

**DETECÇÃO DE GASES POLUENTES E AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES TÉRMICAS E REOLÓGICAS DAS MISTURAS BINÁRIAS
(DIESEL E BIODIESEL)**

ALINE MARTINS ROCHA CRESPO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MAIO DE 2013

**DETECÇÃO DE GASES POLUENTES E AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES TÉRMICAS E REOLÓGICAS DAS MISTURAS BINÁRIAS
(DIESEL E BIODIESEL)**

ALINE MARTINS ROCHA CRESPO

“Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências Naturais”.

Orientador: Prof. Marcelo Silva Sthel

Coorientadora: Prof^ª. Maria Priscila Pessanha de Castro

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MAIO DE 2013

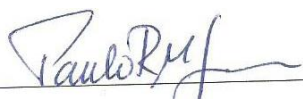
**DETECÇÃO DE GASES POLUENTES E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
TÉRMICAS E REOLÓGICAS DAS MISTURAS BINÁRIAS (DIESEL E
BIODIESEL)**

ALINE MARTINS ROCHA CRESPO

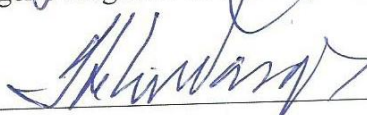
“Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências Naturais”.

Aprovada em 22 de maio de 2013.


Comissão Examinadora:



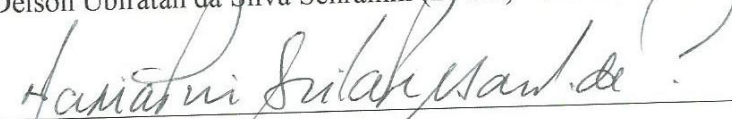
Prof. Paulo Rogério Nogueira de Souza (D. Sc.) – IFF/Macaé



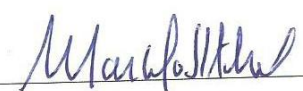
Prof. Helion Vargas (D. Sc.) – LCFIS/CCT/UENF



Prof. Delson Ubiratan da Silva Schramm (D. Sc.) – LCFIS/CCT/UENF



Profª. Maria Priscila Pessanha de Castro (D. Sc.) – LCFIS/CCT/UENF
(Coorientadora)



Prof. Marcelo Silva Sthel (D. Sc.) – LCFIS/CCT/UENF
(Orientador)

Dedico esta tese a Deus, minha família, amigos, colegas de trabalho e orientadores pelo apoio, força, incentivo, companheirismo e amizade. Sem eles nada disso seria possível.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

Aos meus pais, Pedro e Rosélia, pela educação que me foi dada, pela força para continuar meus estudos e paciência. Ao meu marido, Júnior, pelo carinho, companheirismo, pela total compreensão e por me incentivar em todos os momentos.

Ao professor Dr. Marcelo Silva Sthel (orientador) e à professora Dr^a. Maria Priscila Pessanha de Castro (coorientadora), por acreditarem em mim, me mostrarem o caminho da ciência, por serem exemplos de profissionais e que sempre farão parte da minha vida.

À empresa que doou as amostras analisadas nesta tese. Agradeço também a todas as pessoas que me auxiliaram ligando o motor, o que possibilitou a coleta dos dados.

Ao Dr. Helion Vargas, pela doação do motor, possibilitando a elaboração desta tese, e aos demais professores doutores que me ajudaram transmitindo um pouco de conhecimento.

A todos os meus amigos e familiares, que me incentivaram sempre e pela boa convivência.

Aos colegas de Laboratório de Ciências Físicas, em especial Georgia, Guilherme, Juliana, Luisa, Mila, Sâmilla e Wellington, e aos técnicos Luís, Sérgio e Israel que me ajudaram solucionando os problemas.

Aos órgãos que financiaram esta dissertação: Capes, Cnpq e Faperj.

Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Se estamos possuídos por uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho.

Dalai Lama

RESUMO

A poluição atmosférica é um dos mais graves problemas ambientais da atualidade, responsável por diversos fenômenos atmosféricos. Um dos principais emissores de gases poluentes é o setor de transporte devido ao intenso uso dos combustíveis fósseis. Com o objetivo de avaliar a emissão dos gases poluentes, diversos estudos e pesquisas têm sido desenvolvidos por diferentes países. Neste cenário, o Brasil se destaca devido à preocupação em reduzir estes impactos ambientais através da substituição dos combustíveis fósseis por combustíveis renováveis, tais como o biodiesel, que apresenta como sua principal vantagem a redução do gás CO₂. Desta forma, apesar de o Brasil apresentar uma predominância na utilização de combustíveis fósseis, oriundos em sua maioria do setor de transporte rodoviário, no ano de 2005 o governo brasileiro introduziu o Programa Brasileiro de Biodiesel, que incentiva o uso do biodiesel adicionado ao diesel em pequena proporção, visando à redução da poluição, sendo esta mistura denominada de mistura binária (BXX), onde a quantidade de biodiesel está sendo aumentada gradualmente. Por este motivo, verificamos a necessidade de estudar as reais emissões dessas misturas, utilizando neste estudo o biodiesel de soja junto ao óleo diesel, obtendo as seguintes misturas: B5, B10, B15, B20, B25 e B50 e as analisamos com técnicas fototérmicas e eletroquímicas que se mostraram sensíveis na detecção dos gases C₂H₄, N₂O, CO₂, CO e NO_x. Neste estudo, também realizamos uma comparação entre as emissões dos óxidos de nitrogênio e as propriedades de difusividade e viscosidade. Para este estudo, utilizamos a técnica fototérmica denominada de Lente Térmica.

Palavras-chave: biodiesel; gases poluentes; técnicas espectroscópicas; eletroquímicas.

ABSTRACT

Air pollution is one of the most serious environmental problems today, responsible for various atmospheric phenomena. One of the major emitters of greenhouse gases is the transport sector due to the intensive use of fossil fuels. Aiming to evaluate the emission of pollutants, many studies and surveys have been developed by different countries. In this scenario, Brazil stands out because of the concern to reduce these environmental impacts through the replacement of fossil fuels with renewable fuels such as biodiesel, which has as main advantage the reduction of CO₂ emissions. This manner, despite Brazil presents predominance in the use of fossil fuels in the transport sector the government introduced the Brazilian Biodiesel Program, in 2005, with the aim to reduce air pollution that encourages the use of biodiesel added to diesel small proportion of this blend is called binary mixture (BXX), where the amount of biodiesel is gradually increased. In order to study the actual emissions from these blends by using this study soybean biodiesel with diesel oil, obtaining the following mixtures: B5, B10, B15, B20, B25 and B50 and analyzed with photothermal and electrochemical techniques that were sensitive in the detection of gases C₂H₄, N₂O, CO₂, CO and NO_x. In addition we performed a comparison between nitrogen oxides emissions and properties of diffusivity and viscosity using photothermal technique called Thermal Lens.

Keywords: biodiesel; pollutant gases; spectroscopic techniques; electrochemical.

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Emissões de GGE no período de 1978 a 2010 (NOAA, 2012).</i>	6
<i>Figura 2 - Distribuição da matriz energética mundial, 2010 (Adaptação REN21, 2011).</i>	7
<i>Figura 3 - Distribuição da matriz energética brasileira, 2011 (Brasil, 2012).</i>	7
<i>Figura 4 - Produção de biodiesel (em t de barris/dia) por país, de 2006 a 2010 (U.S. Energy Information Administration, 2011).</i>	9
<i>Figura 5 - Porcentagem de cada matéria-prima usada na produção de biodiesel no Brasil, no ano de 2011 (até novembro) (ANP, 2012).</i>	9
<i>Figura 6 - Representação esquemática das relações entre a atividade dos transportes rodoviários e os impactos sobre as principais questões ambientais (Tavares, 2011).</i>	12
<i>Figura 7 - Efeito fotoacústico</i>	21
<i>Figura 8 - Esquema de princípio de funcionamento do laser convencional e do laser de cascata quântica.</i>	27
<i>Figura 9 - Diagrama de energia de um laser de cascata quântica. Cada estágio (região injetora mais ativa) possui espessura de 55 nm. Estão exibidos os níveis de energia e as distribuições de probabilidade correspondentes obtidas a partir da solução da equação de Schrödinger (Curl et al., 2010; Faist et al., 1996).</i>	28
<i>Figura 10 - O painel superior é o espectro de transmissão de vários metros de ar ao nível do mar. O painel inferior representa a sintonização de comprimentos de onda pela temperatura de LCQs–DFB desenvolvidos para operar em regiões selecionadas das janelas atmosféricas, nas quais a maioria dos gases possui impressões digitais de absorção (Curl et al., 2010).</i>	29
<i>Figura 11 - Célula fotoacústica ressonante</i>	30
<i>Figura 12 - Esquema da célula fotoacústica diferencial.</i>	32
<i>Figura 13 - Esquema de detecção do analisador URAS</i>	14
<i>(www.scielo.br/img/revistas/ce/v54n332/14f1.gif)</i>	33
<i>Figura 14 - Funcionamento do Sensor Eletroquímico.</i>	35
<i>Figura 15 - Membrana Hidrofóbica (Ponzoni, 2007).</i>	36
<i>Figura 16 - Formação da Lente Térmica.</i>	37
<i>Figura 17 - Variação do índice de refração em função da temperatura.</i>	38
<i>Figura 18 - Aparato experimental da técnica de LT</i>	38
<i>Figura 19 - Curva típica do sinal de LT divergente.</i>	40

<i>Figura 20 - Arranjo Experimental da FA tendo como fonte de excitação o laser de CO₂.</i>	43
<i>Figura 21 - Foto frontal e lateral da célula fotoacústica descrita da seção 2.3.6A.</i>	44
<i>Figura 22 - Curva de ressonância do gás etileno</i>	45
<i>Figura 23 - Limite de detecção para o gás etileno utilizando a fotoacústica.</i>	46
<i>Figura 24 - Gráfico do sinal versus tempo, teste para confirmar a presença de etileno.</i>	47
<i>Figura 25 - Arranjo experimental do espectrômetro fotoacústico acoplado a um Laser de Cascata Quântica.</i>	48
<i>Figura 26 - Laser de Cascata Quântica usado nas medidas de N₂O.</i>	49
<i>Figura 27 - A Célula Fotoacústica Diferencial.</i>	50
<i>Figura 28 - Gráfico do sinal fotoacústico versus temperatura da mistura certificada de 5ppmv de óxido nitroso.</i>	51
<i>Figura 29 - Espectro do óxido nitroso.</i>	52
<i>Figura 30 - Comparação do espectro experimental do N₂O e da água.</i>	53
<i>Figura 31 - Scan da frequência de ressonância da célula fotoacústica.</i>	54
<i>Figura 32 - Curva de calibração da detecção fotoacústica do N₂O.</i>	55
<i>Figura 33 - Foto do Analisador Infravermelho URAS.</i>	56
<i>Figura 34 - Foto do Analisador TEMPEST</i>	57
<i>Figura 35 - Aparato experimental de LT.</i>	58
<i>Figura 36 - Concentração de etileno em diferentes misturas binárias.</i>	60
<i>Figura 37 - Concentração de óxido nitroso em diferentes misturas binárias.</i>	62
<i>Figura 38 - Gases encontrados nas misturas binárias</i>	63
<i>Figura 39 - Concentração de dióxido de carbono em diferentes misturas binárias</i>	65
<i>Figura 40 - Concentração de monóxido de carbono em diferentes misturas binárias.</i>	67
<i>Figura 41 - Concentração de óxidos de nitrogênio em diferentes misturas binárias</i>	69
<i>Figura 42 - Correlação entre as propriedades sendo: (A) Concentração de óxidos de nitrogênio em diferentes misturas binárias, (B) valor da difusividade térmica das misturas binárias e (C) Valor da viscosidade das misturas binárias.</i>	70

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Consumo de energia no Brasil em 2011 (Brasil, 2012). -----</i>	<i>8</i>
<i>Tabela 2 - Reação de transesterificação através das rotas metílica e etílica. R, R' e R'' representam os ácidos graxos presentes na cadeia dos óleos vegetais. -----</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 3 - Diferentes tipos de ésteres e suas respectivas viscosidades (Bueno, 2007). -----</i>	<i>41</i>

SUMÁRIO

<i>Agradecimentos</i> -----	v
RESUMO -----	vii
ABSTRACT -----	viii
<i>Lista de Figuras</i> -----	ix
<i>Lista de Tabelas</i> -----	xi
Capítulo 1 -----	1
1 Introdução -----	1
Objetivos -----	4
Capítulo 2 -----	5
2 Revisão bibliográfica -----	5
2.1 Biodiesel -----	8
2.2 Os impactos provenientes das emissões de gases derivados da combustão do diesel e biodiesel -----	11
2.2.1 Etileno - C ₂ H ₄ -----	13
2.2.2 Óxido nitroso - N ₂ O-----	13
2.2.3 Dióxido de Carbono - CO ₂ -----	15
2.2.4 Monóxido de carbono – CO-----	16
2.2.5 Óxidos Nítricos - NO _x -----	17
2.3 A técnica Fotoacústica -----	19
2.3.1 Histórico da Espectroscopia Fotoacústica-----	19
2.3.2 Efeito FA-----	21
2.3.3 Espectroscopia Fotoacústica-----	22
2.3.4 Modelo matemático da FA-----	23
A - Amostra monocomponente-----	23
B - Amostras multicomponentes-----	25
2.3.5 Fontes de excitação-----	26
A - Laser CO ₂ -----	26
B - Laser de Cascata Quântica-----	26
2.3.6 Célula fotoacústica-----	30

A - Célula fotoacústica ressonante -----	30
B - Célula fotoacústica ressonante diferencial-----	31
2.4 Técnicas complementares -----	32
2.4.1 Analisador Infravermelho de Gases - Uras -----	32
2.4.2 Sensores eletroquímicos -----	34
2.4.2.1 Funcionamento -----	35
2.4.3 Técnica de Lente Térmica (LT)-----	37
2.4.3.1 Efeito de Lente Térmica -----	37
2.4.3.2 Modelo matemático utilizado na técnica de Lente Térmica -----	39
2.4.4 Viscosidade -----	41
Capítulo 3 -----	42
3 Metodologia -----	42
3.1 Procedimentos de preparo e coleta das amostras -----	42
3.2 Espectroscopia Fotoacústica utilizando como fonte laser de dióxido de carbono para detecção do gás etileno -----	43
3.2.1 Configuração experimental -----	43
3.2.2 Frequência de ressonância -----	45
3.2.3 Calibração do Espectrômetro Fotoacústico-----	46
3.2.4 Medidas para confirmar a presença de etileno -----	47
3.3 Espectroscopia Fotoacústica com laser de cascata quântica para detecção do óxido nitroso -----	48
3.3.1 Configuração experimental -----	48
3.3.2 Calibração do Espectrômetro Fotoacústico acoplado a Laser de Cascata Quântica. -----	50
3.3.3 Frequência de ressonância -----	53
3.3.4 Calibração do Espectrômetro Fotoacústico-----	54
3.4 Técnica de análise de gases com o infravermelho (URAS) para a detecção do dióxido de carbono -----	55
3.5 Técnica Eletroquímica (TEMPEST 100) para a detecção do monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio -----	56

3.6 Técnica de Lente Térmica para análise da difusividade térmica -----	57
3.7 Viscosímetro para a análise da viscosidade -----	58
<i>Capítulo 4</i> -----	59
<i>4 Resultados e discussões</i> -----	59
4.1 Detecção de etileno-----	59
4.2 Detecção de óxido nitroso -----	61
4.3 Detecção de dióxido de carbono-----	65
4.4 Detecção do monóxido de carbono -----	66
4.5 Correlações entre a viscosidade e difusividade térmica com a emissão de óxidos de nitrogênio -----	68
<i>5 Conclusões e Perspectivas</i> -----	72
<i>Lista de publicações</i> -----	73
<i>Referências</i> -----	75
<i>ANEXOS</i> -----	102
Anexo A - Lei 11097-----	102
Anexo B - Configurações experimental para otimização da montagem experimental -----	109
Anexo C - NR15 atualizada em 2011 -----	112

Capítulo 1

1 Introdução

A poluição atmosférica é um dos mais graves problemas ambientais da atualidade, sendo o causador de diversos fenômenos atmosféricos, tais como: chuva ácida, smog fotoquímico, destruição da camada de ozônio e o aquecimento global. (Steffen *et al.*, 2004; IPCC, 2007; Hansen *et al.*, 2008; Meinshausen *et al.*, 2009; Hansen and Sato, 2004; Nathan *et al.*, 2008; Siddall *et al.*, 2009; Myles *et al.*, 2009; Sthel *et al.*, 2010; Rosenzweig *et al.*, 2008; Solomon *et al.*, 2009; Trenberth *et al.*, 2006; Hansen and Nazarenko, 2004; Hansen *et al.*, 2005; Michael *et al.*, 1998). A atividade humana é a principal causa desta poluição, sendo o setor de transporte é apontado como um importante gerador de emissões gasosas, pois usa intensamente combustíveis de origem fóssil. O Brasil privilegiou o transporte rodoviário, portanto é um grande consumidor de óleo diesel. Como consequência, observa-se uma intensa poluição atmosférica nos grandes centros urbanos brasileiros.

Com o objetivo de reduzir os impactos ambientais causados pela poluição atmosférica, diversos órgãos governamentais de vários países têm discutido a substituição do combustível fóssil por fontes menos poluidoras e renováveis como o biodiesel e o álcool. Dentre as vantagens do uso do biodiesel como fonte combustível, podemos destacar a redução da emissão de dióxido de carbono (CO₂) (Masjuk and Sapuan, 1995), e a ausência de enxofre (Canakci, 2007).

Por estes motivos, diversos países adotaram o biodiesel como fonte combustível sendo o mesmo instituído no Brasil em 2005 através da Lei nº. 11.097, elaborada pelo Programa Brasileiro de Biodiesel (ANP, 2005), que determina a adição de porcentagens de biodiesel no diesel formando uma mistura binária chamada BXX (sendo XX a porcentagem de biodiesel na mistura). O biodiesel é um combustível renovável definido como um mono-álquil éster derivado de óleo vegetal ou gordura animal.

O estudo dos gases provenientes da combustão de motores diesel é de extrema importância, pois pequenas alterações na atmosfera dos gases traços podem ocasionar diversos danos ao ambiente e saúde humana. Diversas moléculas de interesse ambiental absorvem no infravermelho, desta forma a Espectroscopia Fotoacústica utilizando da radiação no infravermelho torna-se uma ferramenta poderosa para a análise destas

moléculas, que possuem um coeficiente de absorção relativamente alto, sendo possível detectar concentrações muito baixas da ordem de partes por milhão em volume (ppmv) utilizando a Espectroscopia Fotoacústica.

A Espectroscopia Fotoacústica apresenta diversas vantagens tais como: versatilidade, baixo custo, alta sensibilidade e seletividade, boa resolução temporal, facilidade de operação e aplicabilidade de campo, diferentemente das técnicas tradicionais como a cromatografia, que necessitam de preparação e manuseio das amostras, além de apresentar dificuldades para a realização de medidas em tempo real. A espectroscopia de gases na região do infravermelho é atualmente muito utilizada em uma grande variedade de aplicações em diversas áreas, das quais podemos destacar: biologia, medicina e física. Dentro das possíveis aplicações, podemos citar o monitoramento das emissões de gases associados ao aquecimento global (Sigrist *et al.*, 2008; Gondal *et al.*, 2012; Mothe *et al.*, 2010).

Neste trabalho, foi realizada a análise das emissões de gases da combustão de um motor de bancada a diesel, abastecido com misturas binárias (diesel e biodiesel), sendo detectados os seguintes gases: dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e o etileno (C_2H_4).

A motivação deste estudo deve-se ao fato que o CO_2 , assim como o N_2O , é um gás estufa (IPCC, 2007), o CO é um gás danoso à saúde humano e um modulador de metano na atmosfera (Lijie *et al.*, 2009; Odón *et al.*, 2007; Bruh and Crutzen, 1999; Latha and Badarinath, 2004; Seinfeld and Pandis, 2006; Ray *et al.*, 2009; Maitre *et al.*, 2006; Townsend and Maynard, 2002; Favory *et al.*, 2006; Lindell *et al.*, 2009; Gao *et al.*, 2005; National Oceanic and Atmospheric Administration National Climatic Data Center, 2010; US Environmental Protection Agency, 2010; Brook *et al.*, 2004), os NO_x são gases geradores de chuva ácida (MgGonigle *et al.*, 2004; Xie *et al.*, 2009; Brunekreef and Sunyer, 2003; Ramadour *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 2003) e, junto ao gás C_2H_4 , que é um composto orgânico volátil (COV), na presença de radiação solar produz o ozônio troposférico, que é responsável pelo smog fotoquímico e afeta diretamente a saúde humana e o ambiente (Abeles and Heggstad, 1973; Seinfeld, 1989; Lefohn and Foley, 1993; Atkinson, 2000; Wolf and Korsog, 1992; Teodoro *et al.*, 2010; Weidmann *et al.*, 2004; McCulloch *et al.*, 2005).

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica do biodiesel como uma fonte de energia renovável e da matriz energética brasileira. Também é feita uma discussão sobre a poluição atmosférica e suas consequências. Faz-se ainda uma

introdução à Espectroscopia Fotoacústica incluindo, o histórico, o efeito físico, o modelamento matemático e uma descrição experimental da montagem. Serão apresentadas também técnicas complementares para detecção de gases, tais como: Sensores Eletroquímicos e Analisador Infravermelho. E, para determinação de propriedades térmicas e reológicas das amostras estudadas, serão apresentados os conceitos básicos relacionados à técnica de Lente Térmica.

No Capítulo 3, é apresentada a metodologia utilizada neste trabalho, o que inclui o procedimento de coleta dos gases, detalhamento e o alinhamento da montagem e o uso das técnicas complementares.

No Capítulo 4, serão apresentados os resultados e discussões dos dados obtidos nesta tese. Foram detectados gases como: etileno, óxido nitroso, dióxido de carbono, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio na faixa de ppmv, mostrando a sensibilidade e seletividade das técnicas utilizadas neste trabalho; também identificamos os picos dos gases metanos e formaldeído presentes nas misturas binárias de forma qualitativa, pois não era o objetivo do estudo. Nos resultados também apresentamos a correlação das propriedades de viscosidade e difusividade térmica em função da emissão dos óxidos de nitrogênio. Por fim, no Capítulo 5, serão apresentadas a conclusão e as perspectivas futuras.

Objetivos

O objetivo principal deste trabalho consiste na avaliação de gases poluentes (C_2H_4 , N_2O , CO_2 , CO , NO_x) provenientes da exaustão de um motor de bancada diesel, abastecido com misturas binárias de biodiesel de soja/diesel para diferentes concentrações B5, B10, B15, B20, B25 e B50, utilizando métodos Fototérmicos e Eletroquímicos (Espectrômetro Fotoacústico e Sensores Eletroquímicos).

Este trabalho também teve como objetivo avaliar as propriedades térmicas e reológicas das misturas binárias e correlacioná-las com as emissões dos óxidos de nitrogênio utilizando a técnica fototérmica, conhecida como Lente Térmica.

Capítulo 2

2 Revisão bibliográfica

A motivação deste trabalho deve-se à preocupação decorrente da intensificação dos gases do efeito estufa a partir da Revolução Industrial até os dias de hoje. Esta intensificação tem causado inúmeros danos tanto ao ambiente quanto à sociedade humana. Isto pode ser verificado no relatório de 2007, apresentado pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas - IPCC, que relata valores de concentrações de gases estufa desde a Revolução Industrial até o ano de 2005. Neste relatório pode-se verificar que a concentração do principal gás estufa, o dióxido de carbono (CO_2), aumentou de 280 ppmv para 379 ppmv. Da mesma forma, outros gases estufa como o metano (CH_4) subiu de 715 ppbv para 1,774 ppmv e o óxido nitroso (N_2O) elevou 270 ppbv a 319 ppbv (IPCC, 2007).

Segundo a Administração Nacional Atmosférica e Oceânica dos EUA - NOAA (2012) (Figura 1), a taxa de crescimento de CO_2 aumentou durante os últimos 31 anos (1979-2011), com média de cerca de 1,4 ppmv por ano antes de 1995 e de 1,9 ppmv por ano consecutivamente. Além disso, este documento menciona que a taxa de crescimento do metano diminuiu de 1983 até 1999, o que pode estar relacionado ao colapso econômico da União Soviética. De 1999 a 2006, a carga de CH_4 foi aproximadamente constante, mas desde 2007, a média global de CH_4 começou a aumentar novamente. As causas para os recentes aumentos são temperaturas quentes no Ártico, em 2007 e aumento de precipitação nos trópicos, em 2007 e 2008 (Dlugokencky *et al.*, 2009). O óxido nitroso (N_2O) continua aumentando a uma taxa de crescimento relativamente uniforme.

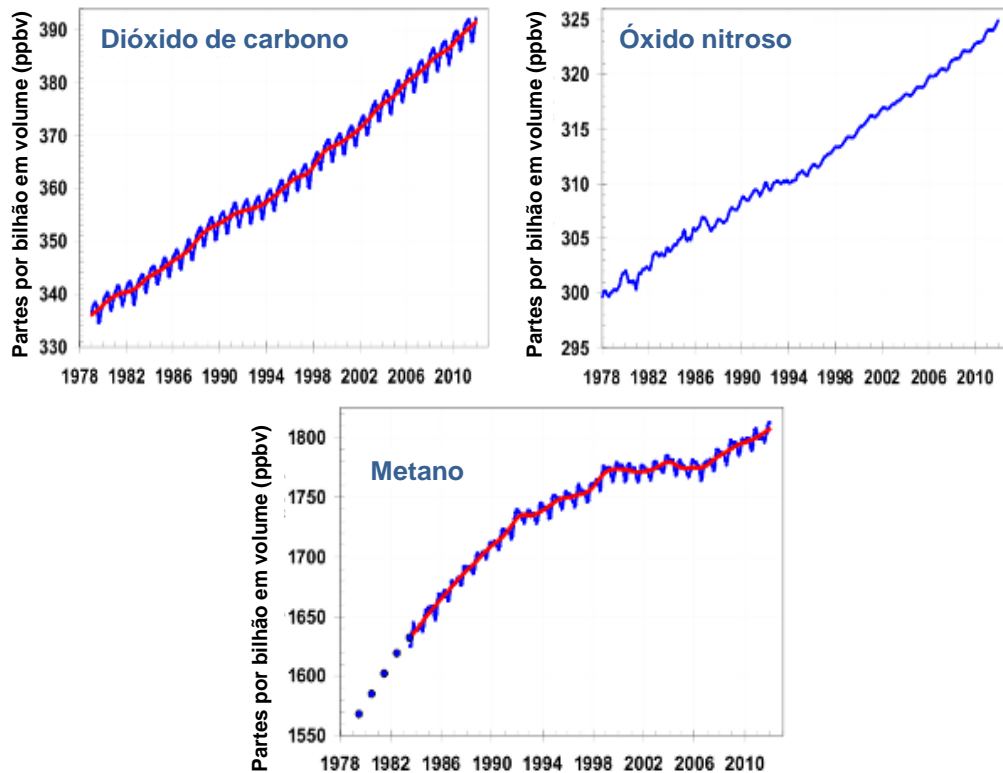


Figura 1 - Emissões de GGE no período de 1978 a 2010 (NOAA, 2012).

Vários pesquisadores afirmam que as consequências desse aumento já estão acontecendo, os fenômenos climáticos extremos estão se tornando cada vez mais frequentes, de forma que, para minimizar o problema, mudanças radicais devem ser feitas no modo de vida da humanidade. Uma alternativa que se apresenta é a redução do uso de combustíveis fósseis, através da utilização de fontes renováveis de energia e de uma maior eficiência energética, somada à diminuição do desmatamento e queimadas de vegetações naturais. Estas ações fazem parte das principais medidas para reduzir a emissão de gases de efeito estufa na atmosfera.

No ano de 2010, a matriz energética mundial era constituída de 81% de fontes fósseis e com uma pequena contribuição de apenas 16% de fontes renováveis (Figura 2).

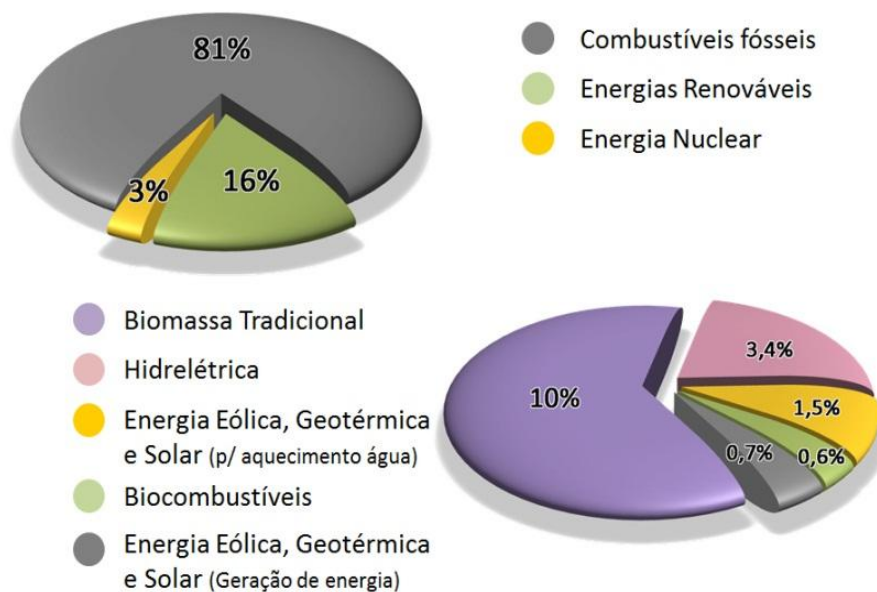


Figura 2 - Distribuição da matriz energética mundial, 2010 (Adaptação REN21, 2011).

