e diâmetro das partículas. Nas Figuras 52, 53, 54 e 55, referentes aos experimentos 1, 2, 3 e 4, respectivamente, da biomassa de Araucária, percebe-se que nos picos de concentração foram emitidos os menores diâmetros de material particulado. Outro fato importante é o de que as partículas amostradas caracterizam-se por apresentarem diâmetro inferior a $1 \mu\text{m}$.

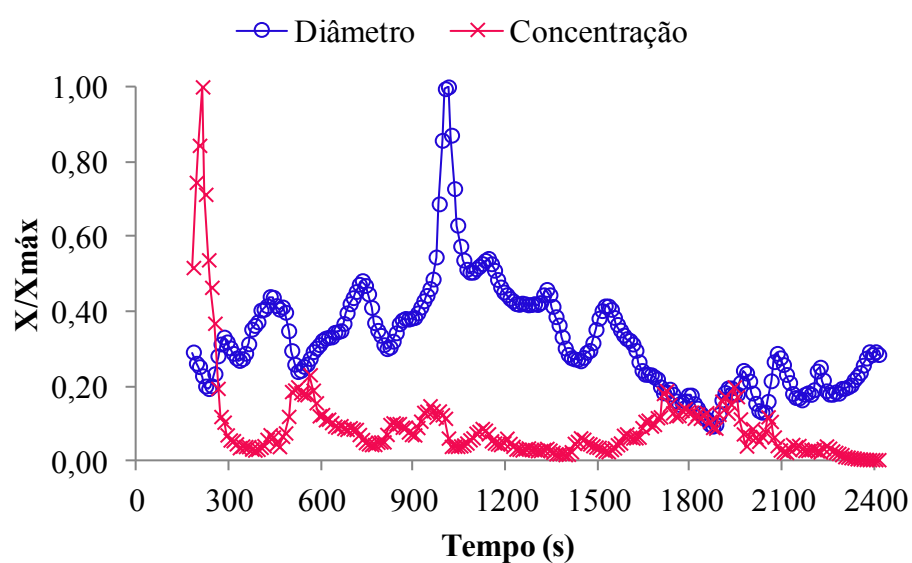


Figura 52- Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 1 da Biomassa de Araucária.

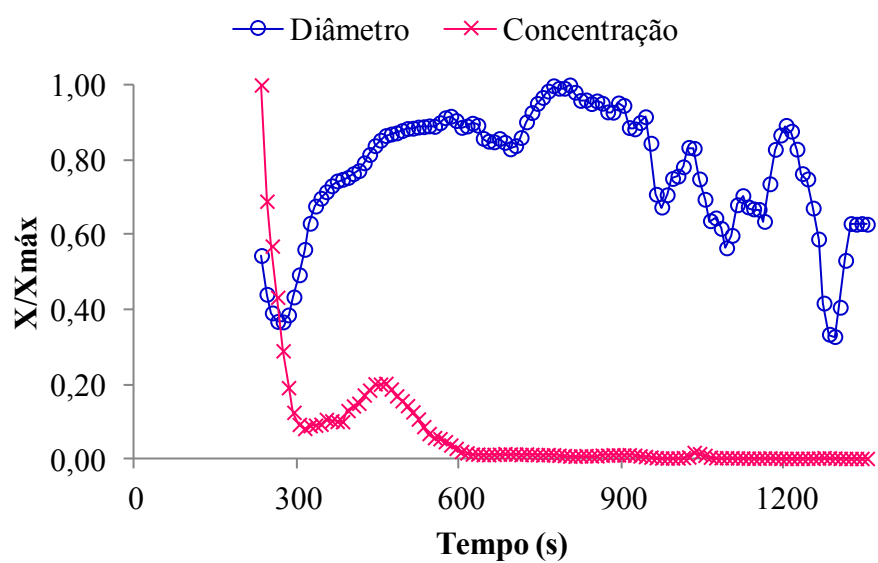


Figura 53- Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 2 da Biomassa de Araucária.

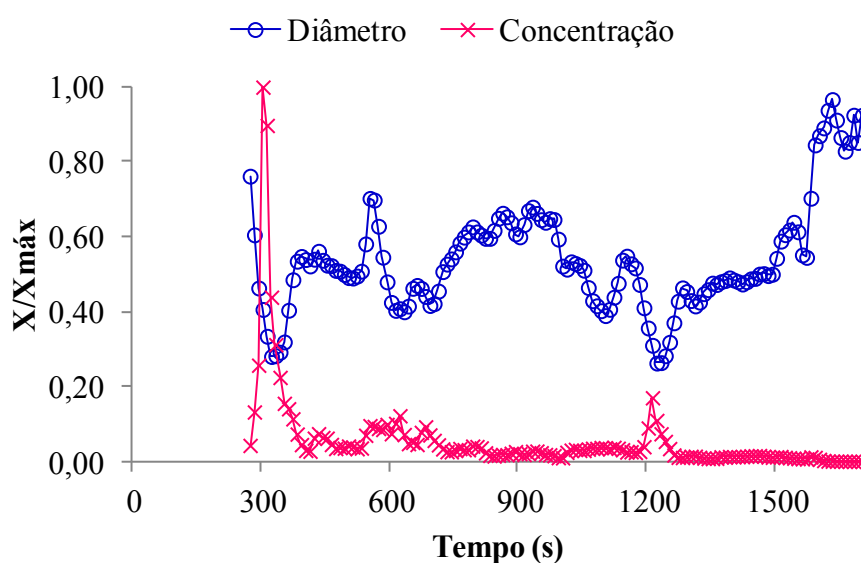


Figura 54- Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 3 da Biomassa de Araucária.

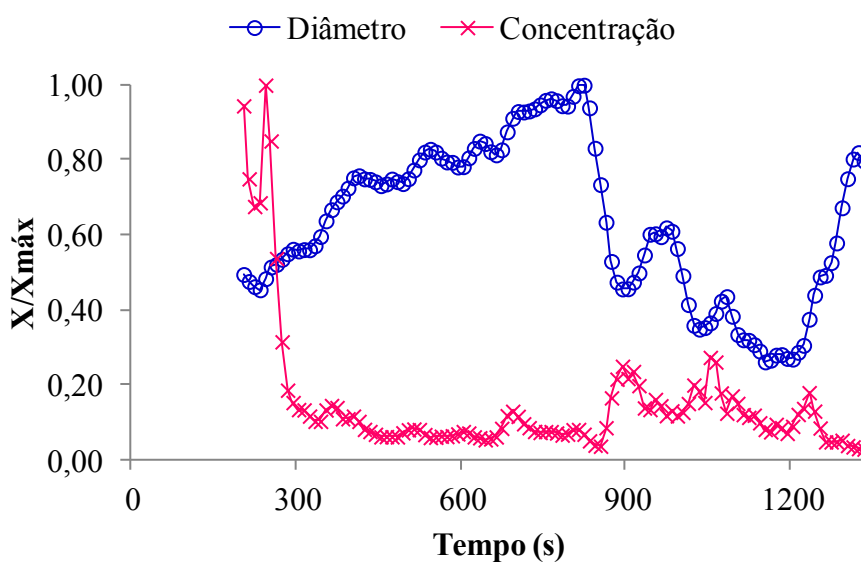


Figura 55- Valores normalizados da variação do diâmetro e da concentração com o tempo, para o experimento 4 da Biomassa de Araucária.

Na Figura 56 têm-se os valores de massa, para material particulado com diâmetro inferior a $10\ \mu\text{m}$, emitido durante os experimentos de queima da biomassa de Araucária.

Novamente, o método gravimétrico (Impactador de *Andersen*) confirma os valores obtidos pelo amostrador óptico (*DataRam*), de que durante a queima de biomassa, o material particulado fino é emitido em maior concentração.

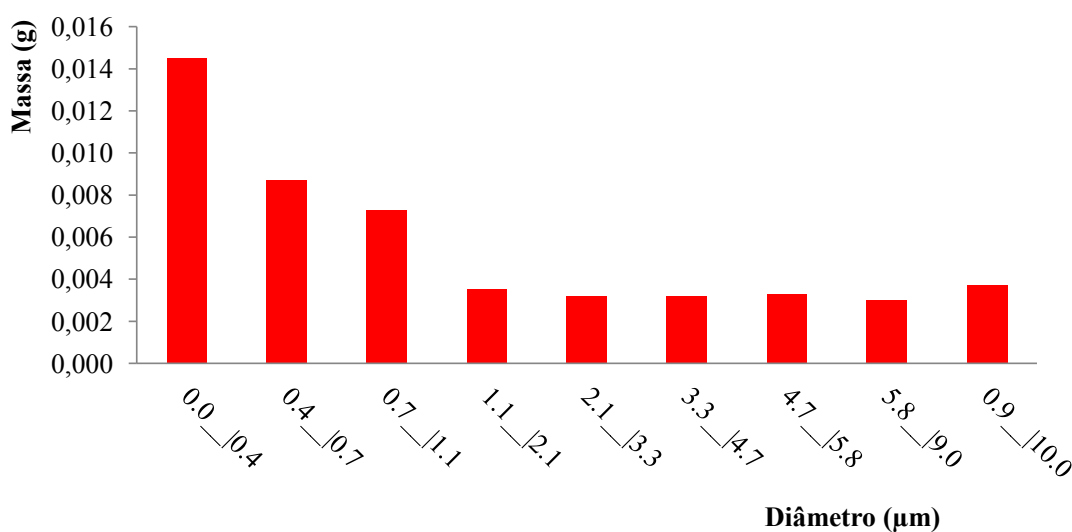


Figura 56- Massa de material particulado em função do diâmetro coletado em cada estágio do Impactador de Cascata de *Andersen*- Todos os Experimentos da Biomassa de Araucária.

4.3 Comparações entre a biomassa da Amazônia e a biomassa de Araucária

Nesta seção foram comparados os resultados obtidos para biomassa da Amazônia com aqueles obtidos nos experimentos de queima da biomassa de Araucária.

Os experimentos referentes às análises químicas e queima em laboratório foram discutidos para ambas as biomassas analisadas.

4.3.1 Caracterização química

Embora o poder calorífico superior tenha sido mais elevado na biomassa de Araucária, em relação à madeira de folhosas (biomassa da Amazônia), este não apresentou diferenças significativas estatisticamente. De modo que, o PCS médio, obtido para as biomassas foi de $16,80 \pm 0,30$ MJ/ kg.

Em se tratando dos teores de lignina e extrativos, observaram-se diferenças estatísticas quando comparadas as biomassas, conforme a Figura 57. Notou-se ainda relação inversa entre os teores de lignina e extrativos, ou seja, a espécie que apresentou maior teor de lignina continha o menor valor de extrativos, e vice-versa.