Já a matriz energética brasileira (2011) possuía 54,3% de sua constituição de fontes fósseis e 44,2% de fontes renováveis para a produção de energia (Figura 3), que corresponde a uma maior contribuição das energias renováveis comparando à matriz energética mundial.

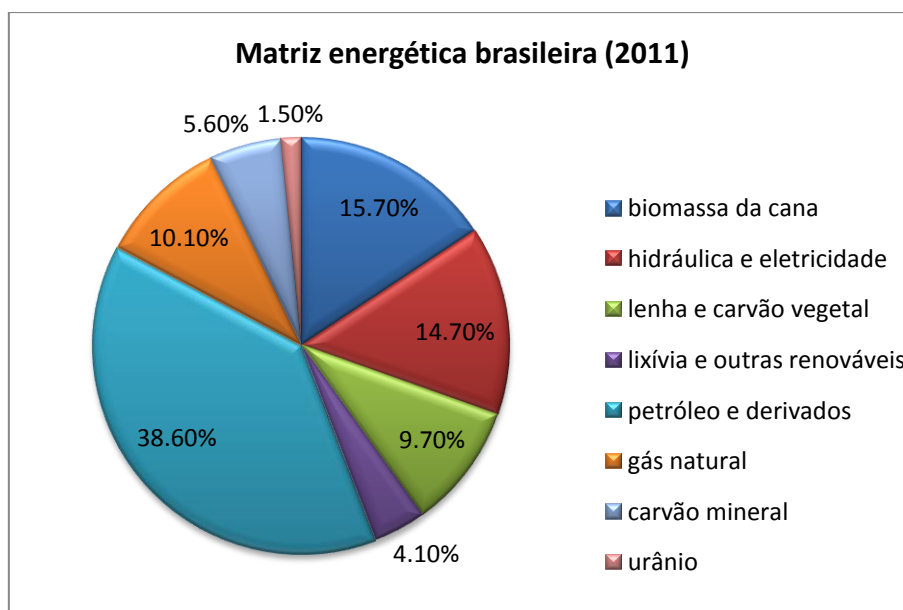


Figura 3 - Distribuição da matriz energética brasileira, 2011 (Brasil, 2012).

Contudo, os dados apresentados em 2012 (Ministério de Minas e Energia) indicam que a participação do setor de transporte no consumo de energia brasileira

chega a 30,1%, o que o coloca em segundo lugar no consumo de energia, sendo esta proveniente majoritariamente de fonte não renovável, com predominância do óleo diesel para o transporte de cargas e passageiros no Brasil (Tabela 1).

Tabela 1 - Consumo de energia no Brasil em 2011 (Brasil, 2012).

Setores	Valores (%)
Indústria	35,9
Transporte	30,1
Residências	9,5
Setor energético	8,9
Agropecuária	4,0
Serviços	4,4

2.1 Biodiesel

Até alguns anos atrás, o principal agente limitante para o desenvolvimento da humanidade estava na indisponibilidade de recursos energéticos, o que tornava inadiável a busca por fontes energéticas renováveis principalmente após as duas crises do petróleo em 1973 e 1979, onde muitos países importadores de combustível fósseis, entre eles o Brasil, começaram a investir em outras fontes de combustível para reduzir sua dependência em relação a esse combustível e seus derivados, incentivando suas universidades a se dedicar no estudo da produção de combustíveis substitutos do óleo diesel, que aproveitassem diversas matérias primas de origem vegetal, ou seja, renovável, dando origem ao combustível conhecido como biodiesel.

O primeiro biodiesel produzido no mundo ocorreu em 1930 por meio da patente Belga 422.877, concedida ao pesquisador G. Chavanne da Universidade de Bruxelas na qual foram obtidos ésteres etílicos de óleo de palma a partir do processo de transesterificação por meio ácido (Knothe *et al.*, 2006). Atualmente a Alemanha é a maior produtora de biodiesel, responsável por cerca de 40% da produção mundial, (Biodieselbr, 2007) tendo como principal matéria prima a canola (Prates *et al.*, 2007).

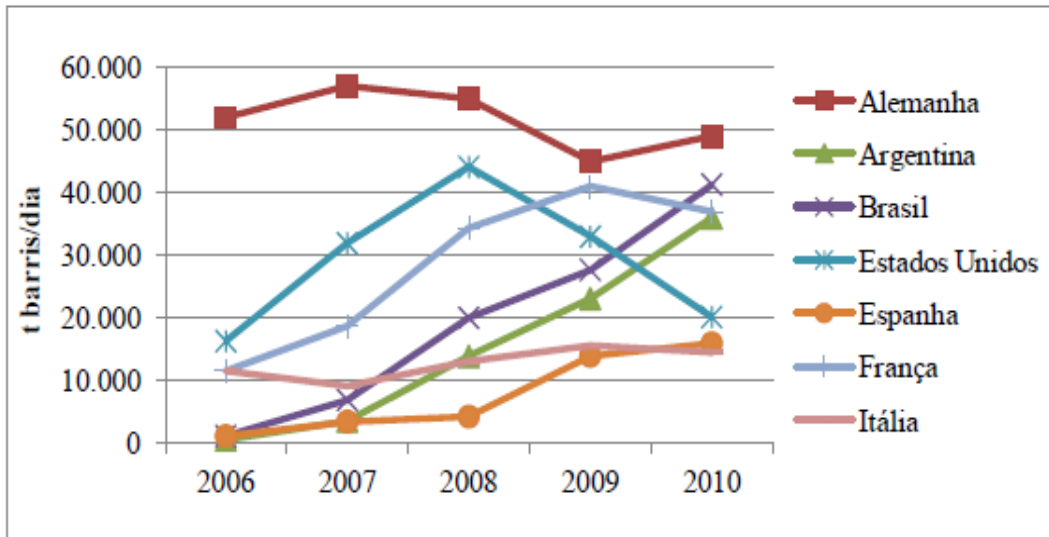


Figura 4 - Produção de biodiesel (em t de barris/dia) por país, de 2006 a 2010 (U.S. Energy Information Administration, 2011).

No Brasil, a matéria prima predominante é a soja, que corresponde a 81,46% da produção de biodiesel, como pode ser observado na figura 5. Isto foi proporcionado pela produção em larga escala e uma cadeia produtiva bem estruturada há muitos anos, além do preço do óleo mais acessível (Wilkinson and Herrera, 2010; Castro and Lima, 2010).

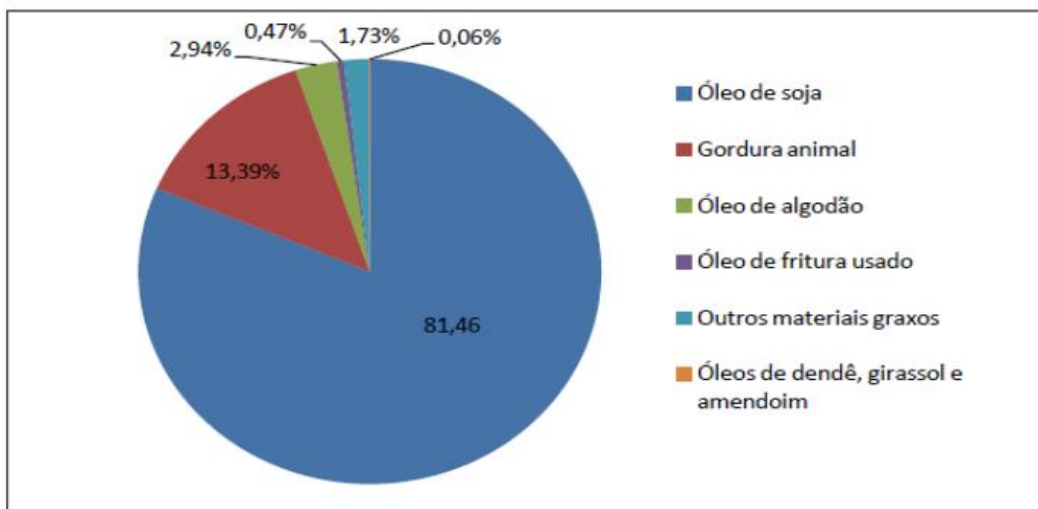


Figura 5 - Porcentagem de cada matéria-prima usada na produção de biodiesel no Brasil, no ano de 2011 (até novembro) (ANP, 2012).

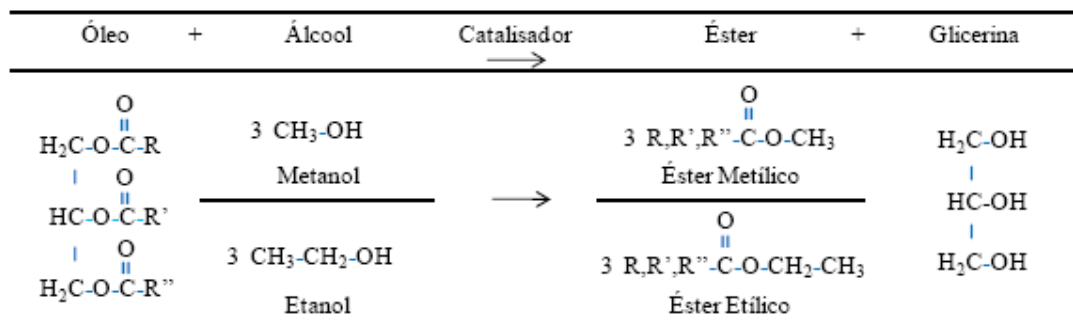
O biodiesel é um combustível alternativo de queima limpa produzido com recursos renováveis. Este combustível pode ser adicionado ao derivado do petróleo

(diesel) formando uma mistura binária (diesel + biodiesel), e esta não pode ser caracterizada como biodiesel (Parente, 2003).

Segundo a “National Biodiesel Board” (EUA), o biodiesel é definido como um mono-álquil éster derivado de óleo vegetal ou gordura animal conforme especificação ASTM D6751 para uso em motores diesel; refere-se ao combustível puro ou misturado ao diesel, denotado “BXX”, em que o XX representa a porcentagem de biodiesel nessa mistura (B20 significa 20% biodiesel e 80% diesel) (Benedetti *et al.*, 2006).

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), pela portaria nº. 255/2003 define-se como biodiesel um combustível composto de mono-álquil ésteres (mono – um; alquil - cadeia de carbono; ésteres - produto da reação de um ácido, geralmente orgânico, com um álcool). Na reação conhecida como transesterificação de ácidos graxos (longas cadeias de carbono e hidrogênio com um grupo ácido (-COOH) e uma das extremidades reage com álcoois, metanol ou etanol) produzindo ésteres de cadeia longa, originado de óleos vegetais ou de gorduras animais e designado B100 (100% de biodiesel) (Benedetti *et al.*, 2006), gerando como subproduto a glicerina, como pode ser visualizado na tabela 2.

Tabela 2 - Reação de transesterificação através das rotas metílica e etílica. R, R' e R'' representam os ácidos graxos presentes na cadeia dos óleos vegetais.



Os óleos e gorduras podem ser de origem vegetal ou animal. Suas propriedades físicas e químicas estão diretamente relacionadas à estrutura dos ácidos graxos, (Grampone, 1993 e Karleskind, 1996) que diferem entre si pelo comprimento e o número de duplas ligações da cadeia carbônica. Os óleos vegetais possuem níveis mais elevados de ésteres de ácidos graxos insaturados (*e.g.* ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolênico). As matérias-primas de origem animal, classificadas como sebos e

gorduras, possuem níveis mais elevados de ésteres de ácidos graxos saturados, principalmente o esteárico.

Quanto ao álcool utilizado, os mais adequados são os de cadeia curta, sendo o metanol e o etanol os mais comumente empregados (Demirbas, 2005). O etanol pode ser gerado a partir de biomassa, sendo uma energia 100% renovável; no entanto, o metanol é originado de fontes fósseis (Demirbas, 2005).

Existem diferentes métodos no Brasil para a obtenção do biodiesel sendo os principais a esterificação e a transesterificação. Esta última é a mais utilizada (Schuchardt, 1998). Na reação de esterificação não ocorre a emulsão ou saponificação ocorrida na transesterificação (Yu *et al.*, 2004). Na reação de transesterificação utilizam-se catalisadores que podem ser homogêneos ou heterogêneos. Na catálise homogênea, o catalisador e o substrato estão na mesma fase, sendo a mais utilizada. Este tipo de catalisador pode ser alcalino (hidróxidos de potássio e sódio) e ácido (sulfúrico, sulfônico e clorídrico) (Knothe, 2006; Canakci, 2007). Na catálise heterogênea, o catalisador e o substrato não estão na mesma fase, o que permite a fácil separação do catalisador após a reação. Este tipo de catalisador pode ser ácido (zircônia dopada com tungstênio e zircônia sulfatada sobre alumina) e bases (óxidos de cálcio, hidróxido de bário e carbonato de cálcio) (Gryglewicz, 1999; Suppes *et al.*, 2001; Furuta *et al.*, 2004)

Um subproduto da transesterificação é a glicerina, que corresponde a cerca de 25% da reação final. Ela pode ser purificada e utilizada na indústria química e farmacêutica (Pinto *et al.*, 2005, Kucek *et al.*, 2007, Tashtoush *et al.*, 2004) fato este que pode aumentar a competitividade do biodiesel (Fabbri *et al.*, 2007, Vicente *et al.*, 2006). Além da glicerina, a cadeia produtiva do biodiesel gera uma série de outros coprodutos, como o farelo (casca do produto) e a torta (polpa do produto utilizado como ração animal), que constitui uma fonte de renda importante para os produtores.

2.2 Os impactos provenientes das emissões de gases derivados da combustão do diesel e biodiesel

Atualmente existem vários estudos sobre a relação entre o setor de transporte e os impactos ambientais resultantes da sua atividade (Colvile *et al.*, 2001; Hensher, 2008; Rodriguez, 2010; Tchepel, 2003). Segundo Tchepel (2003), as emissões do setor de

transportes geram impactos negativos no ambiente, sendo elas: mudanças climáticas, geração do ozônio troposférico, chuva ácida e danos à saúde da população (Figura 6).

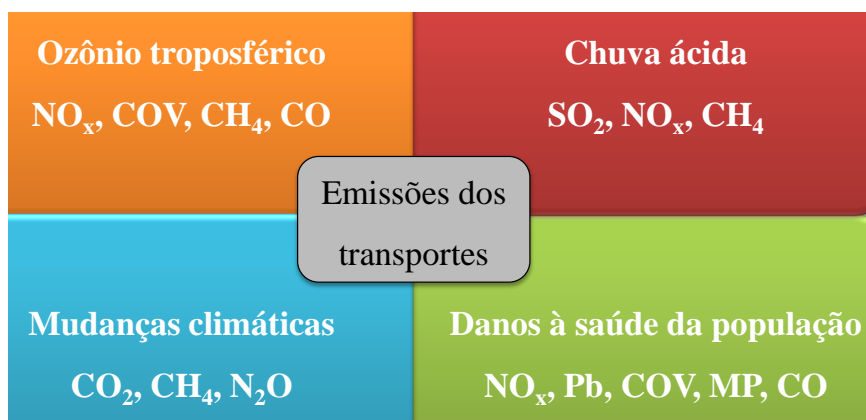


Figura 6 - Representação esquemática das relações entre a atividade dos transportes rodoviários e os impactos sobre as principais questões ambientais (Tavares, 2011).

Em 1988 foi criado o Painel Intergovernamental das Alterações Climáticas (IPCC), que tinha como objetivo recolher e sistematizar todas as informações publicadas em escala mundial sobre alterações climáticas. Através desta iniciativa, foi possível estabelecer uma base de dados com informações de carácter científico que permitiu compreender os riscos associados a estas alterações (Custódio and Matias, 2004).

Os principais efeitos prejudiciais à saúde associados às agressões ao meio ambiente que podem ocorrer em crianças incluem: retardo mental, déficite de atenção, hiperatividade e câncer. No caso dos adultos, especialmente entre idosos, destacam-se a redução da imunidade, assim como as doenças respiratórias e cardiovasculares, destacando-se a doença pulmonar obstrutiva crônica, crise asmática, diminuição da função pulmonar e infarto agudo do miocárdio, o aumento da pressão arterial, danos ao sistema neurológico, reprodutivo (fertilidade reduzida) e aumento na probabilidade de adquirir câncer (Vieira, 2007; Mascarenhas *et al.*, 2005; Castro *et al.*, 2009).

Problemas de poluição atmosférica foram intensificados a partir da Revolução Industrial, o que é bem descrito no relatório do IPCC (2007), o crescimento populacional aliado à crescente demanda por mobilidade da população colocou em evidência no final da década de 90, a necessidade de projetos de controle das emissões com técnicas e metodologias sensíveis para quantificação de poluentes atmosféricos, oriundos do setor de transporte. O aspecto mais importante da gestão da qualidade do ar

é o de controlar as emissões nocivas dos motores, a fim de melhorar a qualidade do ar, sendo necessário introduzir normas rigorosas de controle das emissões em todo o mundo.

2.2.1 Etileno - C₂H₄

De acordo com o anexo número 11 da Norma Regulamentadora 15 (NR 15), o etileno (C₂H₄) é considerado um produto asfixiante e não apresenta limites de exposição; entretanto, no ambiente de trabalho, deve-se garantir que a concentração mínima de oxigênio seja de 18% em volume. Mesmo sem considerar o enorme risco de explosão, as situações nas quais a concentração de oxigênio estiver abaixo deste valor serão consideradas de risco grave e iminente. Em caso de superexposição ao produto, ele pode causar asfixia e, neste caso, os sintomas são: náuseas, pressão na testa e nos olhos, podendo ainda causar perda de consciência e morte (Gama Gases, 2007).

O etileno é o poluente muito reativo por ser formado por dupla ligação (Baird, 2002), sendo assim, esta espécie química participa ativamente como precursor na geração do ozônio troposférico, gás este presente na formação do smog fotoquímico. (Seinfeld, 1989 e Lefohn e Foley, 1993). Além disso, o ozônio troposférico é um gás estufa, cuja formação é amplamente potencializada pela incidência da radiação solar e a presença de grupos de óxidos de nitrogênio (Wolf e Korsog, 1992 e Seinfeld, 1986).

A análise do etileno proveniente da queima incompleta dos combustíveis em veículos é importante pelo fato deste gás ser um poluente primário na geração do ozônio troposférico. A legislação brasileira não impõe limites para emissão do etileno, o que dificulta identificar as fontes primárias de ozônio troposférico (CONAMA, 1989, Teodoro, 2008 e Teodoro *et al.*, 2010)

2.2.2 Óxido nítrico - N₂O

O óxido nítrico ou gás hilariante N₂O é considerado, segundo a Norma Regulamentadora 15 (NR 15), um gás asfixiante sem imposição de limites de exposição; entretanto, no ambiente de trabalho, deve-se garantir que a concentração mínima de oxigênio seja de 18% em volume. As situações na qual a concentração de oxigênio estiver abaixo deste valor serão consideradas de risco grave e iminente. Em caso de

superexposição ao produto, ele pode causar asfixia e, neste caso, os sintomas são: náuseas, pressão na testa e nos olhos, podendo ainda causar perda de consciência e morte.

Como resultado do longo tempo de vida (120 anos) do N₂O e da significativa absorção da radiação infravermelha, ele se torna um importante gás estufa (Wang *et al.*, 1976; Ramanathan *et al.*, 1985; Seinfeld and Pandis, 1997), com um potencial de aquecimento global (GWP) 296 vezes maior do que o CO₂ em um período de 100 anos (IPCC, 2007).

Sua produção é influenciada pelas atividades humanas associadas com a queima de biomassa, a combustão de combustível fóssil, a produção industrial de ácidos nítrico e adípico e a utilização de fertilizantes nitrogenados. Devido a sua estabilidade e o longo tempo de vida, ele difunde para a estratosfera, onde contribui para a destruição do ozônio.

Nos motores, o N₂O é originado da reação do oxigênio e nitrogênio proveniente do aumento da concentração do ar e da pressão na câmara de combustão (Gardiner, 2000; Law, 2006).

Estudos mais recentes deste gás proveniente do escape de veículos incluíram testes de banco dinamométrico (Dasch, 1992; Jobson *et al.*, 1994; Laurikko and Aakko, 1995; Cadle *et al.*, 1979; Odaka *et al.*, 1998; Michaels *et al.*, 1998, Huai *et al.*, 2004), estudos em túnel (Sjödin *et al.*, 1995, Behrentz *et al.*, 2004), teste de motor (Becker *et al.*, 1999) e estudos utilizando bancos de ensaio de catalisador (Koike *et al.*, 1999, Graham *et al.*, 2009).

Segundo o trabalho de Sjödin *et al.* sobre o tráfego de veículos de passageiros utilizando diferentes combustíveis em túnel, é estimado que apenas 10% das emissões correspondem a veículos pesados (caminhões) e as demais emissões são provenientes de veículos leves (carros), sendo metade oriundas de veículos sem catalisadores e a outra metade de veículos com catalisadores. A partir deste estudo, verifica-se que os veículos pesados movidos principalmente com combustível diesel são as fontes automotoras que menos contribuem para o aumento da concentração deste gás na atmosfera.

Técnicas de detecção e monitoramento em tempo real de vestígios de óxido nítrico não são apenas importantes para monitorar as mudanças na atmosfera ("ciclo do nitrogênio"), mas também em outros campos, como a agricultura, medicina e biologia (Sigrist, 1994; Kaiser, 2001). A fim de distinguir o N₂O de outros poluentes, é

necessário o estudo com uma técnica molecular seletiva, tal como a espectroscopia de absorção no infravermelho mais conhecida como Fotoacústica.

2.2.3 Dióxido de Carbono - CO₂

No Brasil o anexo 11 da norma regulamentadora 15 (NR-15) impõe que a concentração máxima de CO₂ permitida no ambiente de trabalho num período de 48 horas semanais seja de no máximo 3900 ppmv. O dióxido de carbono, geralmente é considerado um asfixiante e possui alguns efeitos nocivos. A inalação de concentrações elevadas deste gás no ar atmosférico pode causar asfixia e morte. Os sintomas que indicam que um processo de asfixia se iniciou podem ser: dor de cabeça, tontura, aceleração da respiração, batimento cardíaco, fraqueza muscular e zumbido nos ouvidos (Gama Gases, 2007).

O dióxido de carbono é poderoso gás estufa. O efeito estufa natural é benéfico para a vida na Terra, mantendo a temperatura de aproximadamente 15°C; se este gás não existisse sua temperatura seria de aproximadamente -18°C, não sendo possível o desenvolvimento de vida na Terra (Baird, 2002; Roza e Freitas, 2010).

Devido às emissões antrópicas, a composição química da atmosfera mudou desde a formação do planeta até atingir a composição atual, formada aproximadamente de 78% de nitrogênio, 21% de oxigênio e 1% de outros gases em menor concentração que incluem o dióxido de carbono (CO₂), óxido nitroso (N₂O), metano (CH₄) e vapor d'água. Estes gases de menor concentração na atmosfera absorvem a radiação aquecendo a superfície da Terra funcionando como uma estufa, sendo denominados de gases estufa, que, ao se acumularem na atmosfera, dificultam a passagem da radiação e dispersão do calor, elevando a temperatura da Terra (Roza e Freitas, 2010); o que ocasiona o derretimento de geleiras, elevação do nível de água dos oceanos e até mesmo mudanças no comportamento dos animais (IPCC, 2007).

O aumento na sua emissão junto aos gases exaustores está relacionado à combustão mais completa (Ileri and Koçar, 2009). Esta tendência é também mantida pelo alto valor da temperatura dos gases de exaustão.

É sabido que a quantidade de dióxido de carbono é proporcional à quantidade de combustível queimado (Silva *et al.*, 2008). A rica mistura de combustível (misturas binárias) nos cilindros em uma posição fixa do acelerador traz a produção deste gás em

rotações mais baixas. As emissões de CO₂ diminuem com o aumento da velocidade do motor e aumentam, para todos os combustíveis, especialmente entre torque máximo e as velocidades máximas do motor. Segundo o estudo de Koçak *et al.* (2007), há uma redução nas emissões ao se utilizar motores diesel em plena carga em todas as velocidades.

2.2.4 Monóxido de carbono – CO

No Brasil o anexo 11 da Norma Regulamentadora 15 (NR 15) determina que no ambiente de trabalho a concentração máxima para uma exposição semanal de até 48 horas é de 39 ppmv. Se respirado em concentrações superiores a 50 ppmv por um número de horas muito prolongado, o monóxido de carbono produz sintomas de envenenamento. Respirá-lo em concentrações ao redor de 200 ppmv produz leve dor de cabeça, em apenas algumas horas. Uma concentração de 400 ppmv produz dor de cabeça e desconforto em duas ou três horas. Uma exposição a um nível de 1000-2000 ppmv de CO, conjugada com atividade física moderada, produz uma palpitação cardíaca leve em 30 minutos. Nas mesmas condições, em cerca de 2 horas, são produzidas: confusão mental, dor de cabeça acentuada, e náusea. Exposição a uma concentração de 2000-2500 ppmv resulta em inconsciência em aproximadamente meia hora. Devido ao monóxido de carbono ser inodoro, seus efeitos em concentrações mais altas pode ser tão rápido que a pessoa tem pouco ou nenhum aviso antes de perder a consciência e morrer (Hortvath *et al.*, 1975; Sokal and Kralkowska, 1985; Armstrong, 2000).

Os danos à saúde provenientes do monóxido de carbono são originados pela dificultando do transporte de oxigênio pelo organismo causado pela inibição do transporte de oxigênio a órgãos e tecidos devido a sua afinidade com a hemoglobina do sangue, que varia 200-300 vezes maior que o oxigênio (Mello *et al.*, 2001; Peres, 2005; Tavares, 2011; Bento *et al.*, 2012).

O CO, ao ser oxidado na atmosfera atua como um importante dissipador do radical hidroxila (OH) produzindo o radical hydroperoxyl (HO₂). O OH atua na atmosfera como “detergente” tendo a função de remover a maioria dos gases de origem natural e antrópica da troposfera, entre eles está o gás estufa metano. Desta forma, o aumento da emissão do monóxido de carbono proporciona de modo indireto o aumento do metano (CH₄) na atmosfera. Sendo o metano um gás estufa, sendo de 15 a 40 vezes

mais estufa que o dióxido de carbono (Ruschel, 1992; Cao *et al.*, 1998); por estes motivos o estudo deste gás é de extrema importância.

Sua formação no motor diesel pode ser influenciada pela dificuldade de atomização do combustível biodiesel com o motor diesel em baixas velocidades, devido à sua alta viscosidade. Além disso, o resultado das misturas ricas de combustíveis, biodiesel, causa mais CO a ser produzido durante a combustão. Muitos autores indicam que o biodiesel geralmente provoca uma diminuição na emissão de CO (Sukumar *et al.*, 2005(A); Sukumar *et al.*, 2005(B); Antolin *et al.*, 2002).

Quando se fornece grande quantidade de ar durante a combustão do motor em alta rotação, aumenta-se a intensidade da turbulência na câmara de combustão, o que afeta o processo de mistura ar-combustível; por essa razão, a combustão completa é alcançada (Almeida *et al.*, 2002).

2.2.5 Óxidos Nítricos - NO_x

Na literatura, existem pelo menos duas interpretações divergentes sobre a emissão de NO_x do biodiesel. Alguns estudos reportam maior emissão de NO_x (Szybist *et al.*, 2007; Canakci, 2007; Çetin and Yüksel, 2007; Makareviciene and Janulis, 2003; Krahl *et al.*, 1996; Scholl and Sorenson, 1993), no entanto outros têm mostrado menor emissão de NO_x com respeito ao diesel (Dorado *et al.*, 2003).

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) emitidos pelo escapamento dos automóveis causam a poluição do ar nas grandes cidades (Maruyama, 1991) provenientes principalmente de veículos de transporte e usinas de energia (Yang and Dutta, 2007(A)).

Os óxidos de nitrogênio, quando reagem com os compostos orgânicos voláteis na presença de luz solar, ocasionam a formação de ozônio e smog fotoquímico, que ocasiona sérios problemas de saúde, como doenças respiratórias alérgicas e asmabronquica (D'Amato *et al.*, 2002; Bernstein *et al.*, 2004, Seinfeld and Pandis, 1998); além disso, este gás reage na atmosfera dando origem ao ácido nítrico (H₂NO₃), responsável pela deposição ácida sob a forma de partículas ácidas, nevoeiro e chuva ácida, que provoca a acidificação de lagos e igarapés, danos nos solos florestais, e a deterioração dos materiais de construção e tintas (Yang and Dutta, 2007(B); Seinfeld and Pandis, 1998).

O NO_x é uma mistura de gases que consiste em óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2) que são referidos coletivamente como NO_x e eles são os contribuintes essenciais para a chuva ácida ou problemas de poluição.