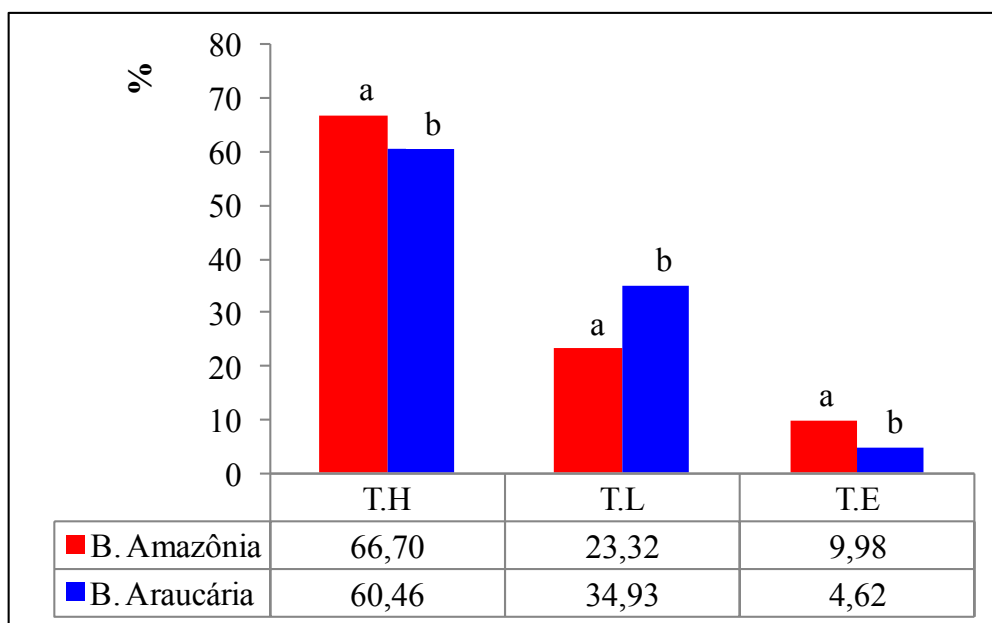


Figura 57- Teores de holocelulose (T.H), lignina (T.L) e extrativos (T.E) para as biomassas da Amazônia e de Araucária.

Assim o teor de lignina na biomassa de Araucária (34,93 %), foi superior ao da biomassa da Amazônia (23,32%). Já os teores de extrativos foram de 4,62 e 9,98 %, para as biomassas de Araucária e da Amazônia, respectivamente.

Ao caracterizarem quimicamente espécies de coníferas e folhosas, Telmo e Lousada (2011), perceberam que embora os valores de PCS, teores de lignina e extrativos em coníferas tendessem a ser mais elevados do que em folhosas, essas diferenças não foram estatisticamente significativas, devido a grande variabilidade encontrada dentro de cada grupo, acrescentaram os autores. No entanto, ao compararem folhosas tropicais com coníferas, Telmo e Lousada (2011), perceberam uma tendência de coníferas apresentarem maior PCS, lignina e extrativos do que estas primeiras. Segundo eles essa tendência não só foi mais pronunciada como também foi estatisticamente significativa ($p < 0,05$).

Em se tratando da análise imediata (Figura 58), apesar da biomassa de Araucária apresentar menor teor de cinzas (2,32 %) e maiores teores de carbono fixo (21,42 %) e material volátil (76,22 %), em comparação com a biomassa da Amazônia, essas diferenças não foram significativas estatisticamente.

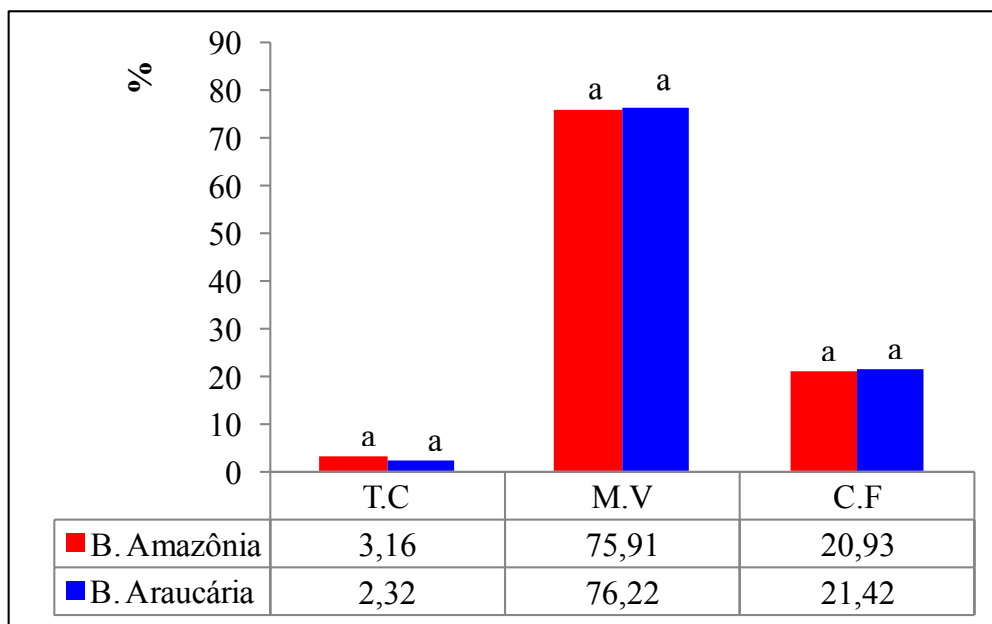


Figura 58- Teores de cinzas (T.C), material volátil (M.V) e carbono fixo (C.F) para as biomassas da Amazônia e de Araucária.

4.3.2 Experimentos de queima em laboratório

Os FE médios de CO_2 ($1.581 \pm 28,88$ g/kg) e $\text{PM}_{2,5}$ ($3,18 \pm 1,35$ g/kg) para biomassa da Amazônia, foram inferiores ao da biomassa de Araucária que foram de $1.708,30 \pm 127,91$ e $5,66 \pm 2,54$ g/kg, respectivamente.

Já os fatores de emissão de CO ($48,61 \pm 6,74$ g/kg) e NO_x ($2,92 \pm 0,18$ g/kg) da biomassa da Amazônia, foram superiores aos da Araucária, que foram de $38,13 \pm 8,90$ g/kg para o CO e $1,54 \pm 0,24$ g/kg para o NO_x . As diferenças entre os FE foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$), exceto para o fator de emissão de $\text{PM}_{2,5}$.