Os mecanismos de formação de NO_x foram estudados resultando em várias referências na literatura (USEPA, 2002; Fernando *et al.*, 2006(A); Miller and Bowman, 1989; McCormick *et al.*, 2006; Sun *et al.*, 2010). Em geral, os dois processos de formação descritos abaixo são os mais importante: o mecanismo Zeldovich, e o mecanismo Fenimore (USEPA, 2002).

No Mecanismo Zeldovich (térmico), a formação de NO_x ocorre a temperaturas superiores a 1800K, e a velocidade de formação aumenta rapidamente com o aumento da temperatura. Sob a maioria das condições de combustão do motor diesel, o NO_x térmico é considerado o contribuinte predominante para NO_x total (Fernando *et al.*, 2006(A); Sun *et al.*, 2010; Bowman, 1975; Moser *et al.*, 2009). A cinética do mecanismo de Zeldovich é tal que a escala de tempo de formação de NO_x é comparável à duração de combustão num motor diesel (Mueller *et al.*, 2009). Devido a isso, qualquer efeito de biodiesel que aumenta o tempo de residência da mistura dentro do cilindro, ou aumenta a temperatura dentro do cilindro, pode levar a um aumento de NO_x térmico.

Mecanismo Fenimore para formação do NO_x é um mecanismo importante a baixa temperatura (abaixo de 750 °C), os processos de combustão rico em combustíveis com abundância de fragmentos de hidrocarbonetos (Fenimore, 1971), que é intensificado com a utilização do biodiesel por ser um composto insaturado (Ban-Weiss *et al.*, 2007(A)), onde os tempos de residência são curtos. Geralmente este mecanismo, de formação do NO_x é menos importante no processo de combustão quando comparado ao térmico, no entanto, segundo o Laboratório Nacional de Energias Renováveis Nacional dos Estados Unidos (NREL), quando se utiliza o biodiesel, quantidades significativas de NO_x são formados por este mecanismo (Bowman, 1975).

Diversos fatores afetam a emissão onde podemos citar o tipo de combustível, a qualidade do combustível, as características do spray do combustível, as condições de operação e a tecnologia do motor, taxa de compressão, geometria da câmara de combustão (relacionada à velocidade de propagação da chama), o tipo de motor e configuração, ciclo de trabalho, da temperatura de reação, o tempo de residência dos produtos de combustão, a disponibilidade de oxigênio em excesso, e os parâmetros operacionais do motor (McCormick *et al.*, 2001; Ban-Weiss *et al.*, 2007(B) and

Fernando *et al.*, 2006(B); Ileri and Koçar, 2009; Mueller *et al.*, 2009; Cheng *et al.*, 2006; Ban-Weiss *et al.*, 2007(A)).

É de extrema importância o estudo da emissão das misturas binárias, pois, como citado acima, a sua emissão varia de acordo com o tipo de combustível e como o biodiesel difere do diesel em vários aspectos importantes que podem alterar a emissão do gás NO_x. As diferenças mais significativas na composição são o elevado teor de oxigênio e alto grau de insaturação presente no biodiesel (Hoekman *et al.*, 2012), responsáveis pelas diferenças em outras propriedades físicas e químicas. Por exemplo, em comparação com o diesel de petróleo, o biodiesel tem maior densidade, viscosidade e ponto de ebulição, mas menor teor de carbono em massa, teor de hidrogênio, e conteúdo de energia (Hoekman *et al.*, 2011; Hoekman *et al.*, 2012; Hoekman *et al.*, 2009). As propriedades de combustível tais como grau de insaturação, carga, viscosidade, índice de iodo, grau de insaturação, oxigênio e propriedades térmicas também possuem impacto significativo sobre o desempenho do motor e das emissões.

Tem sido reportado na literatura que o menor número de cetano, juntamente com o conteúdo de oxigênio na molécula do biodiesel, pode afetar a formação de NO_x, pois a presença de oxigênio aumenta a temperatura de combustão resultando na alta formação de NO_x, como também, na alta temperatura de exaustão (Knothe *et al.*, 2006; McCormick *et al.*, 2001; Turrio-Baldassarri *et al.*, 2004; Canakci, 2007(A); Fontaras *et al.*, 2009).

A razão para a diminuição da emissão de NO_x para o biodiesel é que o aumento da temperatura é menos brusca no fim da combustão, porque o número de cetano dos ésteres metílicos (biodiesel) é maior que os do diesel (Koçak *et al.*, 2007). O baixo nível de emissão de NO_x para o ciclo de combustão é caracterizado pela baixa velocidade veicular e baixa carga do motor e, assim, baixa temperatura dos gases de exaustão (Karavalakis *et al.*, 2010).

2.3 A técnica Fotoacústica

2.3.1 Histórico da Espectroscopia Fotoacústica

O efeito fotoacústico foi descoberto acidentalmente por Alexander Graham Bell em 1880 ao desenvolver o experimento do fonofone. Ele descobriu que os discos finos

de selênio emitiam som quando exposto a um feixe de luz solar interrompido rapidamente (Bell, 1880 and Bell, 1881). Ao colocar diferentes substâncias sólidas em contato com o ouvido, utilizando um tubo de audição, ele foi capaz de detectar a absorção tanto nas regiões visível e invisível do espectro solar (Bell, 1881). Este "spectrophone" foi utilizado em seus experimentos sobre a transmissão de som sem fio.

Após a descoberta inicial de Bell, Preece e Mercadier também apresentaram observações próprias afirmando que “o sinal fotoacústico era causado pelo movimento vibratório do gás contido no tubo do fotofone devido ao aquecimento periódico da amostra, principalmente da coluna de ar que estava diretamente em contato com a superfície aquecida” (Preece, 1881).

A descoberta do fotofone foi por alguns anos esquecida, e a redescoberta do efeito fotoacústico para fins de análise ocorreu devido à invenção do laser como uma fonte de luz intensa, junto ao desenvolvimento de detectores de alta sensibilidade sonora. Em 1960 foi utilizada pela primeira vez uma fonte laser para detecção de gás com a Fotoacústica (Kerr and Atwood, 1968).

Em 1970, os físico-químicos e os físicos iniciaram a utilização da Fotoacústica molecular para espectroscopia (Rosenzwaig, 1980). Pouco tempo depois, químicos e engenheiros ambientais aplicaram a Espectroscopia Fotoacústica para detecção e monitoramento dos gases (Kreuzer and Patel, 1971; Claspy, 1977; Dewey, 1974; Dewey *et al.*, 1973; Goldan and Goto, 1974).

Podemos destacar como um trabalho pioneiro na área de detecção em níveis de traços de espécies químicas em amostras gasosas o trabalho desenvolvido em 1971 por Kreuzer. Utilizando um laser emitindo em 3,39 μm , ele reportou a detecção de 10 partes por bilhão em volume (ppbv) de metano (CH_4) diluído em nitrogênio (Kreuzer, 1971).

Dewey *et al.* (1973) e Kamm (1976) introduziram na montagem da EFA uma célula fotoacústica cilíndrica para gases operando em modo ressonante utilizando laser de frequência modulada para ressonância. Em 1970 e 1980, altas sensibilidades (partes por bilhão em volume (ppbv) ou inferiores) foram alcançadas pelo uso de lasers a gás usando infravermelho médio tais como os lasers de monóxido de carbono (CO) e CO_2 (Harren *et al.*, 1990(A), Harren *et al.*, 1990(B), Meyer and Sigrist, 1990, Bernegger and Sigrist, 1994, Harren *et al.*, 1999; Miklós *et al.*, 2001).

2.3.2 Efeito FA

O efeito fotoacústico é o responsável pela geração de sinal acústico proveniente da radiação luminosa. O fenômeno ocorre com a incidência de radiação modulada por um obturador mecânico (chopper) em uma célula com a amostra gasosa. A radiação absorvida pelo gás gera uma mudança de pressão em torno da amostra que é induzida pela excitação vibracional-rotacional das moléculas, dando origem a dois processos competitivos: emissão espontânea e relaxação não radiativa, isto é, transferência de energia das moléculas excitadas para as não excitadas por colisões (calor) (Grisar *et al.*, 1992). A variação de temperatura na célula, a volume constante, provoca a variação da pressão gerando ondas acústicas. As ondas acústicas são detectadas por um microfone, localizado dentro da célula fotoacústica, que transforma o sinal sonoro em sinal elétrico. Esse sinal elétrico é, por sua vez, pré-amplificado e detectado por um amplificador lock-in, sintonizado na frequência de modulação, que filtra e amplifica o sinal e o transmite ao computador no qual será analisado o comportamento da amostra. O diagrama do efeito fotoacústico pode ser visualizado na figura 7.

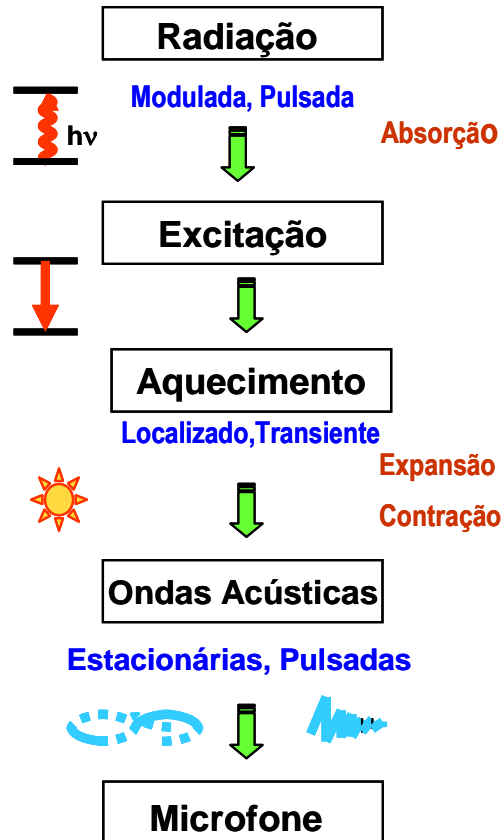


Figura 7 - Efeito fotoacústico

A amplitude de um sinal fotoacústico depende da potência do feixe de excitação, da função resposta do microfone, da geometria da célula, da natureza e da pressão do gás presente na célula fotoacústica (Rey and Sigrist, 2007).

A intensidade da radiação depende exclusivamente do número de fótons presentes e de sua energia. O fluxo de fótons é mantido pequeno o suficiente para não saturar opticamente a transição, tal que a densidade de população dos estados excitados sempre seja muito menor que a densidade de população do estado fundamental.

Quanto à rapidez da detecção, já foi demonstrado (Rosenzwaig, 1980) que para a Espectroscopia Fotoacústica o tempo de detecção está apenas limitado ao preenchimento da câmara de detecção. Ou seja, a técnica é bastante adequada para medida em tempo real, com tempo de resposta de aproximadamente 4s para mudanças rápidas de concentração.

Para possibilitar uma maior sensibilidade no processo de detecção do sinal fotoacústico, deve-se considerar a geometria da célula e outros fatores, como a constante de acoplamento da célula (C) e o fator de qualidade de ressonância (Q). (Miklós *et al.*, 2001)

2.3.3 Espectroscopia Fotoacústica

Entre as técnicas Fototérmicas que resultam da interação da radiação com a matéria, proveniente da absorção da radiação modulada, a Espectroscopia Fotoacústica é a mais antiga e utilizada em diversas áreas tais como: medicinais (Marigheto, 1988; Harren *et al.*, 1999), biológicas (Neri, 1986; Mesquita, 2005), ambientais (Meyer *et al.*, 1988; Teodoro *et al.*, 2010), de alimentos (Da Silva, 2009), dentre outras. A sua aceitação deve-se principalmente por permitirem investigar e caracterizar propriedades estruturais, magnéticas, ópticas e térmicas, assim como processos de relaxação não-radiativa por métodos não-destrutivos (Vargas and Miranda, 1988; Almond and Patel, 1996; Vargas and Miranda, 2003).

A Espectroscopia Fotoacústica (EFA) é uma técnica capaz de monitorar numerosos poluentes atmosféricos com um bom tempo de resposta na ordem de segundos, variando de acordo com a molécula. Sendo um método que permite a obtenção de espectros de absorção óptica de sólidos, líquidos e gases (Sigrist *et al.*, 2001),

como também, versátil permitindo a análise de amostras tanto opticamente opacas quanto transparentes. Por ser uma técnica não destrutiva, permite o acompanhamento da mesma amostra quando submetida a diversos tratamentos químicos, térmicos, físicos, etc.

A EFA apresenta algumas vantagens sobre as técnicas convencionais de detecção de gases, como: capacidade multicomponente, alta sensibilidade, alta seletividade, ótima resolução temporal, grande faixa dinâmica de detecção, além de não necessitar de preparo e acúmulo de amostra (Killinger and Mooradian, 1988; Bernegger and Sigrist, 1990, Harren *et al.*, 1990C; Meyer and Sigrist, 1990; Sigrist, 1994; Harren *et al.*, 1999; Nagele and Sigrist, 2000; Miklós *et al.*, 2001; Schramm *et al.*, 2003; Sthel *et al.*, 2005; Angelmahr *et al.*, 2006; Filho *et al.*, 2006; Lima *et al.*, 2006; Thomas, 2006; Cristescu *et al.*, 2008; Sigrist, 2008; Sigrist *et al.*, 2008; Berrou *et al.*, 2010; Rocha *et al.*, 2011).

Dentre as vantagens citadas, podemos mencionar que a luz espalhada pela amostra, que constitui um sério problema nas demais técnicas de espectroscopia, não provoca nenhum problema relevante para a Fotoacústica, uma vez que apenas luz absorvida pela amostra é convertida no sinal desejado (Coelho, 2005).

A detecção de gases com a Espectroscopia Fotoacústica estuda a estrutura interna da molécula, enquanto as outras técnicas como a Espectrometria de Massa avaliam a propriedade global do composto investigado (Ngai *et al.*, 2008). Na Cromatografia em fase gasosa inclui ainda a necessidade de preparação da amostra, possui sensibilidade muitas vezes limitada, além disso, a amostra de gás necessita ser concentrada num sólido sorvente, que proíbe a medida em tempo real (Ngai *et al.*, 2008), enquanto a Espectroscopia Fotoacústica possui uma sensibilidade muito elevada para um composto específico do gás, além de possuir a capacidade de medir uma grande variedade de gases, sem a necessidade de preparo da amostra.

2.3.4 Modelo matemático da FA

A - Amostra monocomponente

O sinal fotoacústico é medido em cada comprimento de onda (λ) da radiação, pois cada molécula absorve energia em determinados comprimentos de onda.

O sinal fotoacústico $S(\lambda)$ produzido por uma única espécie gasosa absorvedora diluída num gás não absorvedor pode ser escrito como:

$$S(\lambda) = CP(\lambda)N_{tot}c\sigma(\lambda) \quad (1)$$

onde C é a constante de acoplamento da célula fotoacústica (V.cm/W) determinada através da execução de medidas de calibração sob condições muito bem definidas, $P(\lambda)$ é a potência do laser emitindo comprimento de onda λ , N_{tot} é a densidade total de moléculas (para uma pressão de 1atm (1013 hPa) e temperatura de 20°C, $N_{tot} \approx 2,5 \times 10^{19}$ moléculas/cm³), c fração molar do gás absorvedor e $\sigma(\lambda)$ a seção de choque de absorção da molécula absorvedora (cm²) (Sigrist *et al.*, 2001).

A constante da célula fotoacústica depende tanto do modo operacional acústico quanto da sensibilidade de detecção, da geometria da célula, da resposta do microfone e da natureza do modo acústico (Bijnen *et al.*, 1996).

Com base na eq. (1), é possível obter a concentração mínima detectável do gás em estudo, como pode ser observado na equação 2:

$$c_{min} = \frac{S_{min}}{N_{total}CP\sigma} = \frac{S_{min}}{CP\alpha} \quad (2)$$

sendo α_{min} o menor coeficiente de absorção do gás detectável ($\alpha=N_{total}\sigma$) (Sigrist, 1994), S_{min} é o sinal mínimo detectável para um gás não absorvedor inerte (ar sintético ou nitrogênio), obtido geralmente ao se dobrar a intensidade do sinal de fundo.

O sinal de fundo é produzido pelas diversas fontes de ruído que estão sempre presentes na detecção fotoacústica. Desta forma, um sinal de fundo proporcional à potência do laser torna-se o principal fator que limita a sensibilidade do sistema na detecção de moléculas gasosas (Dumitras *et al.*, 2010).

As fontes mais comuns de ruído nos sistemas fotoacústicos são:

- o sinal fotoacústico de fundo coerente - que é um sinal sempre presente no detector fotoacústico, devido ao aquecimento das janelas da célula e das absorções em suas paredes internas, proveniente da luz refletida ou espalhada pelas imperfeições da lente de focalização, das janelas, pelo gás e paredes internas do ressonador fotoacústico.

Por estar em fase e na mesma frequência de modulação do laser não é filtrado pelo *lock-in*;

- ruído elétrico incoerente – origina-se de qualquer flutuação aleatória, eletrônica ou acústica (turbulência), que não tem uma relação de fase fixa com a modulação da intensidade do laser;
- ruído acústico coerente - em que um sinal causado pelo processo de modulação, mas que não é atribuído à presença do feixe de luz na célula fotoacústica.

B - Amostras multicomponentes

Na prática, as principais aplicações da detecção fotoacústica de gases envolvem misturas multicomponentes (ex. monitoramento de ar ambiente, de exaustão de veículos, de gases emitidos por sistemas biológicos, etc.). Portanto, nestes casos, é necessário analisar amostras que contém X gases absorvedores.

A análise fotoacústica de misturas multicomponentes é realizada medindo-se o sinal fotoacústico em um conjunto de comprimento de ondas λ_l ($l = 1, \dots, L$) cuidadosamente selecionado com base nos espectros de absorção individuais dos gases componentes da mistura, resultando no sistema de equações lineares (equação 3).

$$S(\lambda_l) = S_l = CP(\lambda_l)N_{total} \sum_{x=1}^X c_x \sigma_{lx} \quad (3)$$

com $l = 1, \dots, L$; $g = 1, \dots, X$, sendo $P(\lambda_l)$ a potência do laser quando sintonizado numa linha de emissão l cujo comprimento de onda é λ_l , c_x é a concentração do gás x e σ_{lx} corresponde à seção de choque de absorção do gás x para a linha do laser.

Os espectros individuais são obtidos do banco de dados HITRAN PC (Thony and Sigrist, 1995), que calcula as seções de choque de absorção (σ) de uma determinada molécula em diferentes números de onda ($k = 1/\lambda$).

O sistema de detecção fotoacústico é composto principalmente pela fonte de excitação e pela célula fotoacústica. Nesta tese serão utilizadas duas fontes de excitação diferentes que serão descritas no item a seguir. Um deles é composto de um laser de dióxido de carbono e uma célula fotoacústica diferencial utilizada para detectar o gás

etileno; o outro gás detectado é o óxido nitroso, que utiliza como fonte de emissão o laser de cascata quântica e uma célula fotoacústica diferencial.

2.3.5 Fontes de excitação

A - Laser CO₂

O laser de CO₂ é uma das fontes de excitação mais utilizada para a análise de gases, ela emite radiação em um comprimento de onda no infravermelho que compreende a faixa 9 a 11µm (Schramm *et al.*, 2003; Rey *et al.*, 2008; Cristescu *et al.*, 2008). Ele possui uma emissão de intensidade alta, podendo obter uma potência superior a 50kW e também possui alta eficiência (mais de 10%), sendo utilizado em medidas fotoacústicas em diversas aplicações

B - Laser de Cascata Quântica

Por muitos anos, os lasers de CO₂ e CO foram utilizados como fonte de excitação, obtendo-se níveis de alta sensibilidade, chegando à detecção de poucas partes por trilhão (ppt) (Thöny and Sigrist, 1995). Porém, para montagens de tamanho compacto, de fácil operação, estabilidade e altíssima resolução espectral, estas fontes deixaram de ser tão interessantes.

Os avanços tecnológicos possibilitaram o desenvolvimento dos lasers semicondutores que emitem na faixa do infravermelho, com a particularidade de usar transições quânticas dentro de uma mesma banda, denominados de Laser de Cascata Quântica (LCQ) ou Diodo Laser Unipolar (Faist *et al.*, 1994). Dentre suas vantagens, destacam-se o seu tamanho compacto, a emissão contínua, alta resolução espectral e a possibilidade de ser manuseado a uma temperatura próxima à temperatura ambiente (Gmachl *et al.*, 2001; Lima *et al.*, 2006).

Os lasers CQ podem ser fabricados para operar em ampla faixa do infravermelho variando de 2 µm a 22 µm (Capasso *et al.*, 2001). Sendo assim, é possível escolher, dependendo da molécula, um determinado comprimento de onda no infravermelho que esteja dentro da chamada “janela atmosférica”, região do espectro infravermelho na qual a molécula de água não, ou quase não absorve. Como aplicações, destacam-se o

monitoramento de traços de gases poluentes, de emissão de gases em sistemas biológicos, controle de processos das indústrias, químicos e biomédicos (Beck *et al.*, 2002; Filho *et al.*, 2005; Lima *et al.*, 2006).

Neste tipo de laser, o elétron permanece na banda de condução depois de emitir um fóton. Este elétron é reaproveitado ao ser injetado em uma região ativa adjacente idêntica, onde emite outro fóton e assim por diante. Para atingir a emissão de fótons em cascata, as regiões ativas são intercaladas com regiões injetoras, e uma diferença de potencial é criada nos terminais do laser. A organização de estágios sucessivos de regiões ativas e injetoras, quando polarizados, dá origem a uma “escada de energia”, na qual fótons são emitidos cada vez que um elétron atravessa uma região ativa (Figura 8). Estes elétrons são sucessivamente submetidos a processos de confinamento em poço quântico e tunelamento de barreira (Kazarinov and Suris, 1971), de forma que um só elétron emite vários fótons em efeito de cascata. Este efeito cascata é responsável pela intensidade da radiação de saída do laser (Gmachl *et al.*, 2001). Geralmente estes lasers possuem de 20 a 35 estágios, mas podem ter até 100 estágios (Curl *et al.*, 2010).

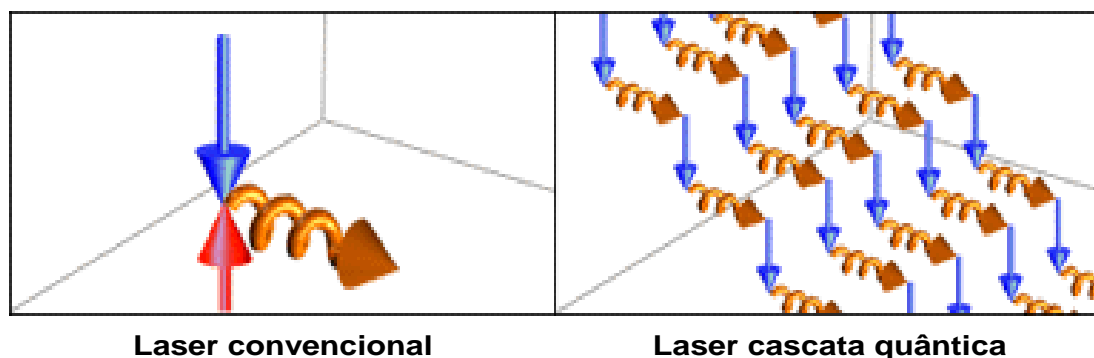


Figura 8 - Esquema de princípio de funcionamento do laser convencional e do laser de cascata quântica.

A Figura 9 mostra esquematicamente como estão distribuídos os níveis de energia dentro da banda de condução de um LCQ de dois estágios. Cada estágio é composto por uma região ativa e uma região de injeção de elétrons e a inclinação da banda é gerada pelo campo elétrico aplicado. A região ativa possui três estados quantizados cujas energias são determinadas pela espessura dos dois poços quânticos (os mais largos). A emissão de luz ocorre na transição do estado de maior energia 3 para o estado 2. Entretanto, uma condição essencial para que haja laser é que aconteça a inversão de população entre estes dois estados, o que requer que o tempo de vida do

estado 3 seja suficientemente mais longo do que o tempo de vida do estado 2. Para tanto, um estado mais baixo 1 é colocado abaixo do estado 2, de tal forma que um elétron, ao alcançar o nível 2, rapidamente emita um fônon (~ 34 meV) por via de transferência de momento e decaia para o nível de energia 1. Este processo é bem rápido e, como o tempo de decaimento do nível superior 3 ao nível 2 é muito superior ao tempo de transferência dos fônons dos níveis 2 e 1 (Gmachl *et al.*, 2001), o que torna possível a inversão de população entre os estados 3 e 2 (Curl *et al.*, 2010). Os elétrons em seguida tunelam pela região injetora até o nível 3 da próxima região ativa, reiniciando o processo (Faist *et al.*, 1994).

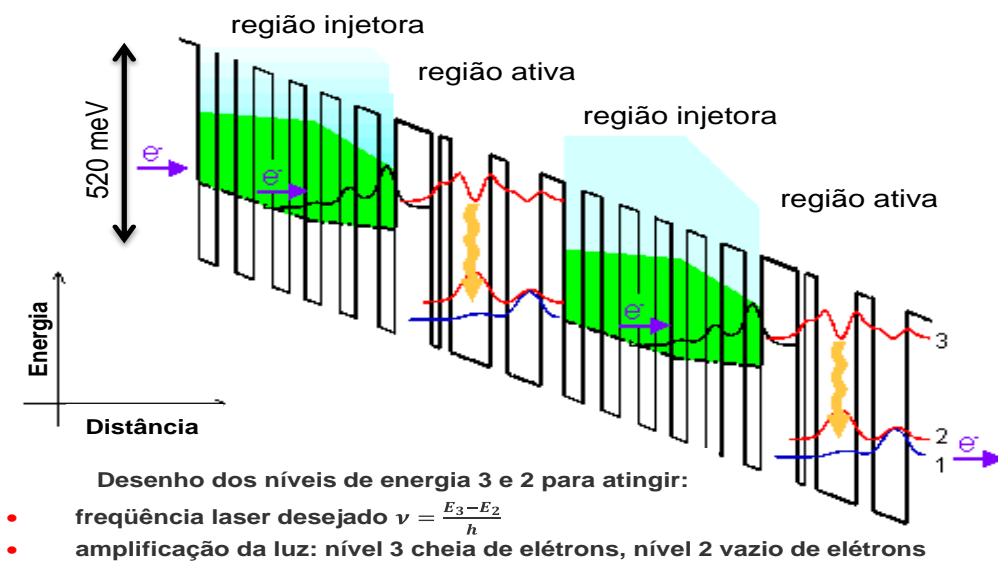


Figura 9 - Diagrama de energia de um laser de cascata quântica. Cada estágio (região injetora mais ativa) possui espessura de 55 nm. Estão exibidos os níveis de energia e as distribuições de probabilidade correspondentes obtidas a partir da solução da equação de Schrödinger (Curl *et al.*, 2010; Faist *et al.*, 1996).

A combinação do meio ativo e da cavidade ótica origina dois tipos de lasers, o laser Fabry-Pérot e o laser de Realimentação Distribuída (do inglês Distributed-Feedback laser _ DFB laser) de acordo com a sua combinação (Numai, 2004).

Nesse tipo de laser, as extremidades dos dispositivos semicondutores cristalinos são clivadas para formar dois espelhos paralelos. A refletividade residual sobre as faces clivadas, a partir da interface semiconductor-ar, é suficiente para criar um ressonador (conhecido como ressonador de Fabry-Pérot). Os fótons emitidos são refletidos entre as faces clivadas do laser de maneira que o fluxo de fótons é amplificado várias vezes,

como em um laser convencional. Diodos LCQ Fabry-Pérot são capazes de produzir potências relativamente altas (na ordem de dezenas de miliwatts) (Numai, 2004).

No laser de Realimentação Distribuída, a região ativa é estruturada como uma rede de difração para selecionar um único comprimento de onda de emissão, refletindo a luz para dentro da cavidade para formar o ressonador. (Numai, 2004).

Para alterar o número de onda do laser é necessária a variação da temperatura, pois isto provoca, por dilatação, pequenas variações nas larguras dos poços quânticos, sendo possível variar o número de onda emitido em pequenas quantidades (Kosterev and Tittel, 2002) de aproximadamente uma ordem de grandeza. Uma alteração na corrente de alimentação do laser também “sintoniza” o dispositivo, já que a mudança de corrente altera a temperatura do laser (Sands, 2005). A figura 10 mostra a sintonização de comprimentos de onda pela temperatura de vários DFB-LCQ, desenvolvidos para que suas emissões coincidisse com uma das janelas atmosféricas, onde se verifica que cada gás apresenta a absorção em um comprimento de onda distinto.

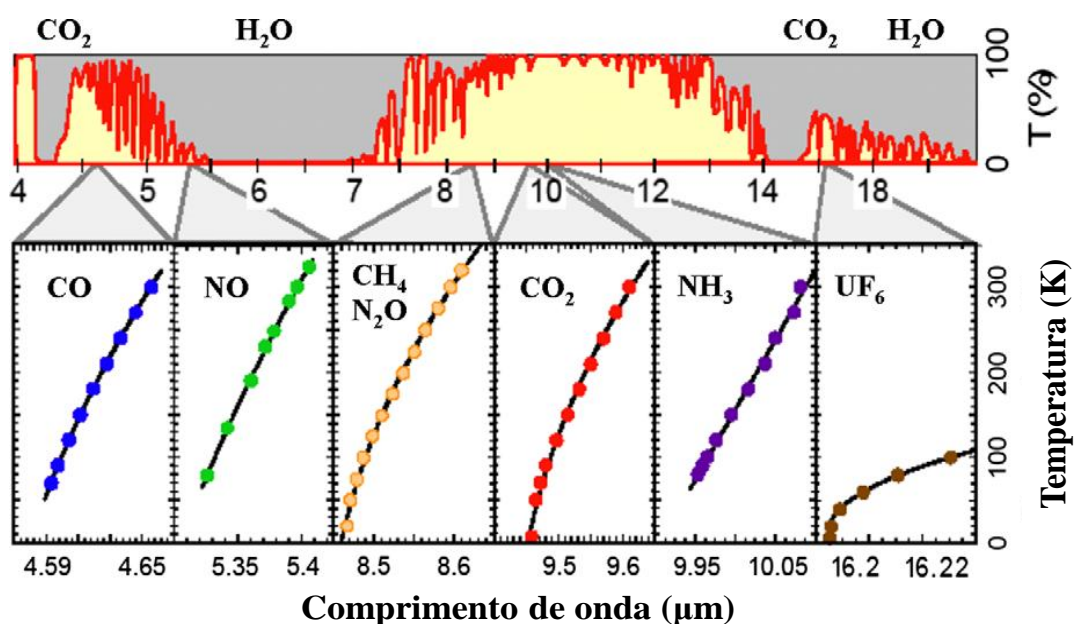


Figura 10 - O painel superior é o espectro de transmissão de vários metros de ar ao nível do mar. O painel inferior representa a sintonização de comprimentos de onda pela temperatura de LCQs-DFB desenvolvidos para operar em regiões selecionadas das janelas atmosféricas, nas quais a maioria dos gases possui impressões digitais de absorção (Curl *et al.*, 2010).

2.3.6 Célula fotoacústica

A - Célula fotoacústica ressonante

A célula fotoacústica ressonante foi fabricada no Instituto Federal Suíço de Tecnologia (ETH), pelo grupo liderado pelo professor M. Sigrist. Este tipo de célula possui muita aplicação na detecção de traços de gases.

O interior da célula ressonante (Figura 11) possui uma cavidade ressonante de 68 mm de comprimento e 18 mm de diâmetro com 8 microfones diametralmente opostos que fazem parte do sistema de detecção do sinal fotoacústico. As janelas ópticas são de seleneto de zinco (ZnSe) e estão dispostos em ângulo de Brewster, o que elimina a reflexão da radiação polarizada do laser que incide nas janelas. Esta configuração propicia a obtenção do fator de qualidade $Q = 24,7$, constante de acoplamento da célula $C = 40,2 \text{ Vcm/W}$ e a frequência de ressonância $f = 2,4 \text{ kHz}$.

Esta célula também possui dois amortecedores acústicos (tampões) que reduzem o ruído gerado pelo fluxo de gás pela célula e pelo sinal das janelas.

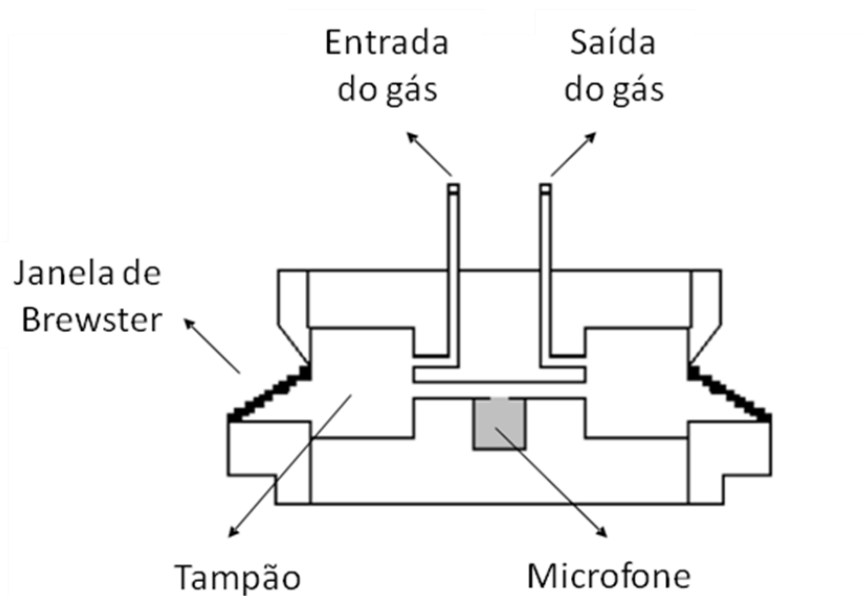


Figura 11 - Célula fotoacústica ressonante

B - Célula fotoacústica ressonante diferencial

A célula fotoacústica ressonante diferencial foi desenvolvida na Universidade de Heidelberg, na Alemanha, pelo professor Andras Miklós. Ela foi desenvolvida para rápida resposta temporal, baixo ruído acústico e elétrico e alta sensibilidade, sendo utilizada com sucesso em vários trabalhos de detecção de traços de gases (Miklós *et al.*, 1999; Da Silva *et al.*, 2004; Lima *et al.*, 2006; Filho *et al.*, 2006).

No interior da célula ressonante diferencial (Figura 12) existem dois tubos ressonadores acústicos (tubos cilíndricos de 5,5 cm de comprimento e 4 cm de comprimento), em cujas extremidades estão dispostos tampões acústicos que propiciam a redução do ruído causado pela turbulência do gás, como para a redução do sinal fotoacústico gerado pelo aquecimento das janelas da célula quando estas são submetidas a radiação. Os microfones estão acoplados aos tubos ressonantes e dispostos em posições iguais e foram selecionados por apresentarem propriedades e respostas praticamente idênticas. Embora possua dois tubos ressonantes, em um dos tubos contém o gás a ser analisado, por onde o feixe atravessa e no outro contém o nitrogênio, como sinal de fundo e o ruído, e o microfone após detectar o sinal nos dois tubos efetua a diferença entre os dois sinais obtendo um sinal fotoacústico resultante mais puro, com ruídos e sinal de fundo reduzido.

Esta configuração possibilita a obtenção do fator de qualidade $Q = 23,93$, a constante de acoplamento da célula $C = 171,38 \text{ Vcm/W}$ e a frequência de ressonância $f = 3,8 \text{ kHz}$.

Esta célula possui janelas de seleneto do zinco (ZnSe) com uma cobertura de “coating” para aumentar a transmissão da luz laser. Em sua superfície interior, um recobrimento de politetrafluoretileno (PTFE) foi depositado para proporcionar proteção à adsorção de moléculas polares, como a amônia.

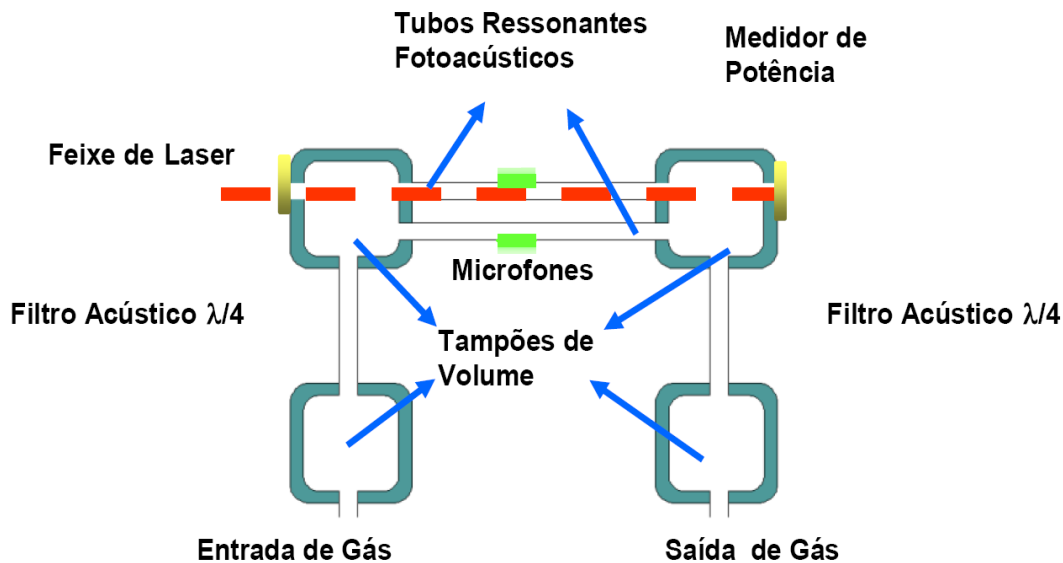


Figura 12 - Esquema da célula fotoacústica diferencial.

2.4 Técnicas complementares

2.4.1 Analisador Infravermelho de Gases - Uras

Na detecção de gases, muitas vezes se faz necessária a análise quantitativa, que é possível utilizando o Analisador Infravermelho de Gases – URAS; de acordo com a especificação é possível detectar simultaneamente de 2 a 4 gases, sendo eles o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO₂), o óxido de enxofre (SO₂), a amônia (NH₃), o óxido de nitrogênio (NO), o óxido nitroso (N₂O) e o metano (CH₄) em níveis de 10⁻² - 1ppmv.

A figura 13 apresenta um desenho esquemático do instrumento URAS (Harren and Reuss, 1997). O analisador de gases URAS-14 (Hartmann & Braun) consiste de um emissor de luz que, depois de emitida, passa por um modulador mecânico (*chopper*) e um divisor de feixe, que atravessam simultaneamente a célula de medida (pela qual a amostra analisada flui) e a célula de referência preenchida com gás inerte (nitrogênio). A radiação que sai das duas células possui intensidade diferente, devido à absorção da radiação por algumas moléculas da amostra e a não absorção da radiação pelo N₂ nesse comprimento de onda. A luz, após passar pelas células, incide no detector (Figura 13).

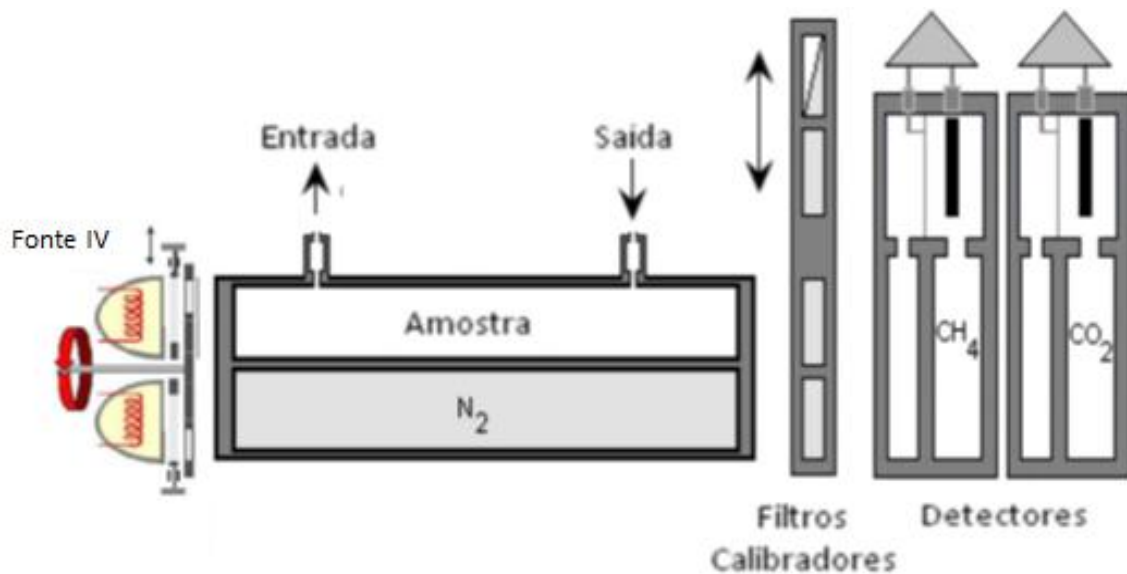


Figura 13 - Esquema de detecção do Analisador URAS -14
 (www.scielo.br/img/revistas/ce/v54n332/14f1.gif)

O sistema de detecção consiste em duas câmaras seladas, separadas por uma membrana capacitiva. Ambas preenchidas com gás puro (certificado) da espécie química sob investigação. Os feixes de luz que saem das células alcançam simultaneamente os detectores, com diferentes intensidades, nas duas câmaras do detector, sendo gerado um aquecimento periódico que acarreta em uma diferença de pressão entre as duas câmaras do detector. A diferença de pressão varia o espaçamento da membrana capacitiva e conseqüentemente varia a capacitância medida (Haren *et al.*, 2000).

A membrana capacitiva entre as câmaras é movimentada em virtude da diferença de pressão (ocasionada pelo aquecimento periódico, proporcional à absorção de luz pela amostra), e um microfone transforma o sinal acústico em sinal elétrico que está conectado à entrada de um amplificador comparador que possui em sua entrada o sinal de referência.

A concentração do gás especificada na câmara de análise em ppmv ou % vol, corresponde à diferença entre o sinal da célula de medida e da célula de referência gerada pela membrana capacitiva.

2.4.2 Sensores eletroquímicos

Os Sensores Eletroquímicos foram inicialmente utilizados com o objetivo de monitorar níveis de oxigênio. Com o avanço das técnicas utilizadas na construção destes dispositivos, no entanto, eles ficaram menores, mais leves, menos custosos, mais seletivos, tornando-os capaz de detectar outros gases com elevada sensibilidade (Bard and Faulkner, 2001; Lowinsoh e Bertotti, 2006).

A natureza portátil e o baixo consumo de energia dos analisadores eletroquímicos (Wang, 2000; Kissinger and Heineman, 1996) satisfazem muitas das exigências para utilização no local e medições *in situ*, apresentando um enorme potencial para a obtenção e análise das informações desejadas de uma forma mais rápida, simples e mais barata do que os tradicionais testes em laboratório (Wang, 2002).

Existem quatro tipos de sensores mais adequados e largamente utilizados para proteção contra gases combustíveis e tóxicos, sendo eles: catalíticos; de fotoionização; de estado sólido e eletroquímico (Chou, 2000). Nesta tese utilizaremos o Sensor Eletroquímico por demonstrar considerável sucesso para o monitoramento do ar poluído, (Stetter, 1986) sendo a grande promessa para uma legislação mais rigorosa, no futuro. Além disso, esses sensores são um dos mais populares e amplamente disponíveis (Gardner, 2010).

O grupo Tom West no Imperial College foi um dos primeiros a estudar a sensibilidade deste sensor para a detecção de substâncias químicas e biológicas, em análise contínua (Booth *et al.*, 1969; Fleet, *et al.*, 1977; Alder *et al.*, 1971).

Os Sensores Eletroquímicos operam reagindo com o gás a ser detectado, produzindo um sinal elétrico proporcional à concentração do gás (Chou, 2000).

Os Sensores Eletroquímicos, são capazes de detectar gases como óxido nítrico (NO_x), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO_2) em níveis de ppmv (Mothe *et al.*, 2010). Atualmente, umas grandes variedades de Sensores Eletroquímicos estão sendo utilizados na detecção gasosa com inúmeras aplicações, dentre as quais destacamos a aplicação ambiental (Mello, 2008; Fleet, 1988).

2.4.2.1 Funcionamento

Seu funcionamento (Figura 14) consiste em se aplicar uma diferença de potencial ao sensor, e uma corrente proporcional à concentração da espécie eletroativa de interesse é medida. Os sensores medem a diferença de potencial de equilíbrio entre um eletrodo de detecção e um eletrodo de referência. Idealmente, não há fluxo de material nos eletrodos em equilíbrio.

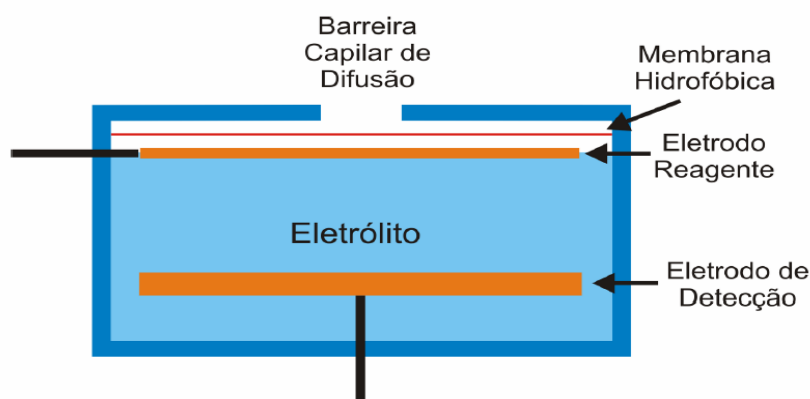


Figura 14 - Funcionamento do Sensor Eletroquímico.

Um sensor eletroquímico deve possuir um eletrodo de detecção e um eletrodo reagente, entre os quais deve existir uma película denominada de eletrólito. Quando o gás penetra no sensor, irá reagir com o eletrodo reagente realizando um processo de oxidação e redução. Com o resistor conectado transversalmente entre os eletrodos, uma corrente que deve ser proporcional à concentração de gás, entre o ânodo e o cátodo. Assim a concentração do gás pode ser medida através da intensidade da corrente elétrica (Ponzoni, 2007).

A membrana hidrofóbica, conforme ilustra a figura 15 (que exerce a função de barreira permeável ao gás e em alguns casos controla a quantidade de moléculas de gás que alcançam a superfície do eletrodo), deve recobrir o eletrodo de detecção do sensor e, dependendo do tipo de gás, controlar a quantidade de moléculas que alcançam a superfície do eletrodo. Existem vários tipos de filmes ou membranas utilizadas para esta função, sendo o material mais utilizado o Poli Tetra Flúor Etileno (PTFE).

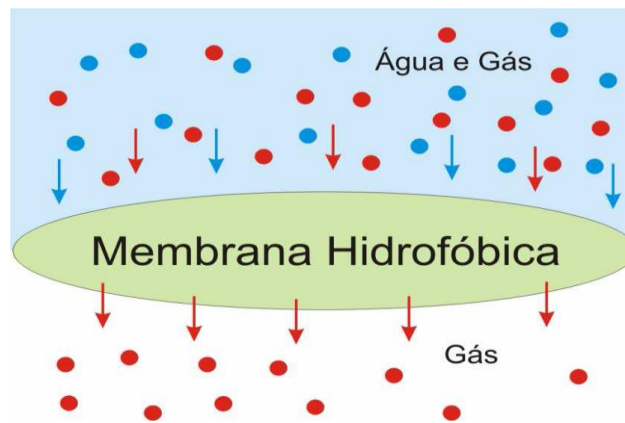


Figura 15 - Membrana Hidrofóbica (Ponzoni, 2007).

O material que constitui o eletrodo depende do tipo de gás a ser detectado. Normalmente o material escolhido são metais nobres, como ouro ou platina e consiste de um material catalítico, óxido ou um polímero poroso, hidrofóbico.

A função do eletrólito é facilitar a reação e transportar a carga iônica eficazmente através dos eletrodos, e melhorar a seletividade por não interagir com outras moléculas. Já a membrana deve ser colocada na frente do sensor para evitar que outros gases não desejáveis interfiram na detecção, permitindo somente a passagem do gás que se deseja detectar ou monitorar (Chou, 2000).

A utilização de uma membrana semipermeável permite o transporte seletivo de material eletroativo e, ao mesmo tempo, protege o eletrodo de contaminação pela solução da amostra (Clark *et al.*, 1953).

A magnitude da corrente é controlada pela quantidade do gás-alvo que é oxidado no eletrodo. Os sensores são normalmente projetados de modo que o fornecimento de gás seja limitado por difusão e, portanto, a saída do sensor é linearmente proporcional à concentração de gases. Esta linearidade é uma das vantagens de sensores eletroquímicos sobre outras tecnologias de sensores permitindo uma medida mais precisa em baixas concentrações, como também, uma calibração muito mais simples (Gardner, 2010).

Os dispositivos portáteis possuem uma sensibilidade limitada porque suas células eletroquímicas não conseguem detectar baixas concentrações de gases (Sadeghian and Kahrizi, 2008).

2.4.3 Técnica de Lente Térmica (LT)

2.4.3.1 Efeito de Lente Térmica

O efeito de Lente Térmica consiste na absorção da energia do feixe laser produzindo um aquecimento na região iluminada, com o aumento da intensidade no centro do feixe gaussiano, criando uma distribuição radial da temperatura, como pode ser verificado na figura 16, ocasionando uma variação no índice de refração em função do aquecimento, variando conseqüentemente o caminho percorrido pelo laser. Isto faz com que a região iluminada se comporte como uma lente, e desta forma obtendo a capacidade de alterar a intensidade no centro do feixe laser. Esta alteração depende das propriedades ópticas e térmicas do material analisado, tais como o coeficiente de absorção óptica (A), variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT), a condutividade (K) e a difusividade térmica (D).

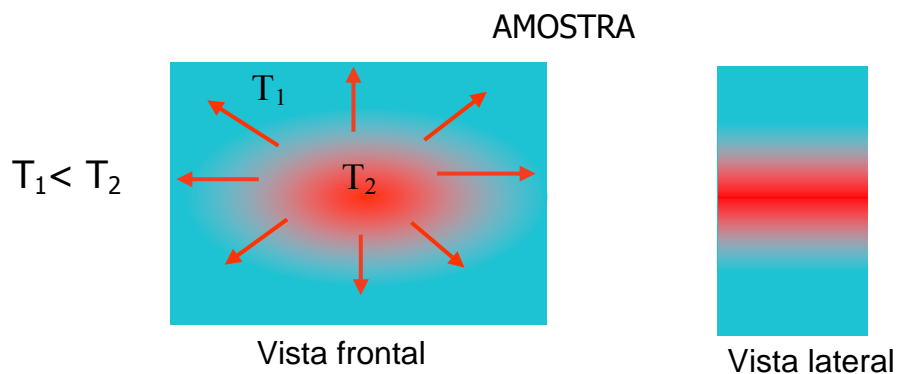


Figura 16 - Formação da Lente Térmica.

A formação de uma lente divergente ou convergente, como pode ser verificada na figura 17, está relacionada como a dependência do índice de refração em função da temperatura. Para a maioria dos líquidos, há a formação de lente divergente enquanto para a maioria dos sólidos há a formação da lente convergente.

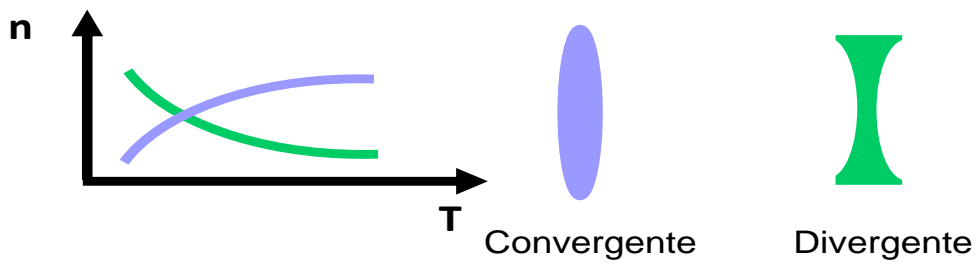


Figura 17 - Variação do índice de refração em função da temperatura.

Até chegarmos à configuração atual apresentado na figura 18, que apresenta a configuração da Lente Térmica de feixe duplo de modo descasado que nós utilizamos neste trabalho, foram desenvolvidas outras configurações que passaram por alterações objetivando maior sensibilidade.

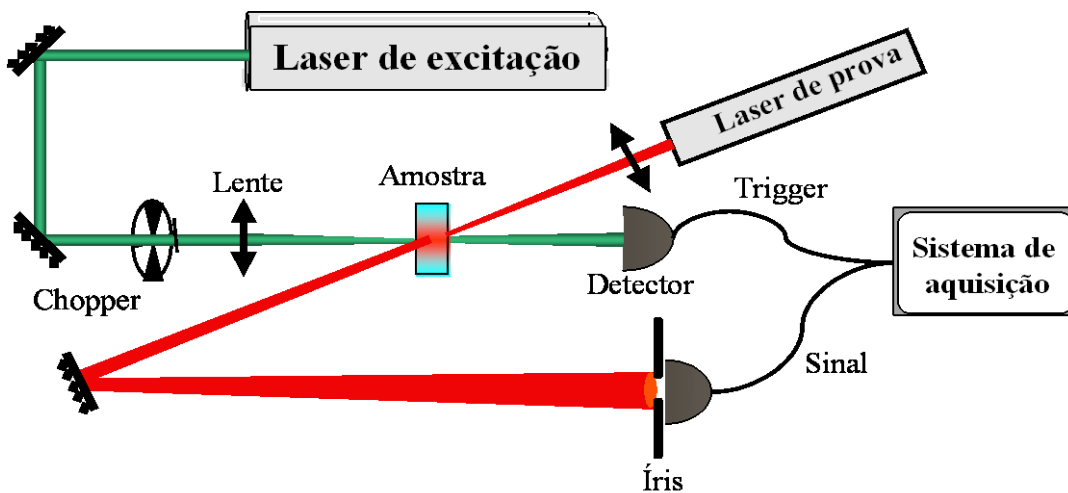


Figura 18 - Aparato experimental da técnica de LT

Na configuração de LT de feixe duplo são utilizados dois lasers, sendo um dos feixes o de excitação que, ao passar pela amostra, tem sua energia absorvida e converte em calor e o outro, o de prova, que ao passar pela amostra poderá ter o seu feixe convergido ou divergido, devido ao fato de a amostra se comportar como uma lente. Somente o laser de excitação é modulado, no entanto o feixe de prova incide continuamente na amostra (idealmente este não deve ser absorvido pela amostra) sendo as alterações na intensidade do feixe percebido com o auxílio de um detector. Desta forma, obtém-se a propriedade térmica de difusividade através da técnica de LT que possui as características espectrais de absorção, com limites de detecção em torno de

10^{-6} - 10^{-7} u. a. (Long *et al.*, 1976; Tran *et al.*, 1994; Franko and Tran, 1996), quatro ordens de grandeza menor do que o obtido pela Espectroscopia convencional de transmissão (10^{-3} cm⁻¹).

Medindo a variação temporal da intensidade do feixe de prova, obtêm-se as propriedades termo-ópticas de materiais transparentes.

2.4.3.2 Modelo matemático utilizado na técnica de Lente Térmica

Segundo o modelo teórico de Shen (1992), a variação na intensidade no centro do feixe de prova no campo distante causado pela LT pode ser escrito, na forma da equação 4.

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad \text{Equação 4}$$

onde $I(t)$ é a variação na intensidade axial ou sinal transiente, $I(0)$ o valor de $I(t)$ quando t ou θ for zero; θ a amplitude do sinal da técnica de Lente Térmica, m e V são parâmetros dependentes da montagem da técnica e são dados por:

$$m = (\omega_p / \omega_e)^2 \quad \text{Equação 5}$$

$$V = Z/Z_c \quad Z_c \ll Z_2 \quad \text{Equação 6}$$

sendo w_p e w_e os raios mínimos do feixe de prova e de excitação, respectivamente, e Z a distância entre as cinturas dos feixes de excitação e de prova, Z_c é o parâmetro confocal do feixe de prova dado por $Z_c = \pi w_{op}^2 / \lambda_p$; onde λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova, e Z_2 a distância da amostra ao detector que fará a leitura do sinal transiente.

O parâmetro t_c que aparece na equação 4 é a constante de tempo característico da formação de LT, e dado por:

$$t_c = w_e^2 / 4D \quad \text{Equação 7}$$

onde D é a difusividade térmica. A amplitude do sinal de LT (θ) é proporcional a sua variação de fase dada pela equação 8 (Baesso et al., 1992 e Baesso et al., 1994).

$$\theta = -\frac{P_e AL}{k\lambda_p} \left(\frac{dn}{dT} \right) \quad \text{Equação 8}$$

sendo P_e (mW) a potência do feixe de excitação, A (cm^{-1}) o coeficiente de absorção da amostra, $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-AL})/A$ a espessura efetiva, L (cm) a espessura da amostra, K a condutividade térmica e dn/dT a variação do índice de refração em função da temperatura.

O sinal de Lente Térmica pode apresentar-se de dois tipos, como mencionado anteriormente; no formato divergente (Figura 19) se detecta uma diminuição na intensidade do sinal, sendo este o sinal detectado com as amostras de misturas binárias. Ao ajustarmos as curvas características do sinal de LT, e mantendo os parâmetros m e V fixos, obtemos os valores da amplitude do sinal de LT (θ) e do tempo característico (t_c). E, conseqüentemente, obtemos o valor da difusividade térmica.

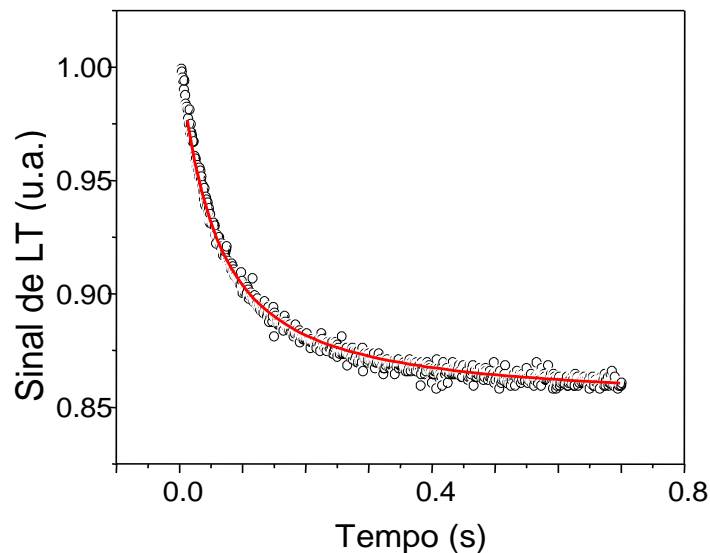


Figura 19 - Curva típica do sinal de LT divergente.