Nota-se que para queima da biomassa de Araucária obtiveram-se os máximos valores de FE de CO_2 e os mínimos de CO, para uma ECM de 94,76 %. Em contrapartida, para biomassa da Amazônia o FE de CO_2 foi inferior e o FE CO foi superior, dada uma ECM média de 94,73 %. Esse resultado nos remete a relações positivas entre o FE de CO_2 e a ECM. Assim, para biomassa de Araucária, cuja ECM foi superior a da biomassa da Amazônia, o fator de emissão de CO_2 também foi superior.

Considerando as possíveis relações entre o FE e a ECM, na Figura 59 foram avaliadas as correlações entre a ECM e os fatores de emissão de gases (CO_2 , CO e NO_x) e $\text{PM}_{2,5}$.

Observou-se que o FE de CO₂ apresentou relação linear positiva com a ECM. No entanto, com baixo coeficiente de determinação (R^2), sendo de 0,22. Em se tratando do fator de emissão de PM_{2,5}, também resultou em correlação positiva, com um coeficiente de correlação de 0,41.

O FE de CO apresentou correlação linear negativa com a ECM, com R^2 de 0,51. Da mesma forma ocorreu para o FE de NO_x, cujo coeficiente de correlação foi de 0,01.

Neto et al. (2009), durante a queima em campo da biomassa da Amazônia, observaram correlação positiva entre o fator de emissão CO₂ e a ECM, e correlações negativas com os FE de CO e CH₄. Da mesma forma, França et al. (2012), durante a queima da biomassa de cana de açúcar da espécie *Saccharum spp*, encontraram correlação negativa para os compostos parcialmente oxidados (CO e hidrocarbonetos não queimados) e positiva para aqueles de oxidação completa (CO₂ e NO_x).

Burling et al. (2010), ao queimarem diversos tipos de combustíveis, perceberam correlação negativa entre o FE de NO_x com a eficiência de combustão modificada. Vê-se que, nas queimas de Burling et al. (2010), assim como ocorreu neste trabalho, foram avaliadas as correlações do FE de NO_x de diferentes espécies de biomassa, o que nos leva a relacionar a emissão deste composto com o teor de nitrogênio do material queimado e não com a ECM.

De forma geral, foram obtidos baixos coeficientes de correlação com a ECM, para todos os compostos analisados. Possivelmente uma quantidade maior de experimentos trouxessem valores mais elevados de R^2 .

De acordo com Telmo e Lousada (2011), o poder calorífico de um material é dependente de sua composição química, mais especificamente dos teores de lignina e extrativos, e que o poder calorífico mais elevado confere maior taxa de queima.

Assim, considerando que a biomassa de conífera apresentou maior teor de lignina, esta quando submetida à combustão, resultou em um fator de emissão de CO₂ e PM_{2,5}, superior ao da biomassa de folhosa. No entanto, para biomassa da Amazônia (folhosa), que continha menor teor de lignina foram obtidos os máximos valores de fator de emissão de CO e NO_x.

Esperava-se que em biomassas com maiores teores de lignina, houvesse um aumento na emissão de NO_x, devido aumento da taxa de queima e da temperatura. Possivelmente o NO_x emitido durante a queima das biomassas esteja relacionado à oxidação do nitrogênio do combustível e não a oxidação do nitrogênio do ar, que é fortemente influenciado pela taxa de queima e ECM. Desta forma, durante a queima da biomassa de Araucária, a baixa emissão de NO_x seria consequência do teor de nitrogênio deste combustível e não dos teores de lignina e extrativos.

Burling et al. (2010), também perceberam que o FE de NO_x é impulsionado principalmente pelo teor de nitrogênio do combustível. Apesar de ressaltarem que este composto é predominante durante a fase de chama, e que o esperado era o aumento do FE de NO_x com o aumento da ECM.

Andreae e Merlet (2001) atribuíram a relação linear encontrada entre a emissão de NO_x e o nitrogênio do combustível, principalmente as baixas temperaturas de combustão atingidas durante a queima de biomassa, em comparação a combustíveis fósseis. Segundo eles, em baixas temperaturas o N_2 atmosférico não é convertido em nitrogênio fixo de forma significativa, de modo que as emissões de espécies de nitrogênio baseiam-se apenas o nitrogênio do combustível.

Ao avaliarem a composição elementar da biomassa de pinus (conífera) e de eucalipto (folhosa), Cortez et al. (2008), obtiveram teores de nitrogênio de 0,06 e 0,30 %, respectivamente para a biomassa de conífera e folhosa. Através dos resultados de Cortez et al. (2008), percebe-se que madeiras de folhosas, ao menos a espécie estudada por estes autores, apresentam teor de nitrogênio cinco vezes superior à biomassas de coníferas. O que possivelmente tenha contribuído para maior fator de emissão de NO_x em madeiras de folhosas se comparadas as coníferas.

Em seus estudos, Amorim et al. (2013), correlacionaram ainda o fator de emissão dos compostos gasosos com o consumo de biomassa. Perceberam um aumento no FE de CO_2 com um maior consumo de biomassa. Em se tratando do FE de CO, reduziu com o aumento do consumo mássico.

Quanto ao diâmetro de partículas inferiores a 2,5 micrômetros, verificou-se que os menores diâmetros ocorreram durante a fase de chama, variando de 0,07 a 0,29 μm para biomassa da Amazônia, e de 0,07 a 0,37 μm para biomassa de Araucária. Na fase de incandescência a variação diametral foi de 0,05 a 0,34 μm e de 0,04 a 0,43 μm , para as biomassas da Amazônia e de Araucária, respectivamente.