No Laboratório de Ciências Físicas (LCFIS) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), utilizamos o modelo descrito acima para obtermos a difusividade térmica através da configuração de Lente Térmica de modo descasado, como apresentado na figura 18.

2.4.4 Viscosidade

A viscosidade é a medida da resistência à vazão de um líquido, associada à fricção ou atrito interno de uma parte do fluido que escoar sobre outras (Knothe, 2006, Castro *et al.*, 2010).

Sir George Gabriel Stokes (1819 – 1903) foi um matemático e físico irlandês, que fez importantes descobertas para a mecânica dos fluidos, física, matemática e óptica. Seu trabalho sobre movimentos de fluidos e viscosidade resultou no cálculo da velocidade terminal de uma esfera caindo em um meio viscoso, o que ficou conhecido como Lei de Stokes (Kimura, 2010). Mais tarde, a unidade de viscosidade foi denominada de Stokes em homenagem ao seu trabalho.

A ciência que estuda o comportamento de escoamento e deformação da matéria é chamada de reologia, o que é expresso no próprio significado da palavra que tem origem no grego (rheo significa deformação) e (logia significa estudo ou ciências), portanto, é o estudo de como a matéria escoar ou deforma, quando está submetida a forças externas. (Costa, 2006).

A Tabela 3 relaciona as principais oleaginosas e demais matérias primas utilizadas na geração de biodiesel e suas respectivas viscosidades.

Tabela 3 - Diferentes tipos de ésteres e suas respectivas viscosidades (Bueno, 2007).

Biodiesel	Viscosidade (mm².s⁻¹) 40° C
Éster metílico de soja	4,10
Éster etílico de soja	4,55
Éster metílico de algodão	4,20
Éster metílico de girassol	4,30
Éster metílico de mamona	11,30
Éster etílico de gordura animal	5,50

Capítulo 3

3 Metodologia

3.1 Procedimentos de preparo e coleta das amostras

As amostras de mistura binária (BXX) foram obtidas adicionando XX porcentagem de biodiesel de soja ao diesel, iniciando em 5% (B5) por ser o diesel padrão brasileiro, produzindo a quantidade de um litro de mistura binária, sendo elas: B5, B10, B15, B20, B25 e B50.

As amostras de gases foram produzidas pela combustão de misturas binárias em motor Toyama (TOYAMA TD70F) de 6HP, 296cc, com sistema de injeção direta e arranque manual. Desta forma, o motor é mantido em funcionamento durante 5 minutos, para estabilizar-se, antes do início da coleta do gás. É importante mencionar que o motor não apresenta nenhum dispositivo de tratamento como, por exemplo, um catalisador. Dois modos de funcionamento deste motor foram utilizados nesta tese: baixa rotação (3000rpm) e alta rotação (9000rpm) medidos com o tacômetro (marca Minipa, modelo MDT-2238A).

Para a coleta e armazenamento das amostras, foi utilizado um recipiente metálico de aço inoxidável (canister) previamente limpo com a bomba de vácuo (SUMMA Andersen Instruments) e evacuado sob um vácuo de 4mbar. Este procedimento de limpeza pode ser confirmado fazendo a análise utilizando um gás inerte (nitrogênio) e obtendo o sinal de fundo, sendo em seguida feita a análise com o canister limpo, nessa análise não era observada alteração no sinal de fundo, o que corresponde à inexistência do gás em análise.

Após este procedimento, o gás é direcionado até o canister por uma cânula e durante aproximadamente dois minutos é armazenado à temperatura ambiente. O canister é conectado a uma bomba (AVOCs) que retira o gás do mesmo e o leva até os sistemas de detecção (URAS e as células fotoacústicas), onde o gás será analisado.

Para a análise com o Tempest, é inserida uma cânula na saída do escapamento do motor conectado ao sensor, se espera um tempo (ordem de segundos) para a

estabilização do sinal do monóxido de carbono para obter os resultados de concentração dos gases.

Para a análise da difusividade e viscosidade, as amostras foram analisadas em fase líquida e coletadas antes de passarem pelo processo de combustão, a fim de evitar possíveis alterações no motor devido ao aquecimento do líquido dentro do motor.

3.2 Espectroscopia Fotoacústica utilizando como fonte laser de dióxido de carbono para detecção do gás etileno

Nesta seção será descrita a configuração experimental para análise do gás etileno, empregada para determinar a frequência de ressonância da célula, utilizada na calibração do espectrômetro fotoacústico, possibilitando efetuar a calibração em traços gases, sendo confirmada a presença do etileno através da variação da linha de emissão do laser de CO₂.

3.2.1 Configuração experimental

O arranjo experimental empregado para a análise do etileno é apresentado na figura 20.

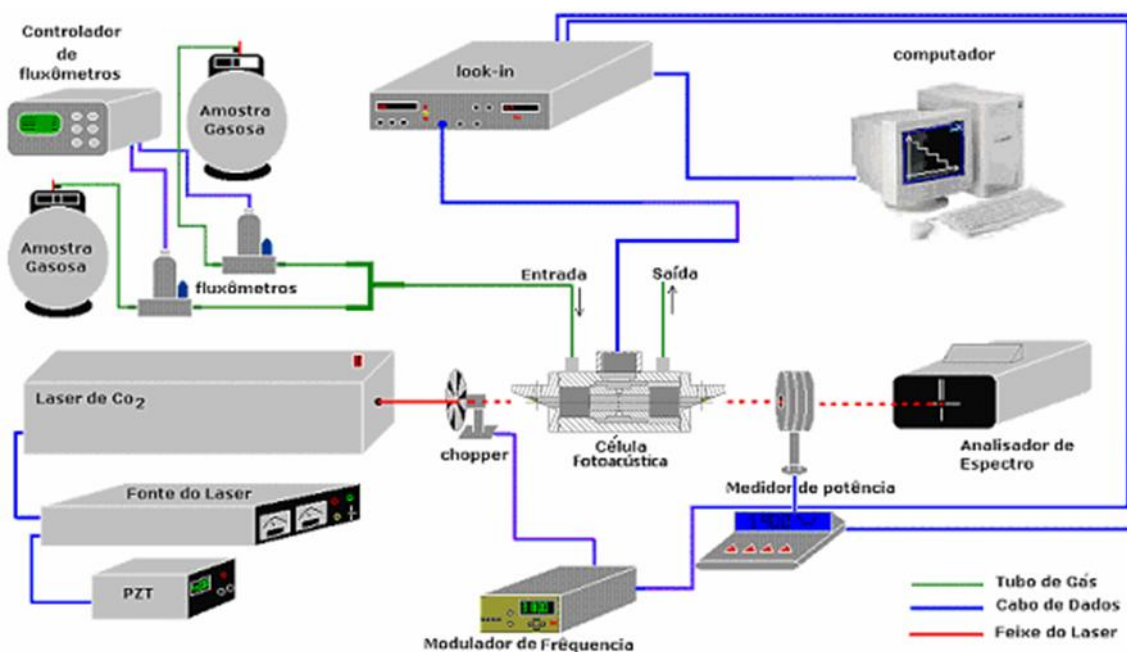


Figura 20 - Arranjo Experimental da FA tendo como fonte de excitação o laser de CO₂.

A fonte de radiação deste espectrômetro fotoacústico é um laser de CO₂, (Lasertech Group Inc - LTG) modelo LTG150 626G, que contém uma rede de difração para ajustar através de um micrômetro o comprimento de onda desejado na faixa do infravermelho de 9,2µm a 10,6µm. Este laser possui modo transversal TEM₀₀, com polarização horizontal. Seu ressonador tem 110cm de comprimento e emite um feixe com diâmetro de 3,7mm com um ângulo de divergência de 3,7mrad. A potência máxima é de 12W. Este sistema possui um sistema piezotransdutor, que desloca levemente (alguns µm) um dos espelhos do ressonador, alterando o comprimento de sua cavidade óptica. Com isso, é possível um ajuste fino no comprimento de onda desejado e uma otimização da potência emitida. A radiação emitida pelo laser é modulada através de um chopper (New Focus, 3605), cuja frequência pode variar entre 100Hz e 6kHz.

A verificação da linha espectral emitida pelo laser é realizada utilizando-se um analisador de espectro. A potência do laser é monitorada por um medidor de potência e utilizada para a normalização do sinal fotoacústico. Através de uma porta serial, os valores obtidos pelo medidor de potência podem ser armazenados em um microcomputador.

O fluxo dos gases usados é controlado pelo fluxômetro (Sierra Instruments Inc.), (controladores de fluxos eletrônicos) que posteriormente é conectado na célula fotoacústica para análise.



Figura 21 - Foto frontal e lateral da célula fotoacústica descrita da seção 2.3.6A.

A montagem também contém uma célula fotoacústica ressonante (Figura 21), com volume constante, possuindo apenas a entrada e a saída do gás. A absorção modulada da luz pela amostra gera um sinal acústico, que é detectado pelos microfones e convertido em um sinal elétrico. Um ou mais microfones estão distribuídos de forma simétrica no centro e ao redor desta cavidade ressonante. Utiliza-se também um pré-

amplificador que amplifica o sinal elétrico proveniente dos mesmos. Nas extremidades da cavidade existem janelas ópticas transparentes, que permitem a entrada e a saída da radiação emitida pelo laser.

3.2.2 Frequência de ressonância

Antes da calibração do gás é necessário obter a frequência de ressonância, ou seja, a frequência que possibilita uma amplificação máxima do sinal fotoacústico. Utilizando um fluxo de 5litros/hora foi injetado o gás calibrado etileno (White Martins), na concentração de 1ppmv (1 parte por milhão em volume).

Também foi efetuada a varredura da frequência de modulação da radiação emitida pelo laser de 1,0 a 3,5kHz, e obtivemos a otimização da célula, obtendo a frequência de ressonância da célula em 2,4kHz. A frequência de ressonância depende da geometria da célula e do tamanho da cavidade ressonante. A figura 22 mostra a curva da varredura de frequência de modulação, demonstrando a ressonância da célula fotoacústica.

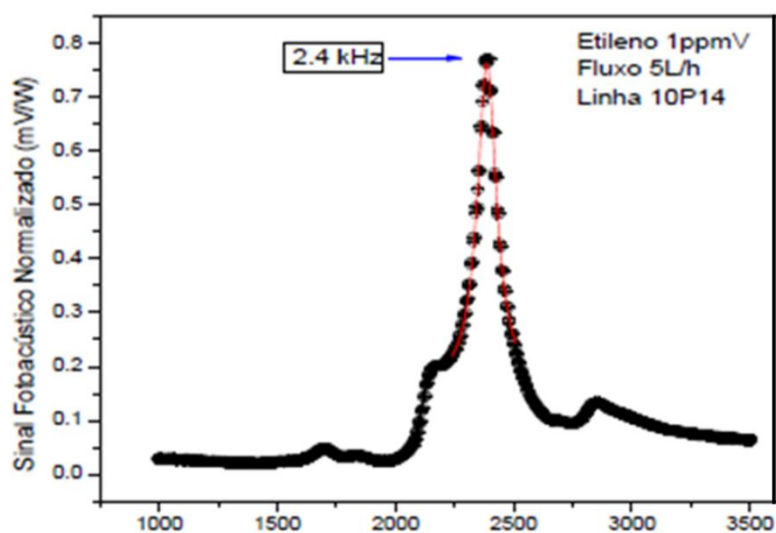


Figura 22 - Curva de ressonância do gás etileno

3.2.3 Calibração do Espectrômetro Fotoacústico

Foi realizada uma calibração do espectrômetro fotoacústico para obter o limite de detecção do gás etileno e demonstrar a linearidade no gráfico do sinal fotoacústico versus concentração do gás, o que possibilita a determinação da concentração de etileno em amostras desconhecidas.

Para realizar as medidas de calibração para verificar o desempenho do sistema fotoacústico, utilizou-se o laser de CO_2 na linha 10P14 ($k = 949,51\text{cm}^{-1}$), pois o etileno apresenta maior coeficiente de absorção nesta linha.

Ao utilizar o gás calibrado de etileno (White Martins) com 1ppmv e realizando a diluição em nitrogênio N_2 (gás inerte) com fluxômetros eletrônicos, foi possível monitorar o sinal fotoacústico em diferentes concentrações de etileno a fim de demonstrar a linearidade do gráfico do sinal fotoacústico versus concentração do gás previsto pelo modelo teórico, equação 6.

Neste experimento, foi obtido o limite de detecção na faixa de 84ppbv (partes por bilhão em volume) para o gás etileno como pode ser verificado na figura 23, a partir da qual foi possível determinar a concentração do mesmo para cada amostra nos dois modos de operação dos motores.

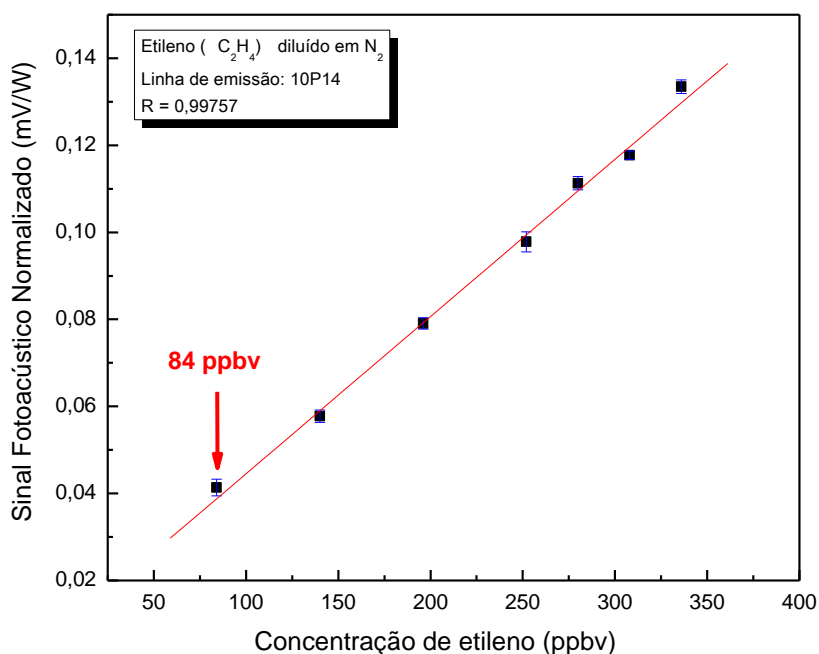


Figura 23 - Limite de detecção para o gás etileno utilizando a Fotoacústica.

As medidas com o gás a ser analisado foram feitas utilizando filtros químicos de CO_2 (KOH) e vapor de água (CaCl_2), para que não fossem observadas as absorções tanto da água quanto do CO_2 .

3.2.4 Medidas para confirmar a presença de etileno

Foi feito também um teste para confirmar a presença de etileno nas amostras estudadas, para comprovar que o sinal fotoacústico obtido é devido à absorção do mesmo (Figura 24).

O teste ocorreu realizando duas medidas em uma mesma amostra de gás, uma na linha 10P14 e outra na linha 10P12 ($k = 951,48 \text{ cm}^{-1}$). O sinal fotoacústico do etileno na linha 10P14 é cerca de 6 vezes maior do que o sinal na linha 10P12 (Harren and Reuss, 1997). Os resultados obtidos apresentaram uma razão entre 5,5 e 6,5, o que está de acordo com a literatura e que comprova a existência de emissões de etileno nas misturas binárias. A figura 24 mostra o teste realizado para duas amostras diferentes: uma em baixa rotação e outra em alta rotação, ambas do mesmo motor. Podemos observar que a razão entre os sinais, tanto no modo de baixa quanto de alta rotação, é aproximadamente 6,0.

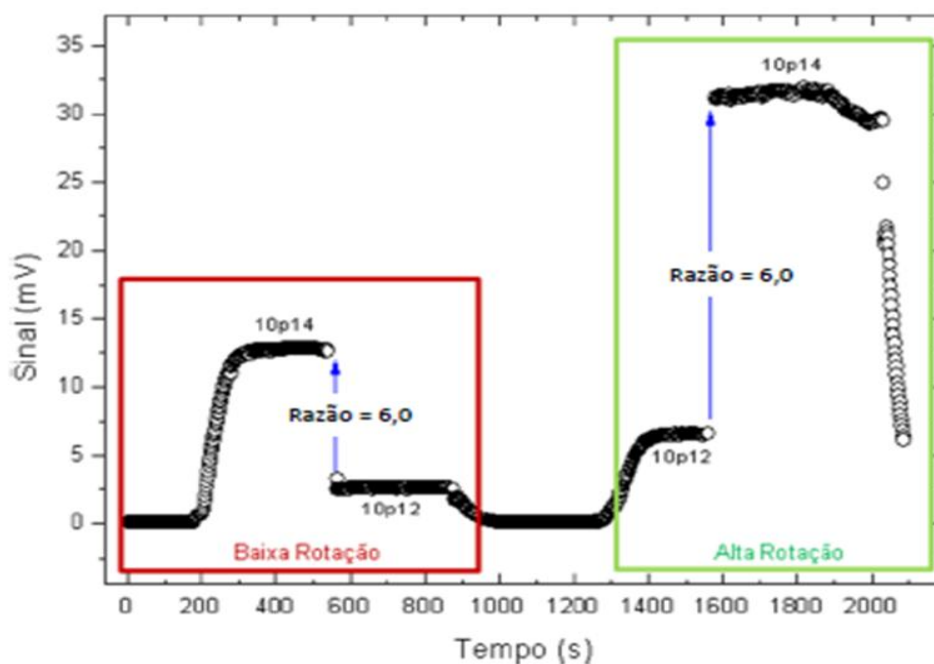


Figura 24 - Gráfico do sinal versus tempo, teste para confirmar a presença de etileno.

3.3 Espectroscopia Fotoacústica com laser de cascata quântica para detecção do óxido nitroso

Nesta seção será descrita a configuração experimental para análise do gás óxido nitroso, empregada para determinar a frequência de ressonância da célula, utilizada na calibração do espectrômetro fotoacústico, possibilitando efetuar a calibração em traços gases, sendo confirmada sua presença comparando o espectro experimental com o teórico (simulado com a utilização do programa Hitran).

3.3.1 Configuração experimental

O arranjo experimental empregado nas medidas de detecção fotoacústica do óxido nitroso (N_2O) é mostrado esquematicamente na figura 25.

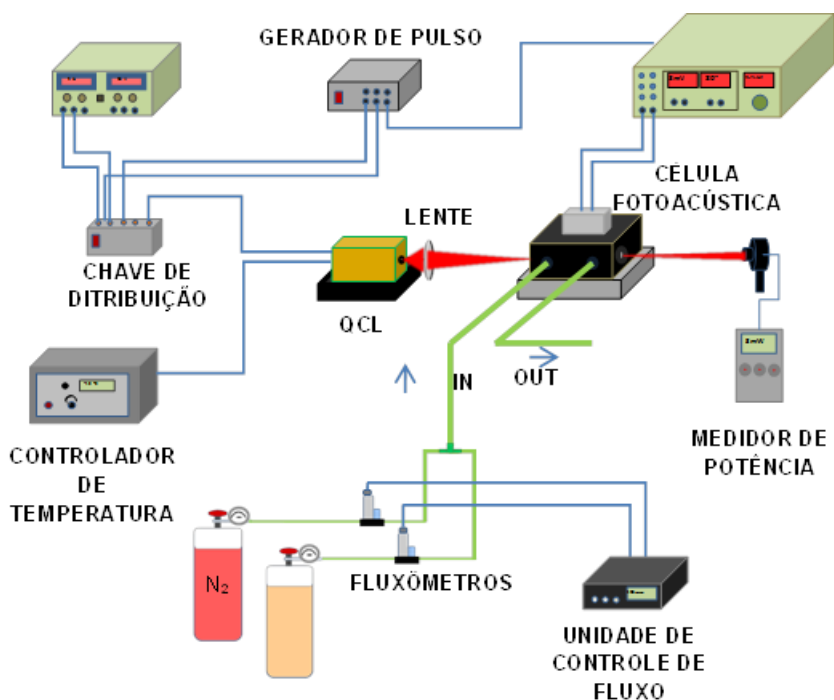


Figura 25 - Arranjo experimental do espectrômetro fotoacústico acoplado a um Laser de Cascata Quântica.

A fonte de radiação utilizada é um Laser de Cascata Quântica (modelo #sb745 DN) de funcionamento em regime pulsado conectado a uma fonte de corrente contínua

e a um sistema de geração de pulso e chave de distribuição, que controlam os pulsos do laser. A fonte de alimentação do laser (modelo Tektronis PS280 DC Power Supply) está conectada em série com um amperímetro, para monitorar a corrente do laser. O gerador de pulsos e a chave distribuidora (modelo TPG 128 – T e modelo LDD 100, respectivamente) também são conectados em série com a fonte e permitem trabalhar com pulso variando entre 20 e 50ns, com taxas de repetição entre 400 e 1000kHz.

As linhas de emissão são determinadas de acordo com a temperatura do diodo laser; este está posicionado sobre um peltier (composto por junções de metais diferentes que, após a passagem de uma corrente, gera o aquecimento em um dos metais e o resfriamento no outro metal, ou seja, transporta o calor do lado mais quente para o lado mais frio) cuja temperatura é determinada por um controlador de temperatura (modelo TC – 51 Temperature Controller), fornecido pela Alpes Lasers.

A amplitude do feixe é modulada por um amplificador *Lock-in* (modelo SR850, Stanford Research Systems) na frequência de 3.89kHz (frequência de ressonância da célula fotoacústica), através de uma saída TTL e focalizado para dentro da célula fotoacústica por uma lente de germânio.

A potência do laser é monitorada por um medidor de potência (OPHIR, 3A-SH-ROHS) e os fluxos dos gases são controlados por dois controladores de fluxos eletrônicos (modelo MKS, 247) de 50sccm (centímetro cúbico por minuto) e de 200sccm, com precisão de 0,83sccm cada.

Nesta tese foi utilizado o Laser de Cascata Quântica, cujas faixas de emissão abrangem as linhas de absorção da molécula de N_2O , na faixa de 7,71 – 7,88 μ m e chega a atingir a potência de 5,6mW, com funcionamento pulsado e fornecidos pela Alpes Lasers. A figura 26 mostra o QCL utilizado para medir o N_2O .

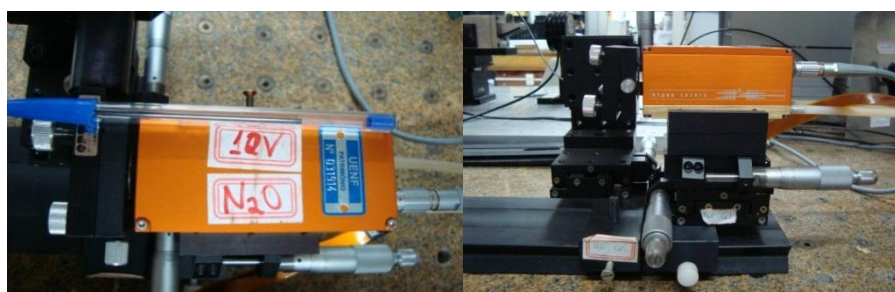


Figura 26 - Laser de Cascata Quântica usado nas medidas de N_2O .

A absorção modulada da luz pela amostra gera um sinal acústico, que é detectado pelos microfones e convertido em sinal elétrico. Esse sinal elétrico é amplificado pelo *Lock-in*, filtrando sinais com frequências diferentes da ressonância da célula. A figura 27 é uma foto do interior da célula fotoacústica.

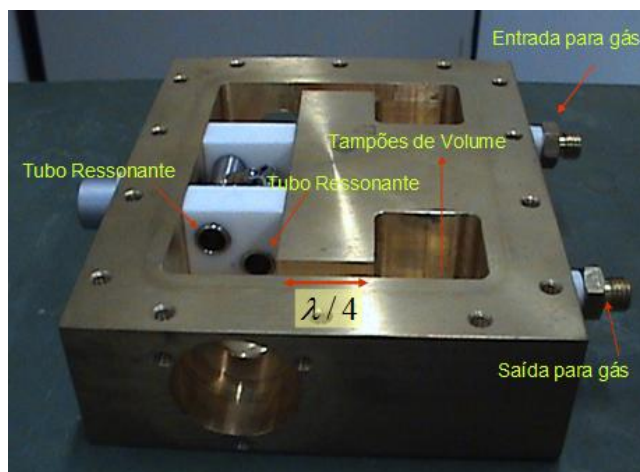


Figura 27 - A Célula Fotoacústica Diferencial.

3.3.2 Calibração do Espectrômetro Fotoacústico acoplado a Laser de Cascata Quântica.

A fim de se identificarem as linhas de melhor absorção do óxido nítrico, foi realizada uma varredura de todas as linhas de emissão do laser, utilizando uma mistura certificada de 5ppmv de N_2O , variando a temperatura de 2 a 30°C (Figura 28). Durante a medida utilizou-se a tensão de 10,8V no laser, o que corresponde a uma corrente de 14mA, e pulso de 50ns, com taxa de repetição de 400kHz (2,5 μ s), sob o fluxo de 50sccm.

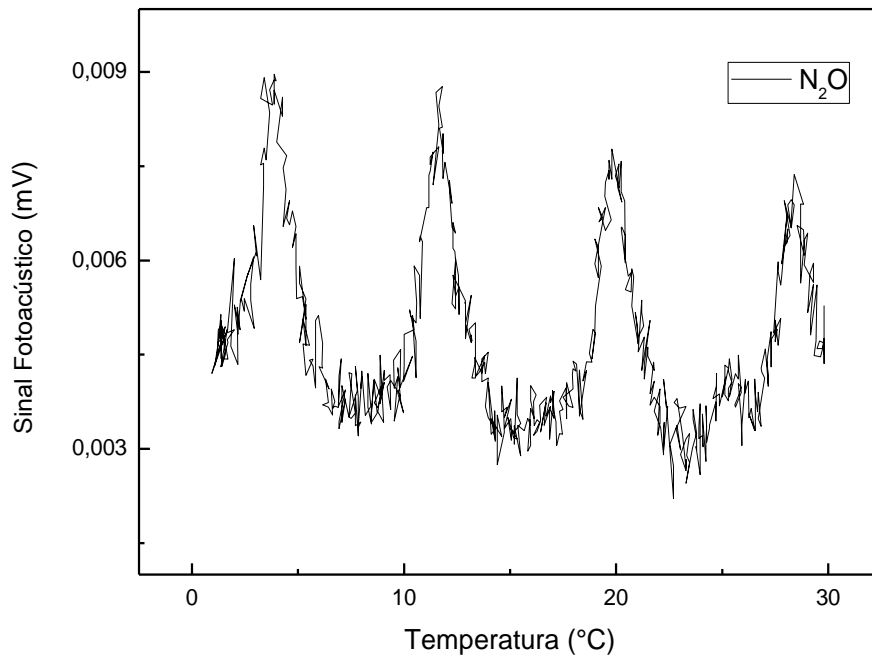


Figura 28 - Gráfico do sinal fotoacústico versus temperatura da mistura certificada de 5ppmv de óxido nítrico.

A absorção mais forte foi encontrada na temperatura de 19,8°C, portanto todas as medidas de concentração foram realizadas mantendo-se a temperatura do laser fixo neste valor. Nesta linha de emissão, a potência do laser era 1,5mW, para uma corrente de alimentação de 14mA.

Pode-se perceber na figura 28 que o espectro experimental mostrou boa concordância com o espectro teórico obtido no Hitran. Isso demonstra a grande seletividade que os lasers de cascata quântica podem proporcionar para a técnica Fotoacústica.

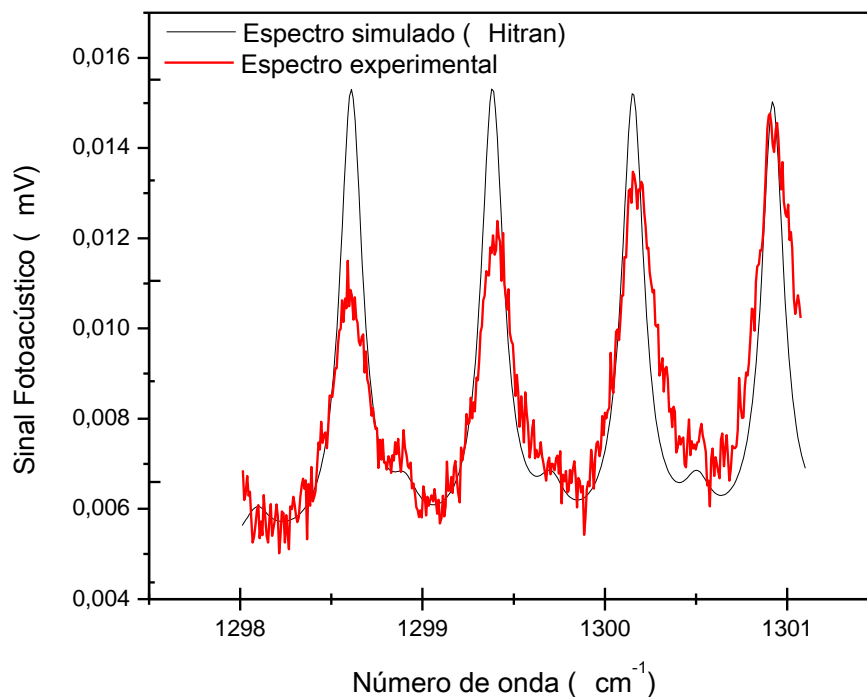


Figura 29 - Espectro do óxido nítrico.