Tanto na fase de chama, quanto na fase de incandescência os diâmetros máximos foram emitidos durante a queima da biomassa de Araucária (conífera).

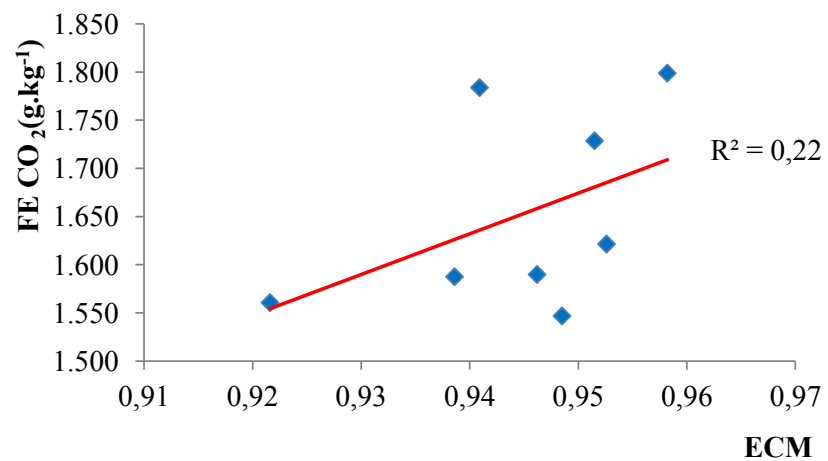
As concentrações de material particulado, apresentaram elevada variação, numa faixa de 18 a 93.180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para a biomassa da Amazônia (folhosa), e de 37 a 554.247 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para a biomassa de Araucária (conífera).

Percebe-se que os maiores diâmetros e concentrações de partículas ocorreram para a queima laboratorial da biomassa de Araucária, se comparado a biomassa da Amazônia.

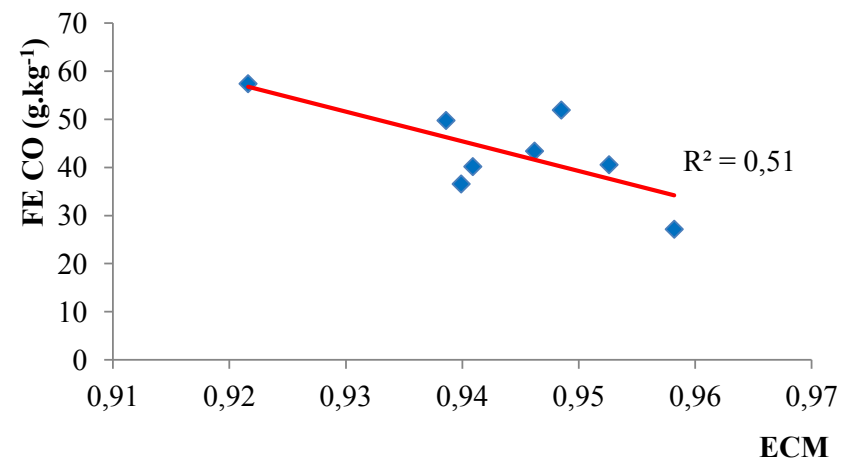
Nos estudos de Hossain et al. (2012), a distribuição diametral em madeira de conífera, tanto na fase de chama quanto na fase de incandescência, também foi mais elevada do que em madeira de folhosa.

A ocorrência de maiores diâmetros de material particulado em madeiras de conífera pode estar relacionada a um maior teor de compostos orgânicos voláteis, uma vez que estes condensam sobre a partícula com a redução da temperatura contribuindo para o aumento do diâmetro, descreveram Hossain et al. (2012).

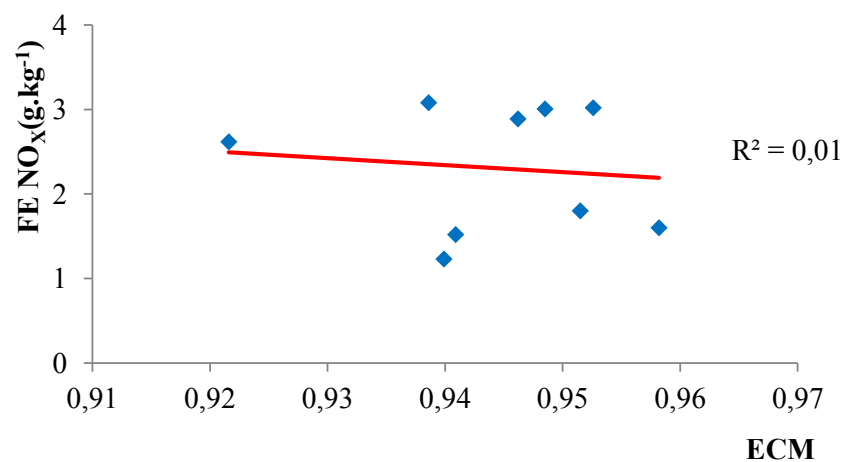
Verificou-se que a concentração de material particulado foi maior na fase de chama, diminuindo na fase de incandescência. Para o primeiro experimento da biomassa da Amazônia, por exemplo, na fase de chama a concentração máxima foi de $87.199 \mu\text{g}/\text{m}^3$, já na fase de incandescência a máxima concentração atingida foi de $15.346 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



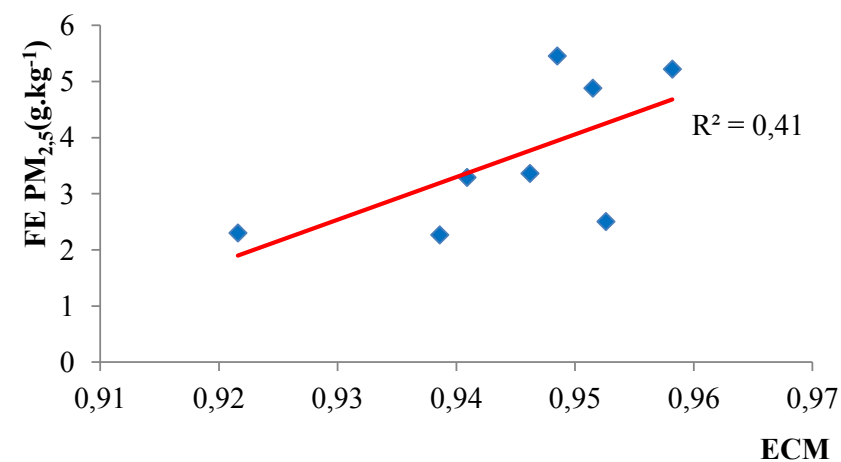
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 59- Correlação entre FE de (a) CO₂, (b) CO, (c) NO_x e (d) PM_{2,5} e ECM.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos durante caracterização química e experimentos de queima em laboratório das biomassas florestais da Amazônia (folhosa) e de Araucária (conífera), permitiram as seguintes conclusões:

No que se refere à caracterização química (análise química imediata, análise química da parede celular) e poder calorífico percebeu-se que:

- não houve diferença significativa entre as biomassas estudadas, quanto à análise imediata, apesar da biomassa de Araucária apresentar menor teor de cinzas e maior teor de carbono fixo e material volátil;
- o teor de lignina foi estatisticamente superior na biomassa de Araucária em relação à biomassa da Amazônia, conforme esperado e descrito na literatura;
- os teores de extrativos foram de 9,98 e 4,62 % para as biomassas da Amazônia e de Araucária, respectivamente;
- o PCS das biomassas foi em média de $16,80 \pm 0,30$ MJ/ kg.

Quanto ao equipamento de queima, possibilitou amostragem simultânea e contínua, tanto de gases quanto de material particulado. Permitiu a observação das fases de combustão (chama e incandescência) de forma didática. Possibilitou a coleta de dados a respeito da temperatura, vazão e variação mássica ao longo do tempo. Fatores relacionados à oscilação e precisão da balança dificultaram o cálculo do FE instantâneo de CO_2 e CO.

Em relação às amostragens de material particulado no interior do duto, seguiram-se as normas específicas desde a definição do local para inserção da sonda de amostragem até a definição do número de pontos no interior da chaminé. Foi garantido elevado número de medições, isto a partir da programação de coleta do *DataRam*, definida em 10 segundos. Com todas estas medidas de precaução, garantiu-se maior confiabilidade nos dados obtidos durante amostragem de $\text{PM}_{2,5}$.

Os principais resultados obtidos durante amostragem de poluentes provenientes de queima de biomassa florestal em laboratório foram:

Para amostragem de gases:

- a) O fator de emissão médio obtido para CO₂, CO e NO_x, respectivamente, foram de:
- 1.581±28,88 g/kg, 48,61±6,74 g/kg e 2,92±0,18 g/kg, para biomassa da Amazônia;
 - 1.708,30±127,91 g/kg, 38,13±8,90 g/kg e 1,54±0,24 g/kg para o NO_x, para biomassa de Araucária;
- b) Observaram-se correlações positivas entre os FE de CO₂ e PM_{2,5} com a ECM.

Para amostragem de PM_{2,5}:

- a) O fator de emissão médio foi de 3,18±1,35 g/kg e 5,66±2,54 g/kg, para as biomassas da Amazônica e de Araucária;
- b) As concentrações de material particulado menores que 2,5 µm variaram de: 18 a 93.180 µg/m³, para a biomassa da Amazônia e de 37 a 554.247 µg/m³ para a biomassa de Araucária;
- c) Menores diâmetros foram emitidos durante a fase de chama e a concentração de partículas ultrafinas (dp<0,1µm) diminuiu com o progresso do processo de combustão;
- d) A biomassa de conífera emitiu partículas maiores e em maior concentração se comparado à biomassa de folhosa;

A biomassa de Araucária apresentou maior teor de lignina em sua composição e consequentemente maior fator de emissão de CO₂ e menor fator de emissão de CO, em comparação à biomassa da Amazônia. Possivelmente, a emissão destes compostos está relacionada ao teor de lignina das biomassas estudadas.

Como uma das principais contribuições deste trabalho pode-se apontar os resultados experimentais de queima a respeito de dois grandes grupos de florestas madeireiras (coníferas e folhosas). Também foram feitas importantes discussões a respeito da composição química da biomassa (teor de lignina e extrativos) e sua influência na emissão de poluentes.

Em estudos posteriores seria interessante avaliar um maior número de biomassas com diferentes teores de lignina e extrativos para quantificar, precisamente, as possíveis correlações entre a emissão de poluentes e a composição química das mesmas.