A figura 30 apresenta a comparação do espectro de N₂O e água, onde utilizamos os mesmos parâmetros citados acima para a obtenção do N₂O, e para obtermos o espectro da água introduzimos o vapor d'água na célula, que estava livre de N₂O e verificamos que o pico de absorção do N₂O utilizado neste estudo não coincide com os picos de absorção da água, o que é muito importante, pois confirma que apenas o gás N₂O está sendo analisado.

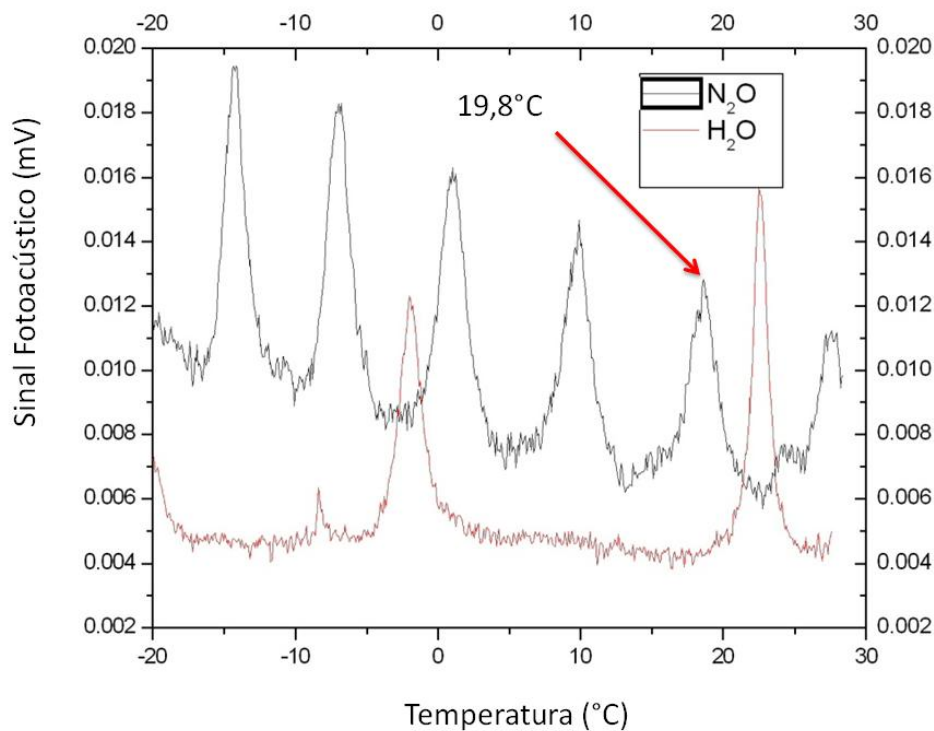


Figura 30 - Comparação do espectro experimental do N₂O e da água.

3.3.3 Frequência de ressonância

Para obter a frequência de ressonância, o laser foi mantido na temperatura de 19,8°C, como citado anteriormente, por apresentar um pico de N₂O sem a interferência de outros gases, e o gás óxido nítrico calibrado (White Martins) na concentração de 5ppmv foi mantido a um fluxo de 50sccm,

A frequência de modulação da radiação do laser variou de 3 a 5kHz, e obtivemos a otimização da célula, ou seja, o maior sinal fotoacústico, na frequência de 3,89kHz (figura 31). A frequência de ressonância depende da geometria da célula e do tamanho da cavidade ressonante.

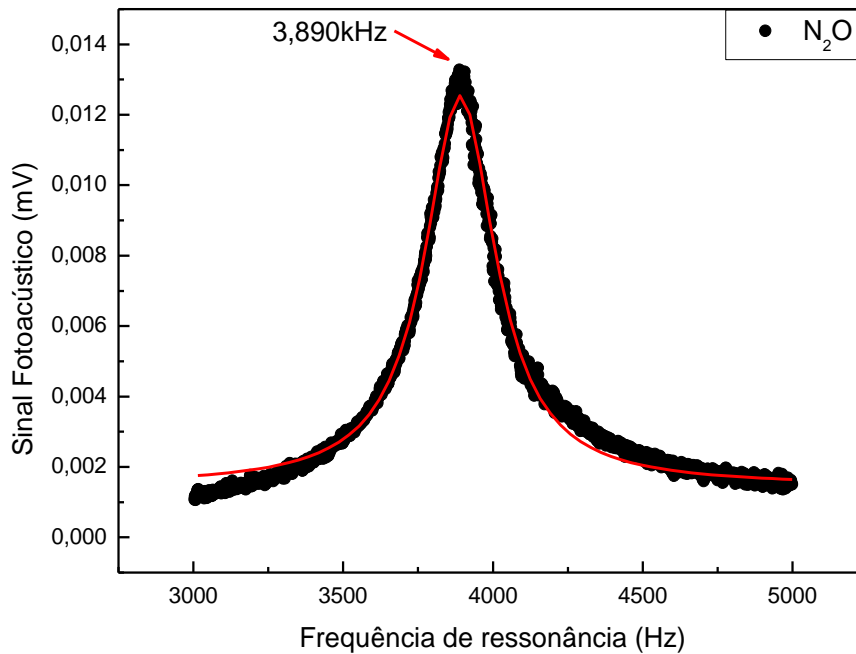


Figura 31 - Scan da frequência de ressonância da célula fotoacústica.

3.3.4 Calibração do Espectrômetro Fotoacústico

Para calibrar o sistema, a mesma mistura padrão foi diluída em várias concentrações utilizando dois fluxômetros eletrônicos, um para N_2 (com escala de 200scm) e outro para o óxido nítrico (com escala de 50scm). Os fluxômetros foram conectados em paralelo à entrada de gás da célula, e a concentração inicial de 5ppmv foi diluída até a mínima concentração detectada pelo sistema.

A figura 32 traz a curva de calibração. Como esperado, observa-se uma dependência linear entre o sinal fotoacústico e a concentração de óxido nítrico e, embora a menor concentração detectada experimentalmente tenha sido de 83ppbv, o ajuste linear da curva nos permite estimar que a instrumentação possui sensibilidade para detectar concentrações ainda menores.

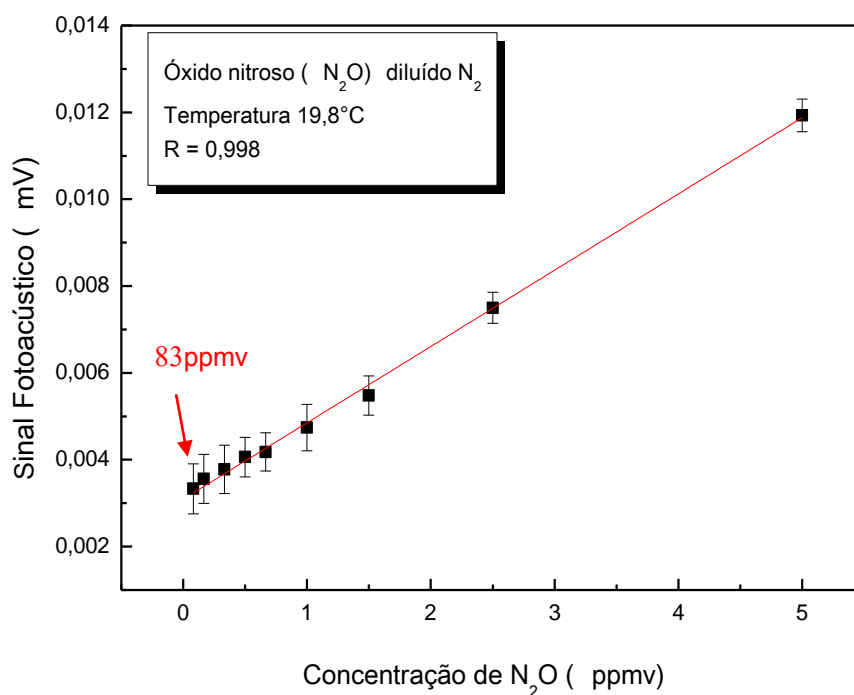


Figura 32 - Curva de calibração da detecção fotoacústica do N_2O .

3.4 Técnica de análise de gases com o infravermelho (URAS) para a detecção do dióxido de carbono

Para a análise do gás CO_2 (Figura 33), utilizamos um equipamento comercial, o Analisador Infravermelho de Gases URAS (Hartmann & Braunn Analytical). Através de uma curva de calibração realizada pelo fabricante, o sinal elétrico é convertido em concentração do gás e indicado em um painel frontal do URAS.



Figura 33 - Foto do Analisador Infravermelho URAS.

3.5 Técnica Eletroquímica (TEMPEST 100) para a detecção do monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio

O Analisador Eletroquímico TEMPEST (Telegas Gas Monitoring TP20729) (Figura 34) possui a capacidade de detecção simultânea dos gases CO e NO_x na faixa de ppmv.

A calibração deste equipamento é feita pela empresa Confor Instrumentos Medição Ltda usando o gás de calibração e obtendo a incerteza de ± 5 ppmv. Após esta calibração, é possível detectar os gases sem a interferência de vapor d'água, pois o aparelho possui uma cânula com um compartimento para condensar a água e em seguida outro compartimento com elemento filtrante de polietileno de peso molecular ultra-alto (P/EUHMW). Desta forma não há alteração nos resultados devido à presença de água.



Figura 34 - Foto do Analisador TEMPEST

A medida é realizada diretamente na saída do exaustor dos veículos devido à portabilidade deste equipamento através da sonda como comprimento de 2,5 metros e resistente a temperaturas acima de 700°C.

Durante a coleta dos dados, o equipamento fornece todas as informações dos gases no visor, além da possibilidade de impressão em tempo real, facilitando deste modo a análise dos dados.

3.6 Técnica de Lente Térmica para análise da difusividade térmica

As medidas de Lente Térmica (LT) foram realizadas utilizando a configuração experimental de LT de feixe duplo de modo descasado como pode ser verificado na figura 35, por ser mais sensível, conforme discutido na seção 2.4.3.

Utilizamos nesta montagem como feixe de excitação o Laser Ar⁺ ($\lambda = 488\text{nm}$) devido à maior absorção da amostra neste comprimento de onda e como feixe de prova laser He-Ne ($\lambda = 632,8\text{nm}$). As amostras foram colocadas numa cubeta de quartzo de 2mm, que estava localizada no foco da lente de excitação.

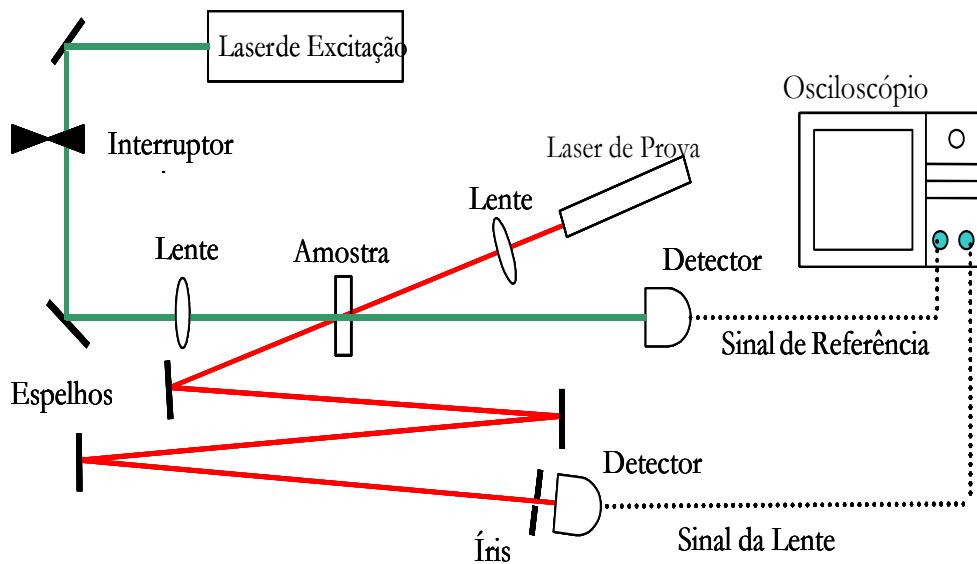


Figura 35 - Aparato experimental de LT.

Para variarmos a potência do feixe de excitação, um polarizador foi utilizado antes de o feixe incidir na amostra. No detector, onde o feixe incide, ocorre a transformação do sinal luminoso em elétrico. Através do sistema de aquisição e do ajuste matemático, utilizando a equação 4, é possível obter a difusividade térmica.

3.7 Viscosímetro para a análise da viscosidade

Para obter as viscosidades das amostras, utilizamos o viscosímetro Brookfield, modelo LVDVII, do tipo cone-placa usando o cone CP 41, seguindo a norma ASTM D445.

Nestas medidas utilizamos o banho térmico controlado a 40 °C, utilizando 2,0mL de amostra. Os dados foram ajustados utilizando o software Rheocalc-32 da Brookfield.

Capítulo 4

4 Resultados e discussões

Para estudar os gases etileno e óxido nitroso, foi necessário primeiramente realizar a calibração do sistema como pode ser observado no capítulo 3, seção 3.2 e 3.3 respectivamente. Neste caso, obteve-se a linearidade do sinal fotoacústico, na diluição do etileno em nitrogênio como pode ser observado na figura 23 e na diluição do óxido nitroso em nitrogênio na figura 32. Uma vez realizada a calibração foi possível determinar os valores das concentrações dos gases analisados neste estudo.

4.1 Detecção de etileno

O etileno é um gás proveniente da combustão incompleta do combustível no motor diesel.

A figura 36 apresenta os resultados obtidos para a concentração do gás de etileno. Verificou-se que houve emissão de etileno em todas as amostras, tanto em alta rotação quanto em baixa rotação, para uma faixa de concentração entre 67 e 125 ppmv. Vale ressaltar que para todas as amostras foram observados maiores valores de emissão em alta rotação. Isto está relacionado com o aumento do consumo do combustível.

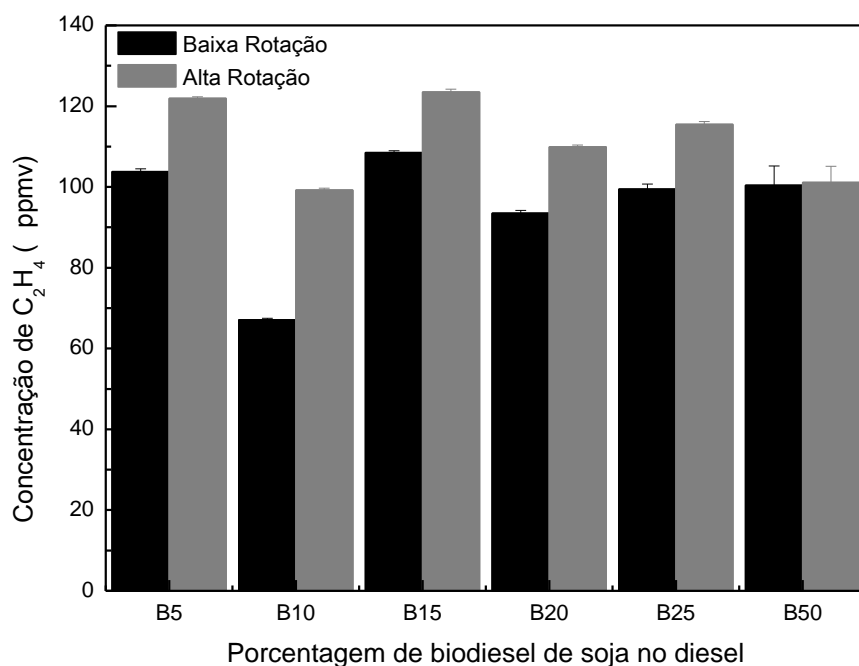


Figura 36 - Concentração de etileno em diferentes misturas binárias.

Como pode se ver na figura 36, para todas as amostras analisadas não foi observada uma redução significativa da emissão de etileno. O menor valor de emissão de etileno, tanto em baixa rotação quanto em alta rotação, foi obtido na amostra B10. Este resultado sugere que esta mistura pode ser considerada como a mais indicada para o uso em motores a diesel do ponto de vista ambiental.

Apesar de não ser observada uma variação significativa para a emissão de etileno, é importante destacar que este gás não está relacionado aos programas de controle de emissões que são eles: o Programa de Controle de Emissões Veiculares (PROCONVE) e o Programa de Inspeção Veicular (PIV).

O seu estudo é importante porque o Brasil é um país tropical com alta radiação solar que favorece a produção de ozônio troposférico. Além disso, o transporte de massa e rodoviário de carga é predominantemente terrestre. Portanto, a utilização intensa de combustível diesel tem um papel importante nas emissões de gases poluentes. Certamente a opção brasileira pelo transporte rodoviário favorece a formação do smog fotoquímico nas grandes cidades brasileiras, já que o ozônio troposférico é um dos seus principais constituintes.

Como foi dito anteriormente, a mistura de biodiesel-diesel não apresentou melhorias ambientais relativas à emissão de etileno. Isto é preocupante, já que o governo brasileiro pretende até 2020 ampliar o uso de biodiesel na matriz energética brasileira, podendo atingir uma proporção de 20% de biodiesel em diesel (B20). O que nos leva a conclusão que mais pesquisas e estudos devem ser incentivados a fim de conhecer os reais impactos no uso de misturas binárias nacionais e internacionais, uma vez que o diesel é amplamente utilizado em todo o mundo.

Concluimos que a Espectroscopia Fotoacústica se apresenta como uma técnica sensível e seletiva na detecção do gás etileno a partir de misturas binárias de diesel-biodiesel, possibilitando a obtenção da concentração do gás na faixa de ppmv, o que até então não tinha sido reportado na literatura.

4.2 Detecção de óxido nitroso

O óxido nitroso (N_2O) gerado na combustão é intensificado pela presença do ar atmosférico ou pela composição do combustível. No caso do biodiesel, pode ser observada a presença do oxigênio em sua composição, contudo não é verificada no óleo diesel. Em relação ao nitrogênio, ambos o biodiesel e o diesel, não apresentam este composto em sua constituição sendo assim sua origem decorre provavelmente do ar atmosférico utilizado na formação do N_2O nas emissões de todas as amostras avaliadas neste experimento.

Verificou-se que houve a emissão do óxido nitroso (Figura 37) em todas as amostras tanto em alta rotação quanto em baixa rotação, para uma faixa de concentração entre 1,70 e 2,72ppmv. Podemos ainda notar uma pequena variação nas emissões entre o modo de baixa e alta rotação.

Como pode se ver na figura 37, a amostra B50 apresentou uma maior emissão em relações às demais amostras analisadas, o que provavelmente está relacionado à maior quantidade de oxigênio durante a combustão, pois o biodiesel é constituído por oxigênio diferentemente do diesel e como nesta mistura há mais biodiesel isso possibilita o surgimento de mais oxigênio na câmara de combustão. A menor emissão entre as amostras estudadas foi da amostra B5, este resultado também é consistente já que existe uma menor disponibilidade de oxigênio devido à menor quantidade de biodiesel.

As amostras B15 e B25 apresentam valores de concentrações muito próximas, apenas com comportamento não esperado para as emissões de baixa e alta rotação do motor, apresentando um comportamento inverso entre ambas.

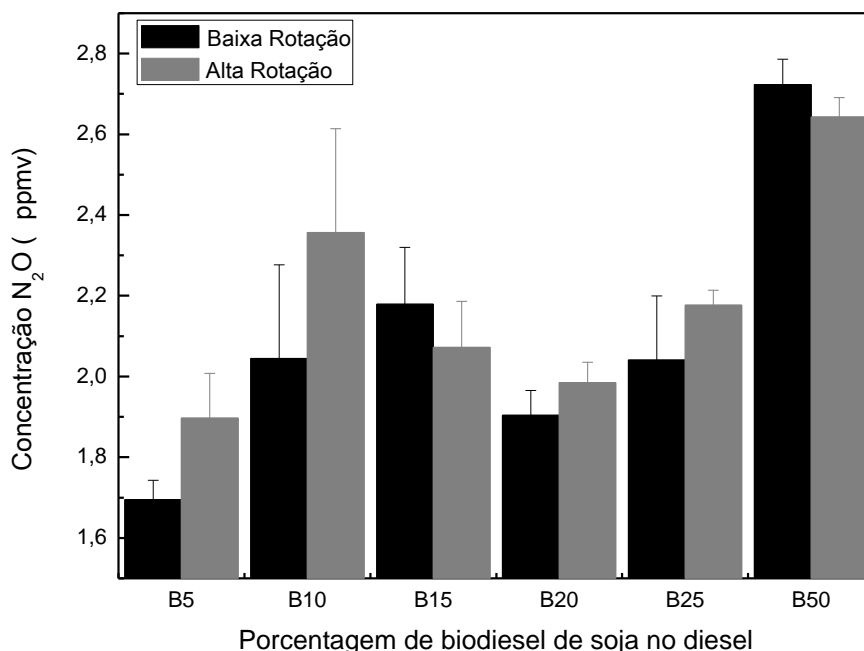


Figura 37 - Concentração de óxido nitroso em diferentes misturas binárias.

Na amostra B10, houve uma emissão considerável em alta rotação, maior do que das amostras B15, B20 e B25, apresentando este um comportamento não esperado e não consistente com a maior presença de oxigênio nas amostras com mais biodiesel. Esse comportamento provavelmente foi ocasionado devido a fatores de funcionamento do motor que não podem ser avaliados diante desta mistura, pois certas misturas podem gerar uma melhor operação do motor, proporcionando uma combustão mais eficiente.

É importante observar também que depois da amostra B5 a de menor emissão foi a B20 (Figura 37), o que é interessante, pois esta mistura é indicada como o limite de uso de biodiesel sem grandes alterações nos motores veiculares. Sendo assim esta mistura teria como vantagem a menor emissão de óxido nitroso, sendo ambientalmente melhor.

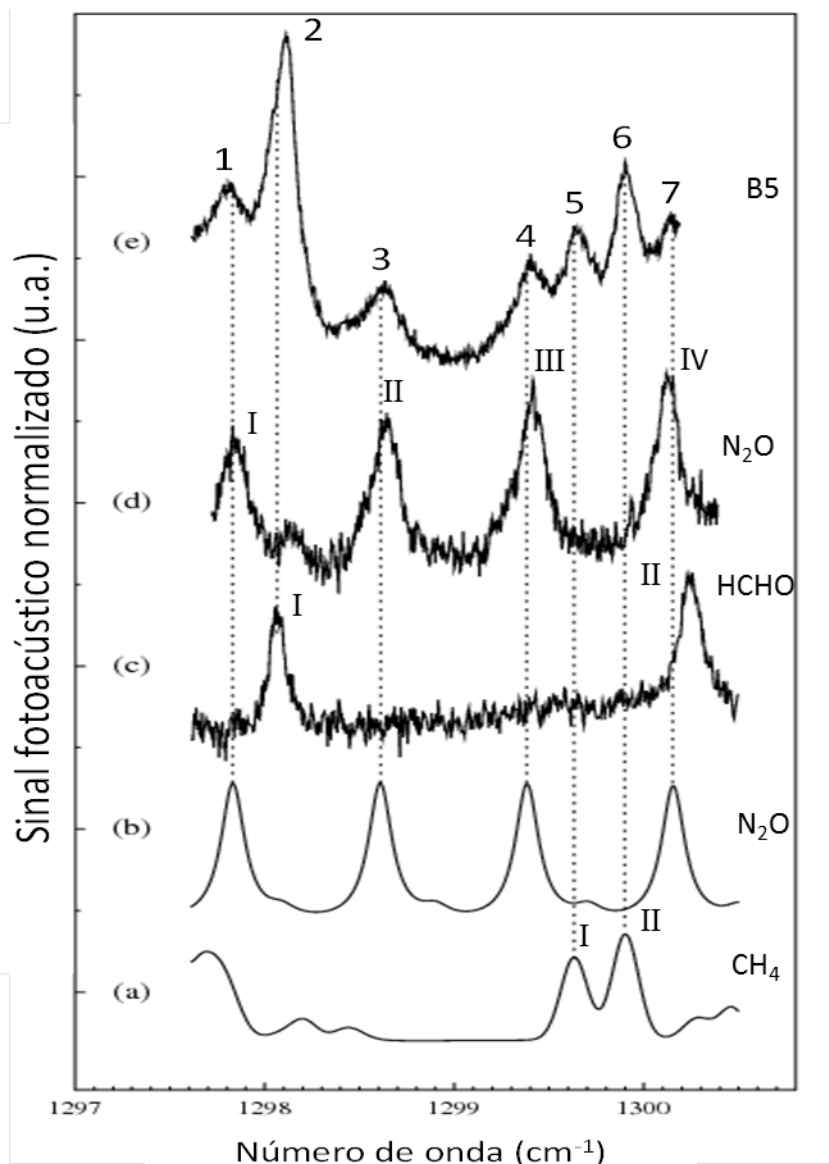


Figura 38 - Gases encontrados nas misturas binárias

A figura 38 apresenta os espectros de absorção teóricos (simulados) e experimentais das espécies químicas presentes neste estudo. Os espectros teóricos foram obtidos com o programa hitran, onde podemos observar que o gráfico (a) contém o gás metano e o gráfico (b) o gás óxido nítrico. O gráfico (c) contém o gás formaldeído em uma concentração de 50 ppmv, o gráfico (d) o óxido nítrico em uma concentração de 5ppmv e o gráfico (e) a amostra B5 proveniente da combustão do motor, ambos obtidos de maneira experimental.

Pode-se notar na figura 38 a superposição de quatro picos (1, 3, 4 e 7) presentes nos espectro da amostra B5 com os picos dos gráficos (b) e (d), correspondendo aos espectros teórico e experimental do gás óxido nítrico. Portanto, este gás está presente

nas emissões provenientes da combustão do motor diesel na mistura B5, apresentando todas as misturas binárias (B10, B15, B20, B25, B50), o que confirma a presença do gás em todas elas.

Verifica-se também, na figura 39, a sobreposição do primeiro pico do gráfico de formaldeído (c) com o pico 2 da amostra B5, o que indica provavelmente a presença de formaldeído, já que o segundo pico do formaldeído não pode ser identificado no gráfico (e), pois não foi possível ampliar a faixa espectral de varredura do laser utilizado no experimento. Assim como a sobreposição do segundo e terceiro picos do espectro de metano (a) com os picos 5 e 6 da amostra B5, o que provavelmente indica a presença do metano.

Tanto o formaldeído quanto o metano não foram objeto de estudo deste trabalho, portanto a possível presença destes gases é apresentada de modo qualitativo. O gás formaldeído é um dos principais responsáveis pela formação do ozônio (Corrêa *et al.*, 2003), e a literatura mostra a presença deste gás em misturas binárias; no entanto, utilizando outras técnicas, sendo observado um aumento na emissão com o aumento da concentração de biodiesel na mistura (Corrêa e Arbilla, 2006; Corrêa e Arbilla, 2008; Hirai, 2009). O metano é um poderoso gás estufa (IPCC, 2007), e a literatura mostra a presença deste gás no combustível diesel (kumar *et al.*, 2011).

Neste estudo foi possível identificar o óxido nítrico, cuja presença em misturas binárias não era relatada na literatura, sendo necessário avaliar criteriosamente os impactos ambientais provenientes deste, uma vez que o estudo foi realizado a nível de laboratório (piloto), com um motor de bancada. No Brasil milhares de ônibus e caminhões, que possuem motores muito mais potentes que o empregado nesta tese, estão trafegando com o combustível B5, gerando volumes de gases bem maiores do que o motor aqui estudado. Portanto, as emissões de óxido nítrico poderão apresentar valores mais altos, tornando-se um grave problema ambiental.

Concluimos que a Espectroscopia Fotoacústica usando o laser de cascata quântica se apresenta como uma técnica sensível e seletiva na detecção do gás óxido nítrico a partir de misturas binárias de diesel-biodiesel, possibilitando a obtenção da concentração do gás na faixa de ppmv, o que até então não tinha sido reportado na literatura, além de considerarmos o fato deste gás não está relacionado aos programas de controle de emissões PROCONVE e PIV.

4.3 Detecção de dióxido de carbono

O gás dióxido de carbono é proveniente da combustão completa do combustível no motor diesel.

A figura 39 mostra que houve emissão do dióxido de carbono nas amostras em estudo em ambas as rotações do motor, em uma faixa de concentração entre 18800 e 27600ppmv. Vale ressaltar que as emissões de CO₂ foram maiores no modo de alta rotação do motor em todas as misturas, que se justifica pelo fato de se ter uma maior temperatura junto ao maior consumo de biodiesel ocasionando o aumento da emissão (Ileri and Koçar, 2009). Além disso, como se pode ver pelo ajuste linear, se mantém o valor constante em torno de 2,29 para baixa rotação e 2,84 para alta rotação. Concluimos que nenhuma alteração significativa com a adição de concentrações mais elevadas de biodiesel pode ser observada, exceto para o B50, na qual a emissão do gás foi reduzida.

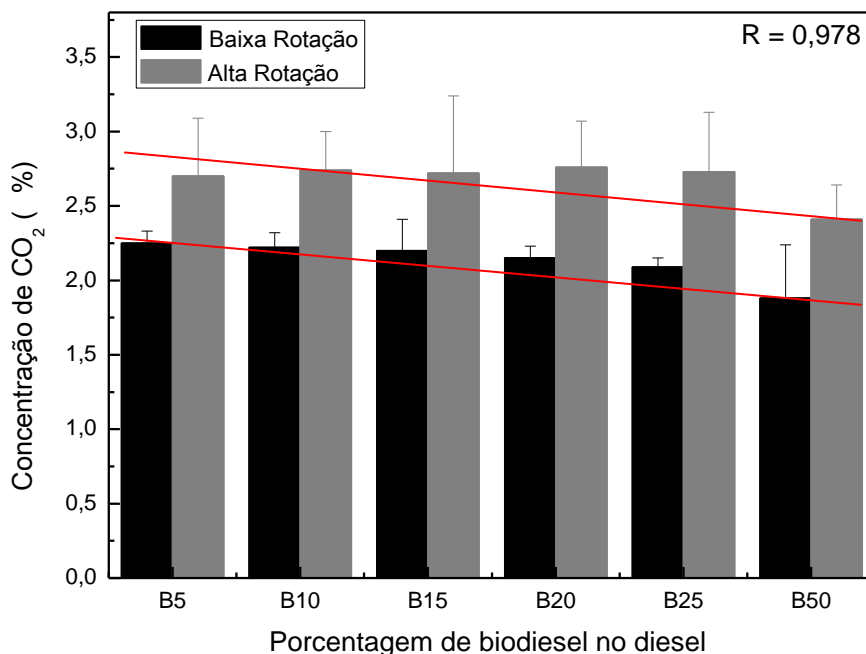


Figura 39 - Concentração de dióxido de carbono em diferentes misturas binárias

Como se pode ver na figura 39, o aumento da porcentagem de biodiesel na mistura promove a redução do gás em todas as misturas analisadas no modo de baixa rotação do motor.

Concluimos que o analisador infravermelho de gases (URAS) se apresenta como uma técnica sensível e seletiva na detecção do gás dióxido de carbono a partir de misturas binárias de diesel-biodiesel, possibilitando a obtenção da concentração do gás na faixa de porcentagem.

4.4 Detecção do monóxido de carbono

O gás monóxido de carbono é proveniente da combustão completa do combustível no motor diesel.

A Figura 40 mostra as concentrações obtidas de monóxido de carbono nas amostras em estudo, em uma faixa de concentração entre 1161,0 e 1485,3ppmv. Na qual observamos que a emissão de CO foi reduzida em ambos os modos de operação (alta e baixa) nas misturas em comparação B5, exceto para as misturas B25 e B50. Este fato provavelmente pode ser explicado na literatura, na qual relata que um motor diesel não necessita de alteração quando se utiliza uma mistura de até 20% de biodiesel em diesel (B20) (Ileri and Koçar, 2009; Tyson, 2001; Szwarc, 2003). Os resultados obtidos indicam que o uso de misturas até o B20 reduz as emissões de monóxido de carbono, poluente muito agressivo ambientalmente. Como o motor não foi modificado, não foi possível avaliar esta tendência nas amostras B25 e B50.

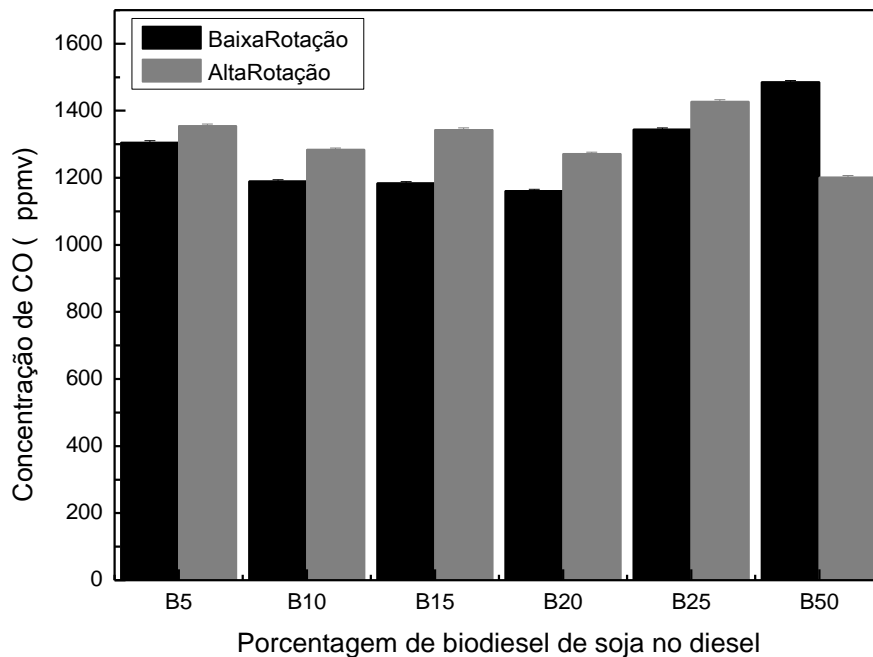


Figura 40 - Concentração de monóxido de carbono em diferentes misturas binárias.

Como se pode ver na figura 40, as concentrações de CO foram menores no modo de baixa rotação em todas as amostras, com exceção para a mistura binária B50. Este resultado é consistente com os trabalhos de Mothé (2010) e Ileri e Koçar (2009), que relataram que, durante o ciclo de operação, a atividade catalítica é maior, devido ao aumento da temperatura de exaustão, reduzindo a emissão de CO. Almeida (2002) explica que uma maior quantidade de ar fornecida aumenta a velocidade de rotação do motor diesel, e conseqüentemente aumenta a intensidade de turbulência na câmara de combustão, alterando o processo de mistura de ar-combustível, tendo como resultado o aumento da taxa de combustão completa, reduzindo assim a emissão de CO.

A amostra B50 mostra um comportamento anômalo, o que provavelmente pode ser explicado pelo fato de conter mais biodiesel, o torna mais viscoso e, de acordo com Tulcan (2009), o monóxido de carbono é produzido quando os átomos de carbono não são completamente saturados durante o processo. Assim, a combustão pode ser influenciada pelo aumento da viscosidade do biodiesel comparado ao diesel, dificultando o processo de combustão.

Concluimos que o Analisador Eletroquímico de Gases (TEMPEST) se apresenta como uma técnica sensível e seletiva na detecção do gás monóxido de carbono a partir

de misturas binárias de diesel-biodiesel, possibilitando a obtenção da concentração do gás na faixa de ppmv.

4.5 Correlações entre a viscosidade e difusividade térmica com a emissão de óxidos de nitrogênio

Um outro estudo realizado nesta tese consiste na correlação entre a emissão dos óxidos de nitrogênio em baixa rotação (Figura 41) e as propriedades de viscosidade e de difusividade térmica.

O gás óxido de nitrogênio é proveniente de combustíveis oxigenados como o biodiesel. Atualmente existem muitas peculiaridades na análise das emissões dos óxidos de nitrogênio, o que pode estar relacionado com o tipo de combustível, a qualidade do combustível, as características de pulverização do combustível, das condições de operação, a tecnologia do motor, a taxa de compressão, a geometria da câmara de combustão (relacionada para a velocidade de propagação da chama), a equivalência proporção ar/combustível, a pressão e a temperatura de injeção de ar, as propriedades químicas do combustível, bem como a percentagem da dissipação de gás no ar ambiente (McCormick *et al.*, 2001; Ban-Weiss *et al.*, 2007(B); Fernando *et al.*, 2006(B); Ileri and Koçar, 2009; Mueller *et al.*, 2009; Cheng *et al.*, 2006; Ban-Weiss *et al.*, 2007(A); Karavalakis *et al.*, 2010).

Neste trabalho foi possível determinar as concentrações do óxido de nitrogênio das amostras analisadas e, como pode se ver na figura 41, para todas as amostras houve a emissão do gás NO_x, cuja concentração variou de 313,3 a 351,5ppmv. Além disso, observa-se o aumento da emissão proveniente da maior concentração de biodiesel na mistura no modo de baixa rotação. Este resultado é consistente com a literatura e pode estar relacionado com o número mais elevado de cetano do biodiesel propiciando uma combustão em temperaturas mais elevadas. Vale ressaltar que a presença de oxigênio na molécula do biodiesel também pode aumentar a taxa de formação de NO_x (Turriobaldassarri *et al.*, 2004; Knothe *et al.*, 2003; Koçak *et al.*, 2007). Segundo o trabalho de Ileri e Koçar (2009) e Koçak *et al.*(2007), ocorre a redução do gás para temperaturas mais elevadas provenientes do final da combustão, pois nesta fase ela é menos abrupta, o que explica a redução deste gás quando o motor funciona em alta rotação.

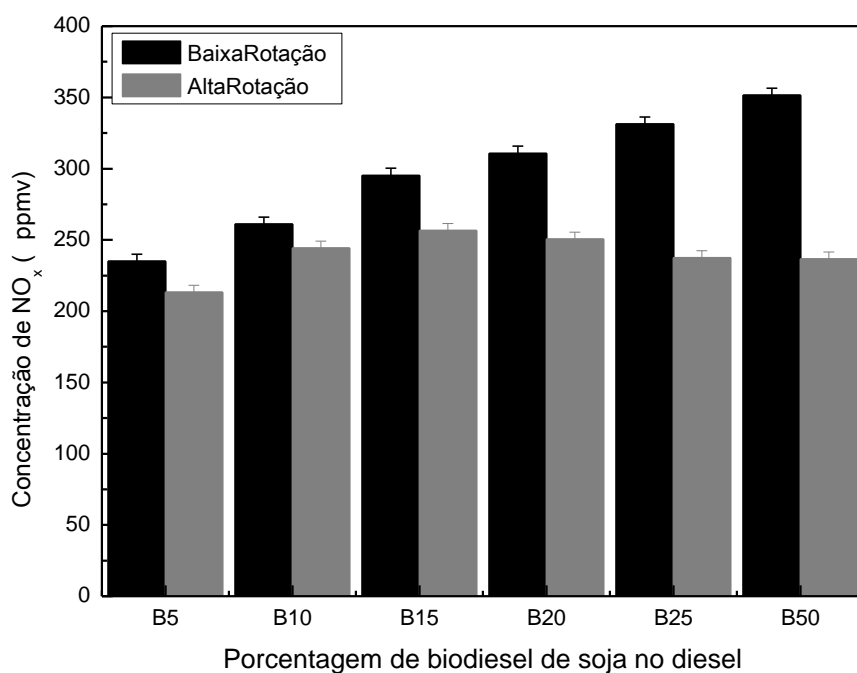


Figura 41 - Concentração de óxidos de nitrogênio em diferentes misturas binárias

A viscosidade, que é a medida de resistência ao escoamento, possui uma importante característica inerente ao combustível utilizado, acarretando consequências que incidem diretamente em um dos principais componentes do sistema de alimentação de um motor de ciclo Diesel, a bomba injetora. Assim, deve-se preconizar que um determinado combustível tenha valores de viscosidade apropriados aos projetos de motores disponíveis, ou seja, não apresente valores muito elevados e tampouco apresente valores demasiadamente baixos.

Segundo Machado (2008), um combustível viscoso em demasia aumenta as perdas decorrentes do bombeamento na bomba injetora e nos bicos injetores, acarretando em uma pulverização vista como deficiente e que afeta o processo de combustão, aumentando as emissões de fumaça no escapamento (Castro *et al.*, 2010). Todavia, uma grande redução da viscosidade pode resultar no incremento das perdas internas do sistema injetor (vazamentos), resultando em problemas inerentes ao volume de combustível liberado (Machado, 2008) e aumento do desgaste no motor devido à pouca lubrificação (Castro *et al.*, 2010). Neste trabalho foi possível determinar a propriedade de viscosidade das amostras analisadas (Figura 42).

Outra propriedade importante na análise das propriedades físicas e químicas é a difusividade térmica, que consiste na capacidade do material para transmitir calor (Lavigne, 1994). Esta propriedade está fortemente relacionada com a estrutura e composição da amostra analisada, como também com as condições de processamento, além de ter relação direta com a viscosidade do meio material (Lima *et al.*, 2008). Neste estudo foi possível determinar a difusividade térmica das amostras em estudo (Figura 42).

Ao observarmos a figura 42, verificamos uma correlação entre as propriedades analisadas e a emissão de gases, relacionada ao aumento da mesma, com o acréscimo de biodiesel na mistura.

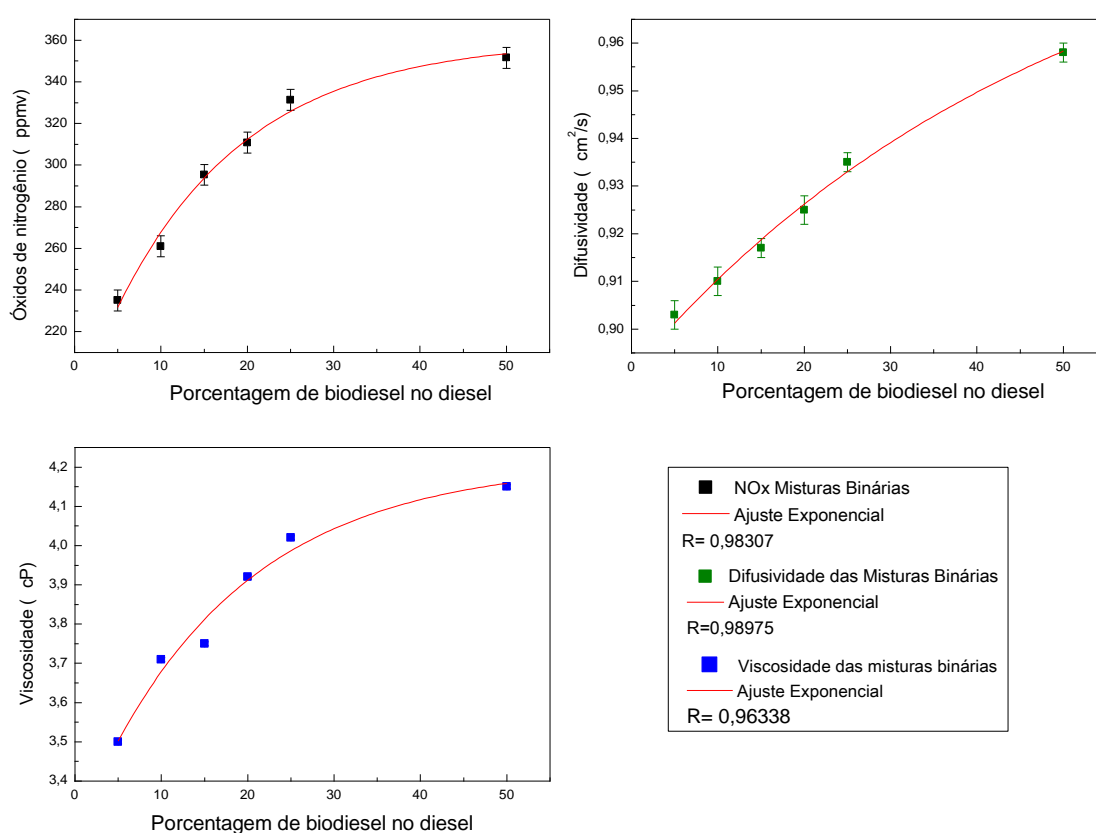


Figura 42 - Correlação entre as propriedades sendo: (A) Concentração de óxidos de nitrogênio em diferentes misturas binárias, (B) valor da difusividade térmica das misturas binárias e (C) Valor da viscosidade das misturas binárias.

O aumento da viscosidade proveniente do aumento da porcentagem de biodiesel em relação ao diesel está diretamente relacionado ao aumento da cadeia carbônica e do grau de saturação (Cruz *et al.*, 2009; Santos, 2007). Segundo McCormick *et al.* (1997), o aumento nos valores da viscosidade contribui para o aumento das emissões de NO_x, o que pode ser observado na figura 42.

A viscosidade mais elevada provoca fugas de combustível durante a injeção, o que resulta em aumento de pressão e um avanço no tempo de injeção (Kegl, 2006). Foi observado no trabalho de Usta (2005) que o avanço na regulagem da injeção conduz a um aumento na taxa da massa de injeção e do gás NO_x .

Yuan e Hansen, 2009 examinaram o efeito da viscosidade sobre as emissões de NO_x e observaram uma redução no NO_x de 3,52% sendo a viscosidade do éster de metílico de soja reduzido para um nível referente ao óleo diesel. Nettles-Anderson e Olsen, 2009 analisaram o NO_x em função da viscosidade e observaram um aumento de NO_x com o aumento da viscosidade a baixas temperaturas.

Mudanças nas propriedades de difusividade influenciam significativamente a taxa de atomização e a formação de NO_x . Segundo Ra and Reitz (2008) a difusividade térmica do vapor de biodiesel é muito mais baixa do que aquela para o diesel. Isto provém do fato de a difusividade térmica de um sistema desordenado ou amorfo em geral diminuir com o aumento da temperatura em razão da diminuição do livre caminho médio que ocorre devido ao aquecimento (Rohling, 2001). No entanto, ao analisarmos a figura 42, as amostras líquidas apresentam o comportamento inverso ao apresentado para amostras gasosas, o que está de acordo com a literatura (Rocha, 2009).

Concluimos que a emissão do gás óxidos de nitrogênio está fortemente correlacionada à propriedade reológica de viscosidade e a propriedade térmica de difusividade. As técnicas se mostraram sensíveis e seletivas na detecção das propriedades em estudo originadas de misturas binárias de diesel-biodiesel; além disso, o Analisador Eletroquímico de Gases (TEMPEST) possibilitou a obtenção da concentração do gás óxido de nitrogênio na faixa de ppmv.

5 Conclusões e Perspectivas

As técnicas utilizadas neste estudo mostraram-se sensíveis e seletivas para a detecção dos gases provenientes da exaustão de motor de bancada abastecido com as misturas binárias de diesel-biodiesel, como discutido a seguir.

- A Espectroscopia Fotoacústica na detecção do gás etileno e óxido nítrico, possibilitando a obtenção da concentração na faixa de ppmv, o que não constava na literatura até a conclusão deste estudo, em misturas binárias. Esta técnica também se mostrou seletiva na detecção dos gases metano e formaldeído em misturas binárias.
- O Analisador Infravermelho na detecção do gás dióxido de carbono, possibilitando a obtenção da concentração deste gás em porcentagem.
- O Analisador Eletroquímico na detecção do gás monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio, possibilitando a obtenção da concentração dos mesmos na faixa de ppmv.

Foi identificado que as emissões dos óxidos de nitrogênio estão fortemente correlacionadas com a propriedade reológica (viscosidade) e a propriedade térmica (difusividade) em líquidos, o que até então não apresentava relatos na literatura.

Pode-se ainda relatar que as misturas de biodiesel-diesel não apresentaram melhorias ambientais significativas em relação à emissão do etileno, óxido nítrico, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono (se considerado concentrações superiores a B20). Isto é preocupante já que o governo brasileiro pretende até 2020 ampliar o uso de biodiesel na matriz energética brasileira. O que nos leva a conclusão de que mais pesquisas e estudos devem ser incentivados a fim de conhecer os reais impactos no uso de misturas binárias nacionais e mundiais, uma vez que o diesel é amplamente utilizado no setor de transporte em todo o mundo.

Como perspectiva futura, pode-se ampliar o estudo quantitativo (concentrações) dos gases formaldeído e metano, que foram detectados nas misturas binárias durante esta pesquisa, sendo estes gases de grande interesse ambiental, pois o formaldeído é muito danoso à saúde humana e o metano é um perigoso gás estufa. Estas análises permitirão determinar se o biodiesel contribui para a redução ou aumento destes gases, possibilitando, desta forma, verificar a real contribuição ambiental do biodiesel em relação ao diesel.

Lista de publicações

Nesta seção são apresentadas as produções científicas desenvolvidas durante a elaboração da tese.

Capítulos de livros:

1 - Marcelo Silva Sthel; **Rocha, A. M.**; Juliana Rocha Tavares; Geórgia Amaral Mothé; Flavio Couto; Maria Priscila Pessanha de Castro; Victor Habez Perez; Marcelo Gomes da Silva. **Evaluation of Gaseous Emission in the Use of Biofuels in Brazil. Biofuels - Economy, Environment and Sustainability**. Editor: Zhen Fang, Intech, Croácia 2013, p. 303-324.

2 - Maria Castro; Francisco Machado; **Rocha, A. M.** ; Marcelo Sthel; Edson Corrêa; Helion Vargas. **Characterization of biodiesel by unconventional methods: photothermal Biodiesel- Quality, Emissions and By-Products. Biodiesel Quality, Emissions and By-Products**. Editora: Gisela Montero, Intech, Croácia 2011, p. 29-46.

Artigos publicados:

1 - **Rocha, A. M.**; Marcelo Sthel; Maria Castro; Victor Perez; Geórgia Mothé; Laisa Brasil; Helion Vargas. Detection of ethylene emitted by diesel-biodiesel engine using CO2 laser photoacoustic sensors. *Applied Physics Research*, v. 4, p. 16-21, 2012.

2 - Geórgia Mothé; Maria Castro; Marcelo Sthel; Guilherme Lima; Laisa Brasil; Layse Campos; **Rocha, A. M.**; Helion Vargas. Detection of Greenhouse Gas Precursors from Diesel Engines Using Electrochemical and Photoacoustic Sensors. *Sensors (Basel)*, v. 10, p. 9726-9741, 2010.

Artigos a serem submetidos:

1 - A. M. Rocha, M. P. P. Castro, M. S. Sthel, G. A. Mothé, V. H. Pérez, H. Vargas. Detection of gaseous pollutants emitted from engine powered by biodiesel and diesel mixtures

2 - Aline Rocha, M. Sthel, M. P. Castro, G. A. Mothe, Victor Peres, M. Gomes, Andras Miklos, and Helion Vargas. Quantum-cascade laser photoacoustic detection of nitrous oxide emitted from biodiesel-diesel powered engine

Referências

- Abeles, F. B. and Heggstad, H. E. **Ethylene: An urban air pollutant.** J. Air Pollut. Cont. Assoc.1973, v.23, p. 517-521.
- Alder, J. F.; Fleet, B.;Kane, P. O. J. Electroanal.Chem.1971, v.30, p. 427. APUD Fleet, B.; Gunasingham, H. **Electrochemical Sensors for Monitoring Environmental Pollutants.** Talanta 1992, 39, 11, p.1449-14517.
- Almeida, S. C. A.; Belchiora, C. R.; Nascimento, B. M. V. G.; Vieira, B.; Fleury, B. G. **FUEL 2002, v.81, p. 2097–2102. APUD Ileri, E.; Koçar, G. Experimental Investigation of the Effect of Fuel Injection Advance on Engine Performance and Exhaust Emission Parameters Using Canola Oil Methyl Ester in a Turbocharged Direct-Injection Diesel Engine.** Energy Fuels 2009, v.23, p. 5191–5198.
- Almeida, S. C. A.; Belchiora, C. R.; Nascimentob, M. V. G.; Vieirab, L. D. S. R.; Fleuryb, G. **FUEL 2002, v.81, p. 2097–2102. APUD Ileri, E.;Koçar, G. Experimental Investigation of the Effect of Fuel Injection Advance on Engine Performance and Exhaust Emission Parameters Using Canola Oil Methyl Ester in a Turbocharged Direct-Injection Diesel Engine.**Energy Fuels2009, v.23, p.5191–5198.
- Almond, D. P. and Patel, P. M.**Photothermal Science and Tecniques.**1 ed. London: Chapman & Hall. Public.1996, p.241. APUD Toledo, R. **Técnicas Fototérmicas e de Raios-X para o Monitoramento de Sólidos e Gases em Materiais Cerâmicos.** Tese apresentada a Engenharia e Ciência dos materiais do Centro de Ciência e tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2003.
- Angelmahr, M.; Miklos, A.; Hess, P. **Photoacoustic Spectroscopy of formaldehyde with tunable laser radiation at the part per billion level.** Appl. Phys. B 2006, v.85, p. 285-288.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Refers to the Amount of Biodiesel to be added to the Diesel Oil; Brazilian Federal Law Number 11097/2005.** Available online: <http://www.anp.gov.br/> (accessed on 29 October 2010).

- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim Mensal do Biodiesel**, 2012. Disponível em: www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel, último acesso em fevereiro de 2012.
- Antolin, G.; Tinaut, F. V.; Briceno, Y.; Castano, V.; Perez, C. and Ramirez, A. I. *Bioresour. Technol.* 2002, v.83, p. 111–114. APUD Koçak, M. S.; Ileri, E.; Utlü, Z.; **Experimental Study of Emission Parameters of Biodiesel Fuels Obtained from Canola, Hazelnut, and Waste Cooking Oils.** *Energy & Fuels* 2007, v.21, 6, p. 3625
- Armstrong, L.E. **Performing in extreme environments.** Champaign: Human Kinetics, 2000.
- Atkinson, R. **Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x.** *Atmosph. Environ.* 2000, v.34, p. 2063-2101.
- Baesso, M. L.; Shen, J.; Snook, R. D. *Chem. Phys. Lett.* 1992, v.197, p. 255.
- Baesso, M. L.; Shen, J.; Snook, R.D.J. *Appl. Phys.* 1994, v.75, p. 3732.
- Baird, C. **Química Ambiental.** 2^a ed. Porto Alegre, Bookman 2002, p. 622.
- Ban-Weiss G.A.; Chen J.Y.; Buchholz B.A.; Dibble R.W. **A numerical investigation into the anomalous slight NO_x increase when burning biodiesel; a new (old) theory.** *Fuel Processing Technology* 2007(A), v.88, p. 659–667. APUD Hoekman, S. K.; Robbins, C. **Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions.** *Fuel Processing Technology* 2012, v. 96, p. 237–249
- Ban-Weiss, G. A.; Chen, J. Y.; Buchholz, B. A.; Dibble, R. W. **A numerical investigation into the anomalous slight NO_x increase when burning biodiesel; A new (old) theory.** *Fuel Process. Technol.* 2007(B), v.88, p. 659–667. APUD Karavalakis, G.; Bakeas, E.; Stournas, S. **Influence of Oxidized Biodiesel Blends on Regulated and Unregulated Emissions from a Diesel Passenger Car.** *Environ. Sci. Technol.* 2010, v.44, p.5306–5312.
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R. **Electrochemical methods: Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2001. APUD Tavares, J. R. **Avaliação dos Poluentes Emitidos em Veículos Automotivos.** Dissertação de Mestrado em Ciências Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2008.
- Beck, M.; Hofdtetter, D.; Aellen, T. **Continuous Wave Operation of a Mid-Infrared Semiconductor Laser at Room Temperature.** *Science* 2002, v. 295.

- Becker, K. H.; Lorzer, J. C.; Kurtenbach, R.; Wiesent, P.; Jensen, E.; Wallington, T. J. **Nitrous Oxide (N₂O) Emissions from Vehicles**. Environ. Sci. Technol. 1999, v.33, p. 4134-4139.
- Bell, A. G. **On the Production and Reproduction of Sound by Light**. Am. J. Sci.1880,v.20, p. 305–324. APUD Yönak, S. H.; Dowling, D. R. **Photoacoustic detection and localization of small gas leaks**. J. Acoust. Soc. Am. 1999, v.105 (5), p. 2685-2694.
- Bell, A. G. **Upon the Production of Sound by Radiant Energy**. Philos. Mag.1881, v.11, p. 510–528. APUD Yönak, S. H.; Dowling, D. R. **Photoacoustic detection and localization of small gas leaks**. J. Acoust. Soc. Am. 1999, v.105 (5), p. 2685-2694.
- Benedetti, O.; Plá, J. A.; Rathmann, R.; Padula, A. D. **Uma proposta de modelo para avaliar a viabilidade do Biodiesel no Brasil Teoria e Evidência Econômica**; Passo Fundo 2006, v. 14 Ed. Especial, p. 81-107.
- Bento, M. H. S.; Barreto, P. L.; Godoy, L. P.; Schmidt, A. S. **Efeitos da Poluição do Ar Causada por Veículos Automotores na Saúde Humana e no Meio Ambiente**. Revista de Engenharia e Tecnologia2012, v. 4, 3.
- Bernegger, S. and Sigrist, M. W. Infrared Phys 1990, 30, p. 375–429. APUD Thomas, S. **Photoacoustic Spectroscopy for process analysis**. Anal.Bioanal. Chem. 2006, v.384, p. 1071-1086.
- Bernstein, J. A.; Alexis, N.; Barnes, C.; Bernstein, I.L.; Bernstein, J.A.; Nel, A.; Peden, D.; Diaz-Sanchez, D.; Tarlo, S.M.; Williams, P.B.; J. Allergy Clin.Immunol.2004, v.114, p. 1116.
- Berrou, A.; Raybaut, M.; Godard, A.; Lefebvre, M. **High-resolution photoacoustic and direct absorption spectroscopy of main greenhouse gases by use of a pulsed entangled cavity doubly resonant OPO**. Applied Physics B-Lasers and Optics2010, v.98, p. 217-230.
- Bijnen, F.G.C.; Harren, F. J. M.; Hackstein, J. H. P.; Reuss, J. Appl. Opt.1996, v.35, p. 5357. APUD Sigrist, M. W.; Bohren, A.; Lerber, T. V.; Nägele, M.; Romann, A. **Environmental Applications of Laser-Based Photoacoustic Spectroscopy**. Analytical Sciences2001, v.17, p.511-514.
- Biodieselbr. **Indústria americana de biodiesel luta para se manter na ativa**. 2007. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticia/bio/industria.htm>>. Acesso em: 12 jan. 2009. APUD Nietiedt, G H. **Misturas de Biodiesel de Soja, com**

Aditivção e Variação do Ponto de Avanço, em um Motor de Injeção Direta.