REFERÊNCIAS

- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **MB 3355**: Efluentes Gasosos em Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Determinação de Material Particulado, 1990.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **MB-3080**: Efluentes Gasosos em Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Determinação da Velocidade e Vazão, 1989.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10700**: Planejamento de Amostragem em dutos e chaminés de fontes estacionárias, 1989.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10701**: Determinação de Pontos de Amostragem em Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias, 1989.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10702**: Efluentes Gasosos em Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Determinação da Massa Molecular Base Seca, 1989.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12020**: Efluentes Gasosos em Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Calibração dos equipamentos utilizados em amostragem - Método de Ensaio, 1992.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8112**: Carvão vegetal- Análise imediata, 1983.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8633**: Carvão vegetal- Determinação do poder calorífico, 1984.
- ALMEIDA FILHO, F. **Monitoramento e controle da emissão de material particulado em uma fonte estacionária**. 2008. 133 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química, Ufscar, São Carlos, 2008.
- ALVES, C. A.; GONÇALVES, C.; PIO, C. A.; MIRANTE, F.; CASEIRO, A.; TARELHO, L.; FREITAS, M. C.; VIEGAS, D. X. Smoke emissions from biomass burning in a Mediterranean shrubland. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 25, p. 3024-3033, ago 2010.
- AMORIM, E. B.; CARVALHO, J. A.; SOARES NETO, T. G.; Anselmo, E.; SAITO, V.O.; DIAS, F.F. Influence of Specimen Size, Tray Inclination and Air Flow Rate on the Emission of Gases from Biomass Combustion. **Atmospheric Environment**, mar 2013.
- ANDREAE, M.O.; MERLET, P. Emissions of trace gases and aerosols from biomass burning. **Global Biogeochemical Cycles**, n. 15, p. 955 – 966, 2001.
- ANENBERG, S. C.; HOROWITZ, L. W.; TONG, D.Q; WEST, J.J. An estimate of the global burden of anthropogenic ozone and fine particulate matter on premature human mortality using atmospheric modeling. **Environmental Health Perspectives**, v. 118, n. 9, p. 1189-95, set. 2010.
- BRITISH STANDARD METHOD. **BS 3405**: Measures of Particulate Emission Including Grit and Dust (Simplified Method), (1983).

BURLING, I.; YOKELSON, R.; GRIFFITH, D. W.T; JOHNSON, T.J.; VERES, P.; ROBERTS, J.M.; WARNEKE, C.; URBANSKI, S.P.; REARDON, J.; WEISE, D.R.; HAO, W.M.; GOUW, J. Laboratory measurements of trace gas emissions from biomass burning of fuel types from the southeastern and southwestern United States. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 22, p. 11115-11130, 25 nov 2010.

CARVALHO JUNIOR, J. A. de; MCQUAY, M. Q. **Princípios de combustão aplicada**. Florianópolis: Ufsc, 2007. 175 p.

CETESB. **L9. 217**: Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Determinação de Material Particulado com o Sistema Filtrante no interior do Duto ou Chaminé, 1989.

CETESB. **L9. 221**: Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Determinação dos Pontos de Amostragem, 1990.

CETESB. **L9. 222**: Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Determinação da velocidade e vazão dos gases, 1992.

CETESB. **L9. 223**: Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Determinação da massa molecular seca e do excesso de ar do fluxo gasoso, 1992.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA 436/2011**: Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007, 2011.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **BIOMASSA para energia**. Campinas: Unicamp, 2009. 728 p.

COSTA, M. A. M.; CARVALHO, J. A.; NETO, T.G.S.; ANSELMO, E.; LIMA, B.A; KURA, L.T.U; SANTOS, J.C. Real-time sampling of particulate matter smaller than 2.5 μm from Amazon forest biomass combustion. **Atmospheric Environment**, v. 54, p. 480-489, jul 2012.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, n. 2, p. 219-230, 2004.

DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 2ª Ed.São Paulo: Signus Editora, 2000. 100p.

EPA (2010). *Emissões de metano e óxido nitroso proveniente de fontes naturais* . EUA Agência de Proteção Ambiental, Washington, DC, EUA.

ESTRELLAN, C. R.; IINO, F. Toxic emissions from open burning. **Chemosphere**, v. 80, n. 3, p. 193-207, jun. 2010.

EVANS, J.; DONKELAAR, A.; MARTIN, M.; BURNETT, R.; RAINHAM, D.G.; BIRKETT, N.J.; KREWSKI, D. Estimates of global mortality attributable to particulate air pollution using satellite imagery. **Environmental research**, v. 120, p. 33-42, 6 set. 2012.

FRANÇA, D. A.; LONGO, K. M.; NETO, T. G. S.; SANTOS, J.C.; FREITAS, S.R.; RUDORFF, B.F.T.; CORTEZ, E.V.; ANSELMO, E.; CARVALHO, J.A. Pre-Harvest Sugarcane Burning: Determination of Emission Factors through Laboratory Measurements. **Atmosphere**, v.3, p. 164-180, feb 2012.

GARCIA, D. P. **Caracterização química, física e térmica de Pellets de madeira produzidos no Brasil**.2010. 103 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Materiais, Unesp, Guaratinguetá, 2010.

HILSDORF, J. W. et al. **Química tecnológica**. São Paulo: Cengage Learning, 2004. 339 p.

HOSSAIN, A.M.M.; PARK, S.; KIM, J.S.; PARK, K. Volatility and mixing states of ultrafine particles from biomass burning. **Journal of hazardous materials**, v. 205-206, p. 189-97, 29 fev 2012.

HOSSEINI, S.; LI, Q.; COCKER, D.; WEISE, D.; MILLER, A.; SHRIVASTAVA, M.; MILLER, J.W.; MAHALINGAM, S.; PRINCEVAC, M.; JUNG, M. Particle size distributions from laboratory-scale biomass fires using fast response instruments. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 16, p. 8065-8076, 30 ago 2010.

IBAMA. **Ibama prossegue o combate a incêndios florestais em várias regiões do país**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/publicadas>>. Acesso em: 04 fev. 2013.

JANHALL, S.; ANDREAE, M.O.; POSCHI, U. Biomass burning aerosol emissions from vegetation fires: particle number and mass emission factors and size distributions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 3, p. 1427-1439, 2010.

KISTLER, M.; SCHMIDL, C.; PADOUVAS, E.; GIEBL, H.; LOHNINGER, J.; ELLINGER, R.; BAUER, H.; PUXBAUMA, H. Odor, gaseous and PM₁₀ emissions from small scale combustion of wood types indigenous to Central Europe. **Atmospheric Environment**, v. 51, p. 86-93, maio 2012.

KLOCKER, U.; MUÑIZ, G.I.B.; HERNANDEZ, J.A.; ANDRADE, A.S. **Química da Madeira**. 3. ed. Curitiba: Fupef do Paraná, 2005. 86 p. Material didático.

LIPPI, G.; RASTELLI, G.; MESCHI, T.; BORGHI, L.; CERVELLIN, G. Pathophysiology, clinics, diagnosis and treatment of heart involvement in carbon monoxide poisoning. **Clinical biochemistry**, v. 45, n. 16-17, p. 1278-85, nov 2012.

LORA, E. E. S. **Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte**. 2ª Ed.Brasília, ANEEL, 2000. 218p.

MAO, Y. H.; LI, Q. B.; ZHANG, L.; CHEN, Y.; RANDERSON, J.T.; CHEN, D.; LIOU, K. N. Biomass burning contribution to black carbon in the Western United States Mountain Ranges. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, n. 21, p. 11253-11266, 11 nov 2011.

MATTOS, P. P.; BORTOLI, C. ; MARCHESAN, R.; ROSOT, N. C. Caracterização Física, Química e Anatômica da Madeira de Araucária Angustifolia. p. 2-5, 2006.

MIRANDA, M. T.; ARRANZ, J. I.; ROJAS, S.; MONTERO, I. Energetic characterization of densified residues from Pyrenean oak forest. **Fuel**, v. 88, n. 11, p. 2106-2112, nov 2009.

NAEHER, L. P.; BRAUER, M.; LIPSETT, M.; ZELIKOFF, J.T.; SIMPSON, C.D.; KOENIG, J.Q.; SMITH, K.R. Woodsmoke health effects: a review. **Inhalation toxicology**, v. 19, n. 1, p. 67-106, jan. 2007.

NETO, T. G.S.; CARVALHO, J. A.; VERAS, C. A. G.; ALVARADO, E.C.; GIELOW, R.; LINCOLN, E.N.; CHRISTIAN, T.J.; YOKELSON, R.J.; SANTOS, J.C. Biomass consumption and CO₂, CO and main hydrocarbon gas emissions in an Amazonian forest clearing fire. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 2, p. 438-446, jan 2009.

NETO, T.G.S.; CARVALHO, J.A.; CORTEZ, E.V.; AZEVEDO, R.G.; OLIVEIRA, R.A.; FIDALGO, W.R.R.; SANTOS, J.C. Laboratory evaluation of Amazon Forest biomass burning emissions. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 2, p. 7455-7461, abr 2011.

OANH, N. T. K.; BICH, T. L.; TIPAYAROM, D.; MANADHAR, B.R.; PRAPAT, P.; SIMPSON, C.D.; LIUB, L.S. Characterization of particulate matter emission from open burning of rice straw. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 2, p. 493-502, 2011.

PIMENTA, A. S.; BARCELLOS, D. C.; OLIVEIRA, E. **Carbonização**. Viçosa: Ufv, 2008. 98 p. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAetvAAJ/energia-madeira-2008-apostila>>. Acesso em: 05 fev. 2013.

POPE, C.A.; DOCKERY, D.W. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. **J. Air & Waste Manage. Assoc.**, v.56, p. 709 -742, 2006.

RABELO, E. R. C. **Análise teórica e experimental sobre incandescência em espécimes de madeira**. 2003. 120 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Energia, Unesp, Guaratinguetá, 2003.

SEMPLE, S.; DEVAKUMAR, D.; FULLERTON, D. G.; THORNE, P.S.; METWALI, N.; COSTELLO, A.; GORDON, S.B.; MANANDHAR, D.S.; AYRES, J.G. Airborne Endotoxin Concentrations in Homes Burning Biomass Fuel. **Environmental Health Perspectives**, v. 118, n. 7, p. 988-991, 2010.

SILVA, S. R.; LONGO, K. M.; HACON, S. S. Queima de biomassa e doenças respiratórias no sul da Amazônia brasileira. **Amazon**. v. 13, n. 2, p. 337-351, 2010.

SOUSA, V.; CARDOSO, S.; MIRANDA, I.; PEREIRA, H. Caracterização da composição química da madeira de *Quercus faginea*. In: CONGRESSO FLORESTAL NACIONAL, 6., 2009, Ponta Delgada. **A floresta num mundo Globalizado**. Ponta Delgada: Spcf, 2009. p. 612 - 617. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10400.5/1718>>. Acesso em: 08 jan. 2013.

TAPPI, *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*. **T 204: Solvent extractives of wood and pulp**, 1997.

TAPPI, *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*. **T 222: Acid-insoluble lignin in wood and pulp**, 1998.

TELMO, C.; LOUSADA, J. The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1663-1667, maio 2011.

WEI, W.; ZHANG, W.; HUA, D.; OU, L.; TONG, Y.; SHEN, G.; SHEN, H.; WANG, X. Emissions of carbon monoxide and carbon dioxide from uncompressed and pelletized biomass fuel burning in typical household stoves in China. **Atmospheric Environment**, v. 56, p. 136-142, set 2012.

WILLIAMS, A.; JONES, J. M.; MA, L.; POURKASHANIAN, M. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 113-137, abr 2012.

YOKELSON, R. J.; BURLING, I. R.; URBANSKI, S. P.; ATLAS, E. L.; ADACHI, K.; BUSECK, P. R.; WIEDINMYER, C.; AKAGI, S. K.; TOOHEY, D. W.; WOLD, C. E. Trace gas and particle emissions from open biomass burning in Mexico. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, n. 14, p. 6787-6808, 18 jul 2011.