Dissertação de metrado da Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

- Biodieselbr. **Biodiesel no Mundo**, 2011. Disponível em: www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm, acesso em dezembro de 2011.
- Booth, M. D.; Fleet, B.; Win, S. O. E. and West, T. S. *Anal.Chim.Acta*1969, v.48, p. 329. APUD Fleet, B. and Gunasingham, H. **Electrochemical Sensors for Monitoring Environmental Pollutants**. *Talanta*1992, v.39 (11),p.1449-14517.
- Bowman, C. Kinetics of pollutant formation and destruction in combustion, *Progress in Energy and Combustion Science* 1975, 1,p. 33–45. APUD Hoekman, S. K.; Robbins, C. **Review of the effects of biodiesel on NOx emissions**. *Fuel Processing Technology* 2012, v.96, p. 237–249.
- Brasil. Empresa de Pesquisa Energética. **Balço Energético Nacional 2012 – Ano base 2011: Resultados Preliminares**. Ministério de Minas e Energia – MME, Empresa de Pesquisa Energética - EPE, Rio de Janeiro: EPE2012, p. 51.
- Bruh, C. and Crutzen, P. J. **Reductions in the anthropogenic emissions of CO and their effect on CH₄**. *Chemos.Glob. Chan. Sci.* 1999, v.1, p. 249-254.
- Brunekreef, B. and Sunyer, J. **Asthma, rhinitis and air pollution: Is traffic to blame?** *Eur. Res. J.* 2003, v. 21, p. 913-915.
- Bueno, L. S. R. **Estudo da influência da composição do óleo vegetal sobre algumas propriedades do biodiesel**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Curitiba, 2007, p. 1-120.
- Cadle, S. H.; Nebel, G. J.; Williams, R. L. **Measurements of unregulated emissions from general motors light-duty vehicles**. SAE Technical Paper 1979, n. 790694.
- Canakci, M. **Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuels and biodiesel**. *Bioresour Technol.* 2007(A), 98, p.1167–75. APUD Randazzo, M. L.; Sodr, J.R. **Exhaust emissions from a diesel powered vehicle fuelled by soybean biodiesel blends (B3–B20) with ethanol as an additive (B20E2–B20E5)**. *Fuel*2011, v.90, p.98–103.
- Canakci, M. **Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuels and biodiesel**. *Bioresour. Technol.*2007(B), v.98, p. 1167–1175. APUD Karavalakis, G.; Bakeas,

- E.;Stournas, S.**Influence of Oxidized Biodiesel Blends on Regulated and Unregulated Emissions from a Diesel Passenger Car.**Environ. Sci. Technol.2010, v.44, p. 5306–5312.
- Canakci, M.Bioresource Technology 2007, v.98, p. 183. APUDCunha, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas de matérias primas: sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja.** Dissertação apresentada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- Cao, M.; Gregson, K.; Marshall, S. **Global methane emission from wetlands and its sensitivity to climate change.**Atmospheric Environment, Oxford1998, v.32(19), p. 3293-3299.
- Capasso, F.; Gmachl, C.; Silveo, D.L.; Cho, A. Y.**Recent Progress in quantum cascade lasers and applications.**Reports on Progress in Physics2001, v.64, p. 1533-1601.
- Castro, A. M. G. and Lima, S. M. V. **Estratégias para a competitividade do biodiesel.** APUD Castro, A. M. G; Lima, S. M. V.; Silva, J. F. V. **Complexo Agroindustrial de Biodiesel no Brasil: Competitividade das Cadeias Produtivas de Matérias-Primas,** Embrapa Agroenergia Brasília 2010,1 ed., cap. 5, 13 e 14.
- Castro, A. M. G.; Lima, S.M.V.; Silva, J.F.V. **Complexo Agroindustrial de Biodiesel no Brasil: Competitividade das Cadeias Produtivas de Matérias-Primas.** Embrapa Agroenergia Brasília 2010,1 ed., cap. 4.
- Castro, H. A.; Cunha, M. F.; Mendonça, G. A. S.; Junger, W. L.; Cunha-Cruz, J.;Leon, A. P.**Efeitos da poluição do ar na função respiratória de escolares, Rio de Janeiro, RJ.**Rev. Saúde Pública 2009, v.43 (1).
- Çetin, M. and Yüksel, F. Appl. Therm. Eng. 2007, v.27 (1), p. 63–67. APUD Koçak, M. S.; Ileri, E.; Utlu, Z. **Experimental Study of Emission Parameters of Biodiesel Fuels Obtained from Canola, Hazelnut, and Waste Cooking Oils.** Energy & Fuels 2007, v. 21(6), p.3625.
- Cheng A.S., Upatnieks A., Mueller C.J. **Investigation of the impact of biodiesel fuelling on NOx emissions using an optical direct injection diesel engine.** International Journal of Engine Research 2006, v.7, p. 297–318. APUD Hoekman, S. K.; Robbins, C. **Review of the effects of biodiesel on NOx emissions.** Fuel Processing Technology 2012, v.96, p. 237–249.

- Chou, J. **Hazardous gas monitor: a practical guide to selections, operation and applications**. New York: Mack Graw-Hill Book Company 2000, 258 APUD Mello, R. R. **Desenvolvimento de Sensores de Gases à base de Ferritas do Tipo MFe_2O_4 (M = Mn, Zn e Ni)**. Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, 2008, p. 82.
- Clark, L. C.; Wolf, R.; Granger, D. and Taylor, Z. J. *Appl. Physiol.* 1953, v.6, p. 189. APUD Fleet, B. and Gunasingham, H. **Electrochemical Sensors for Monitoring Environmental Pollutants**. *Talanta* 1992, v.39 (11), p.1449-14517.
- Claspy, P. C. **Infrared Optoacoustic Spectroscopy and Detection**. *Optoacoustic Spectroscopy and Detection* 1977, Pao, Y.-H. ed. (Academic, New York), p. 133–166. APUD Yönak, S. H.; Dowling, D. R. **Photoacoustic detection and localization of small gas leaks**. *J. Acoust. Soc. Am.* 1999, v.105 (5), p. 2685-2694.
- Coelho, T. M. **Aplicação de métodos fototérmicos para o estudo de materiais: filmes poliméricos, corantes alimentícios e hidroxiapatita natural**. Tese de da Universidade Estadual Maringá, 2005.
- Colvile, R. N.; Hutchinson, E.; Mindell, J. S.; Warren, R. F. **The transport sector as a source of air pollution**. *Atmospheric Environment* 2001, v.35, p.1537-65.
- CONAMA **National Environmental Comission**. No. 10, acessado em setembro de 1989. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res89/res1089>
- Corrêa, S. M. and Arbilla, G. **Emissões de formaldeído e acetaldeído de misturas biodiesel/diesel**. *Periódico Tchê Química* 2006, v.3(6).
- Corrêa, S. M. and Arbilla, G. **Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust**. *Atmospheric Environment* 2008, v.42, p.769–775.
- Corrêa, S. M.; Arbilla, G.; Martins, E.M. **Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil**. *Atmospheric Environment* 2003, v.37, p. 23–29.
- Costa, T. S. **Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona**. Dissertação de mestrado em Engenharia Agrícola do Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2006. APUD Silva, W. C. **Caracterização das propriedades térmicas e reológicas de biodiesel de diversas fontes: efeito sobre sua degradação sob condições controladas de temperatura**. Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Ciências Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2010.

- Cristescu, S. M.; Persijn, S.T.; Hekkert, S.; Harren, F. J. M. **Laser-based systems for trace gas detection in life sciences.** Appl. Phys. B2008, v.92, p. 343-349.
- Cruz, R. S.; Ferreira, S. L. C.; Lôbo, I. P. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** Química Nova 2009, v.32(6). Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000600044&script=sci_arttext&tlng=es. Acessado em 5 julho 2010.
- Curl, R. F.; Capasso, F.; Gmachl, C.; Kosterev, A. A.; Mcmanus, B.; Lewicki, R.; Pusharsky, M.; Wysocki, G.; Tittel, F. K. **Quantum cascade lasers in chemical physics.** Chemical Physics Letters 2010, v.487, p. 1-18.
- Custódio, A. M. e Matias, N. **Programa Nacional para as Alterações Climáticas.** Lisboa: Instituto Superior Técnico, 2004, disponível em <https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/40950/1/Trabalho%2011%20Programa%20Nacional%20para%20as%20Alterações%20Climáticas.pdf>, acessado em 13 de Dezembro de 2010.
- D'Amato, G.; Liccardi, G.; D'Amato, M.; Cazzola, M. Monaldi Arch. Chest Dis. 2002, v.57, p. 161.
- Da Silva, M.; Vargas, H.; Miklós, A., Hess, P. **Photoacoustic detection of ozone using a quantum cascade laser.** Appl. Phys. B2004, v.78, p.677-680.
- Da Silva, W. S. **Aplicação da Espectroscopia Infravermelha para caracterização de suplementos energéticos usados na alimentação bovina.** Monografia do curso de Física Ambiental da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (UEMS), 2009.
- Dasch, J. M. J. Air Wastw manage. Assoc. 1992, v.42, p. 63. APUD Becker, K. H.; Lörzer J. C.; Kurtenbach, R.; Wiesen, P.; Jensen, T. E.; Wallington, T. J. **Nitrous Oxide (N₂O) Emissions from vehicles.** Environ. Sci. Technol. 1999, v.33, p. 4134-4139.
- Demirbas, A. Progress in Energy and Combustion Science 2005, v.31, p. 466. APUD Cunha, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas de matérias primas: sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja.** Dissertação apresentada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- Dewey, C. F.; Kamm, R. D.; Hackett, C. E. Appl. Phys. Lett. 1973, v.23, p. 633-635. APUD Thomas, S. **Photoacoustic Spectroscopy for process analysis.** Anal. Bioanal. Chem. 2006, v.384, p.1071-1086.

- Dewey, Jr. C. F. **Opto-Acoustic Spectroscopy**. Opt. Eng. (Bellingham)1974,v.13, p. 483–488. APUD Yönak, S. H.; Dowling, D. R. **Photoacoustic detection and localization of small gas leaks**. J. Acoust. Soc. Am. 1999, v.105 (5), p.2685-2694.
- Dlugokencky, E. J.; Bruhwiler, L.; White, J.W.C.; Emmons, L.K.; Novelli, P.C.; Montzka, S.A.; Masarie, K.A.; Lang, P.M.; Crotwell, A.M.; Miller, J.B.; Gatti, L.V. **Observational constraints on recent increases in the atmospheric CH₄ burden**. Geophys. Res. Lett. 2009, v. 36, p.18803, doi:10.1029/2009GL039780.
- Dumitras, D. C.; Banita, S.; Bratu, A. M.; Cernat, R.; Dutu, D. C. A.; Matei, C.; Patachia, M.; Petrus, M.; Popa, C. **Ultrasensitive CO₂ laser photoacoustic system**. Infrared Physics and Technology 2010, v.43, p. 308 – 314.
- Fabbri, D.; Bevoni, V.; Notari, M.; Rivetti, F. Fuel 2007, v.86, p. 690.
- Faist, J.; Capassa, F.; Sirtori, C.; Sivco, D. L.; Ballargeon, J. N.; Hutchinson, A. L.; Chu, S. N. G.; Cho, A. Y. **Quantum design of QC-laser**. Appl. Phys. Lett. 1996, v.68, p. 3680-3682.
- Faist, J.; Capasso, F.; Sivco, D.L.; Sirtori, C.; Hutchinson, A.L.; Cho, A.Y. **Quantum Cascade Laser**, Science 1994, v.264, p. 553-556.
- Favory, R.; Lancel, S.; Tissier, S.; Mathieu, D. **Myocardial dysfunction and potential cardiac hypoxia in rats Induced by carbon monoxide inhalation**. Amer. J. Res. Crit. Car. Med. 2006, v.174, p. 320-325.
- Fenimore, C. P. **Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames, Thirteenth Symposium on Combustion**. Thirteenth Symposium (International) on Combustion 1971, p. 373–380. APUD Hoekman, S. K.; Robbins, C. **Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions**. Fuel Processing Technology 2012, v. 96, p. 237–249.
- Fernando, S.; Hall, C.; Jha, S. **NO_x reduction from biodiesel fuels**. Energy & Fuels 2006(A), v.20, p. 376–382. Hoekman, S. K.; Robbins, C. **Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions**. Fuel Processing Technology 2012, v. 96, p. 237–249.
- Fernando, S.; Hall, C.; Jha, S. **NO_x reduction from biodiesel fuels**. Energy Fuels 2006(B), v.20, p. 376–382. APUD Karavalakis, G.; Bakeas, E.; Stournas, S. **Influence of Oxidized Biodiesel Blends on Regulated and Unregulated Emissions from a Diesel Passenger Car**. Environ. Sci. Technol. 2010, v.44, p. 5306–5312.

- Filho M. B.; Da Silva M. G.; Sthel M. S.; Schramm D. U.; Vargas H.; Miklòs A.; Hess P. **Ammonia detection by using quantum-cascade laser photoacoustic spectroscopy**. *Applied Optics* 2006, v.45 (20).
- Filho, M. B.; Silva, M. G.; Sthel, M. S.; Schramm, D. U. S.; Vargas, H.; Miklòs, A.; Hess, P. **Ammonia detection by using quantum-cascade Laser photoacoustic spectroscopy**. *Appl. Opt.* 2005, 45.
- Fleet, B. *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1988, v.53, p. 1107. APUD Fleet, B.; Gunasingham, H. **Electrochemical Sensors for Monitoring Environmental Pollutants**. *Talanta* 1992, v.39 (11), p.1449-14517.
- Fleet, B.; Gunasingham, H.; Berger, T. A.; De Damiaand, G.; Das Gupta, S. **Proc. Znt. Conf. on PhysiochemicalHydrodynamics**. Advance Publications 1977, Spalding, B.ed., p. 393. APUD Fleet, B.; Gunasingham, H. **Electrochemical Sensors for Monitoring Environmental Pollutants**. *Talanta* 1992, v.39 (11), p.1449-14517.
- Fontaras, G.; Karavalakis, G.; Kousoulidou, M.; Tzamkiozis, T.; Ntziachristos, L.; Bakeas, E.; Stournas, S. and Samaras, Z. **Effects of biodiesel on passenger car fuel consumption, regulated and non-regulated pollutant emissions over legislated and realworld driving cycles**. *Fuel* 2009; v.88, p. 1608–17. APUD Randazzo, M.L.; Sodr , J. R. **Exhaust emissions from a diesel powered vehicle fuelled by soybean biodiesel blends (B3–B20) with ethanol as an additive (B20E2–B20E5)**. *Fuel* 2011, v.90, p. 98–103.
- Franko, M. and Tran, C. D. *Rev. Sci. Inst.* 1996, v.67, p.1.
- Furuta, S.; Matsuhashi, H.; Arata, K. *Catal. Commun.* 2004, v.5, p. 721.
- GAMA GASES. **Propriedade Dos Gases**. Revisão 06 – 20/12/2007). http://www.gamagases.com.br/propriedades_dioxidodecarbono.htm Acessado em Março de 2013.
- Gao, J.; Wang, T.; Ding, A.; Liu, C. **Observational study of ozone and carbon monoxide at the summit of mount Tai (1534 m) in central-eastern China**. *Atmos. Environ.* 2005, v.39, p. 4779-4791.
- Gardiner, W. **Gas-phase combustion chemistry**. 1st ed. New York: Springer-Verlag, 2000. APUD Varatharajana, K.; Cheralathan, M. **Influence of fuel properties and composition on NOx emissions from biodiesel powered diesel engines: A review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, v.16, p. 3702– 3710.

- Gardner, J. W. Senior Member, IEEE, Guha, P. K.; Udrea, F.; Covington, J. A. **CMOS Interfacing for Integrated Gas Sensors: A Review**. *IEEE Sensors Journal* 2010, v.10 (12), p.1833- 1848.
- Gmachl, C.; Capasso, F., Sivco, D.L., Cho, A.Y. **Recent progress in quantum cascade LASERS and applications**, *Reports Progress in Physics* 2001, v.64, p. 1533-1601
- Apud Capasso, F. **Band-gap engineering- from physics and materials to new semiconductor – devices**. *Science* 1987, v.235, p.172-176.
- Goldan, P. D. and Goto, K. **An Acoustically Resonant System for Detection of Low-Level Infrared Absorption in Atmospheric Pollutants**. *J. Appl. Phys.* 1974, v.45, p. 4350–4355. APUD Yönak, S. H. and Dowling, D. R. **Photoacoustic detection and localization of small gas leaks**. *J. Acoust. Soc. Am.* 1999, v.105 (5), p. 2685-2694.
- Gondal, M. A.; Khalil, A. A. I.; Al-Suliman, N. **High sensitive detection of nitric oxide using laser induced photoacoustic spectroscopy at 213 nm**. *Applied Optics* 2012, v.51 (23), p. 5724-5734.
- Grampone, M. A. Óleos & Grãos, 1993. APUD Figueiredo, M. da S. **Estudo das Propriedades Ópticas e Termo Termo-Ópticas do Biodiesel e suas Misturas**. Dissertação apresentada a Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande/MS, 2009.
- Grisar, R.; Bottner, H.; Tacke, M.; Reselli, G. **Tunable Diode Lasers**. *Proceedings of the International Symposium, Freiburg/Germany, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1992, p. 17–18*. APUD Schramm, D. U.; Sthel, M. S.; Da Silva, M. G., Carneiro, L. O.; Souza, A. P.; Vargas, H. **Diesel engines gas emissions monitored by photoacoustic spectroscopy**. *Rev. Sci. Instrum.* 2003, v.74 (1), p. 513-515
- Hansen, J.; Makiko, S.; Pushker, K.; David, B.; Robert, B.; Valerie, M. D.; Mark, P.; Maureen, R.; Dana, L. R.; James, C. Z. **Target atmosphere CO₂: Where should humanity aim**. *Open Atmos. Sci. J.* 2008, v.2, p. 217-231.
- Hansen, J. and Nazarenko, L. **Soot climate forcing via snow and ice albedos**. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2004, v.101, p. 423-428.
- Hansen, J.; Nazarenko, L.; Ruedy, R.; Sato, M.; Willis, J.; Del Genio, A.; Koch, D.; Lacis, A.; Lo, K.; Menon, S.; Novakov, T.; Perlwitz, J.; Russell, G.; Schmidt, G.A.; Tausnev, N. **Earth's energy imbalance: Confirmation and implications**. *Science* 2005, v.308, p. 1431-1435.

- Hansen, J. and Sato, M. **Greenhouse gas growth rates**. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2004, v.101, p. 16109-16114.
- Harren, F. J. M.; Bijnen, F. G. C.; Reuss, J.; Voeselek, L. A. C. J.; Blom, C. W. P. M. Appl Phys B 1990(A), v.50, p. 137–144 APUD Thomas, S. **Photoacoustic Spectroscopy for process analysis**. Anal. Bioanal. Chem. 2006, v.384, p. 1071-1086.
- Harren, F. J. M.; Bijnen, F. G. C.; Reuss, J.; Voeselek, L. A. C. J. and Blom, C. W. P. M. Appl. Phys. B 1990(B), v.50, p.137. APUD Rey, J. M.; Marinov, D.; Vogler, D. E.; Sigrist, M. W. **Investigation and optimisation of a multipass resonant photoacoustic cell at high absorption levels**. Appl. Phys. B 2005, v.80, p. 261–266.
- Harren, F. J. M.; Reuss, J.; Woltering, E. J.; Bicanic, D. D. Appl. Spectrosc. 1990 (C) v.44, p. 1360.
- Harren, F. J. M.; Berkelmans, R.; Kuiper, K.; Hekkert, S.; Te, L.; Scheepers, P.; Dekhuijzen, R.; Hollander, P.; Parker, D. H. Appl. Phys. Lett. 1999, v.74, p. 1761.
- Harren, F. and Reuss, J. **Photoacoustic spectroscopy**. Encyclopedia of Applied Physics. 1997, v. 19, Trigg, G.L. ed., p. 413-435.
- Hensher, D. A. **Climate change, enhanced greenhouse gas emissions and passenger transport - What can we do to make a difference?** Transportation Research Part D: Transport and Environment 2008, v.13, p. 95-111.
- Herrera, C. G. Grasas y Aceites 1995, v.46, p. 121.
- Hirai, E. Y. **Estudo comparativo das emissões de aldeídos originados pelo veículo à diesel com o uso de óleo diesel comercial, biodiesel e suas misturas**. Dissertação da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009, p. 127.
- Hoekman, S. K.; Gertler, A.; Broch, A.; Robbins, C. **Investigation of biodistillates as potential blendstocks for transportation fuels**, CRC AVFL-17 Final Report, 2009. APUD Hoekman, S. K. and Robbins, C. **Review of the effects of biodiesel on NOx emissions**. Fuel Processing Technology 2012, v.96, p. 237–249.
- Hoekman, S. K.; Broch A.; Robbins C.; Cenicerros E.; Natarajan M. **Review of biodiesel composition, properties, and specifications**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2012, v.16, p. 143–169. APUD Hoekman, S. K.; Robbins, C. **Review of the effects of biodiesel on NOx emissions**. Fuel Processing Technology 2012, 96, p. 237–249.

- Hoekman, S. K.; Broch, A.; Robbins, C.; Cenicerros, E. **Investigation of biodiesel chemistry, carbon footprint and regional fuel quality, CRC.** Project AVFL-17a, 2011. APUD Hoekman, S. K.; Robbins, C. **Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions.** Fuel Processing Technology 2012, 96, p. 237–249.
- Hortvath, S.M.; Raven, P.B.; Dahms, T.E.; Gray, D. J. **Maximal aerobic capacity at different levels of carboxyhemoglobin.** Journal of Applied Physiology 1975, v.38 (2), p. 300-303.
- Huai, T.; Durbin, T. D.; Miller, J. W.; Norbeck, J. M. **Estimates of the emission rates of nitrous oxide from light-duty vehicles using different chassis dynamometer test cycles.** Atmospheric Environment 2004, v.38, p. 6621–6629.
- Ileri, E. and Koçar, G. **Experimental investigation of the effect of fuel injection advance on engine performance and exhaust emission parameters using canola oil methyl ester in a turbocharged direct-injection diesel engine.** Energy Fuels 2009, v.23, p. 5191–5198.
- IPCC -**Climate Change: The Physical Science Basis.** Report of Working Group I; IPCC: Paris, France, February 2007.
- Jobson, E.; Smedler, G.; Malmberg, P.; Bernler, H.; Hjortsberg, O.; Gotterg, I.; Rosen, A. **Nitrous oxide formation over three-way catalysts.** SAE Technical Paper 1994, No. 940926.
- Kaiser, J. Science 2001, v.294, p.1268.
- Kamm, R. D. J Appl Phys 1976, v.47, p. 3550. APUD Thomas, S. **Photoacoustic Spectroscopy for process analysis.** Anal. Bioanal. Chem. 2006, v.384, p. 1071-1086.
- Karavalakis, G.; Bakeas, E.; Stournas, S. **Influence of Oxidized Biodiesel Blends on Regulated and Unregulated Emissions from a Diesel Passenger Car.** Environ. Sci. Technol. 2010, v.44, p. 5306–5312.
- Karleskind, A. **Oils and Fats: Manual.** Lavoisier Publishing: Paris 1996, v.2, p. 1432-1572. APUD Figueiredo, M. da S. **Estudo das Propriedades Ópticas e Termo-Ópticas do Biodiesel e suas Misturas.** Dissertação apresentada a Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, 2009.
- Kazarinov, R.F. and Suris, R. A. **Possibility of amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice.** Soviet Physics Semiconductors – USSR 5, 1971, v.5 (4), p. 707-709.

- Kegl, B. **Numerical analysis of injection characteristics using biodiesel fuel**. Fuel 2006; v.85, p. 2377–87. APUD Varatharajana, K.; Cheralathan, M. **Influence of fuel properties and composition on NOx emissions from biodiesel powered diesel engines: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2012, v.16, p.3702– 3710.
- Kerr, E. L. and Atwood, J. G., Appl. Opt. 7, 915 (1968). APUD Miklós, A., Hess, P. and Bozóki, Z. **Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology**. Review of Scientific Instruments 2001, v. 72 (4).
- Killinger, D. A. and Mooradian, A. Optics and Laser Remote Sensing; Springer Series in Optical Science; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1988, v. 39. APUD Mothe, G.; Castro, M.; Sthel, M.; Lima, G.; Brasil, L.; Campos, L.; Rocha, A.; Vargas, H. **Detection of Greenhouse Gas Precursors from Diesel Engines Using Electrochemical and Photoacoustic Sensors**. Sensors 2010, v.10, p. 9726-9741.
- Kimura, R. K. **Uso da técnica de análise de óleo lubrificante em motores diesel estacionários, utilizando-se misturas de biodiesel e diferentes níveis de contaminação do lubrificante**. Dissertação de mestrado da Universidade Estadual Paulista Ilha Solteira, 2010, p. 128.
- Kissinger, P. T. and Heineman, W. R. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Dekker, New York, 1996. APUD Wang, J. **Portable electrochemical systems**. Trends in analytical chemistry 2002, v. 21(4), p. 226-232.
- Knothe, G.; Matheaus, A. C.; Ryan III, T. W. **Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality test**. Fuel 2003, v.82, p. 971-972.
- Knothe, G. Journal of the American Oil Chemistry Society 2006, v.83, p. 823. APUD Cunha, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas de matérias primas: sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. Dissertação apresentada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- Knothe, G.; Sharp, C. A.; Ryan, T. W. **Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine**. Energy Fuels 2006, v.20, p. 403–408. APUD Karavalakis, G.; Bakeas, E.; Stournas, S. **Influence of Oxidized Biodiesel Blends on Regulated and Unregulated Emissions from a Diesel Passenger Car**. Environ. Sci. Technol. 2010, v.44, p. 5306–5312.

- Koçak, M. S.; Ileri, E.; Utlu, Z. **Experimental Study of Emission Parameters of Biodiesel Fuels Obtained from Canola, Hazelnut, and Waste Cooking Oils.** *Energy & Fuels* 2007, v.21(6), p. 3625.
- Koike, N.; Odaka, M.; Suzuki, H. **Reduction of N₂O from automobiles equipped with three-way catalyst— analysis of N₂O increase due to catalyst deactivation.** SAE Technical Paper 1999, No. 1999-01-1081.
- Kosterev, A. A. and Tittel, F. K. **Chemical sensors based on quantum cascade LASERS.** *IEEE Journal of Quantum Electronics* 2002, v.38, p. 582-591.
- Krahl, J. J.; Munack, A.; Bahadir, M.; Schumacher, L. and Elser, N. **Review: Utilization of rapeseed oil, rapeseed oil methyl ester or diesel fuel: Exhaust gas emissions and estimation of environmental effects.** Technical Paper No. 962096, Society Automotive Engineers: Warrendale, PA, 1996. APUD Koçak, M. S.; Ileri, E.; Utlu, Z. **Experimental Study of Emission Parameters of Biodiesel Fuels Obtained from Canola, Hazelnut, and Waste Cooking Oils.** *Energy & Fuels* 2007, v. 21 (6), p.3625.
- Kreuzer, L. B., and Patel, C. K. N. **Nitric Oxide Air Pollution: Detection by Optoacoustic Spectroscopy.** *Science* 1971, v.173, p. 45-47. APUD Yönak, S. H.; Dowling, D. R. **Photoacoustic detection and localization of small gas leaks.** *J. Acoust. Soc. Am.* 1999, v.105 (5), p. 2685-2694
- Kreuzer, L. B. *J. Appl. Phys.* 1971, v.42, p. 2934. APUD Miklós, A.; Hess, P.; Bozóki, Z. **Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology.** *Review of Scientific Instruments* 2001, v.72 (4).
- Kucek, K. T.; Cesar-Oliveira, M. P. F.; Wilhem, H. M.; Ramos, L. P.; *Journal of the American Oil Chemists Society* 2007, v.84, p. 385. APUD Cunha, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas de matérias primas: sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja.** Dissertação apresentada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- Kumar, S.; Nayek, M.; Kumar, A.; tendon, A.; Mondal, P.; Vijay, P.; Bhangale, U. D. and Tyagi, D. **Aldehyde, ketona e methane emissions from motor vehicle exhaust: A critical review.** *American Vhemical Science journal* 2011, v. 1 (1), p. 1-27,
- Latha, M. K. and Badarinath, K. V. S. **Correlation between black carbon aerosols, carbon monoxide and tropospheric ozone over a tropical urban site.** *Atmos. Res.* 2004, v.71, p.265-274.

- Laurikko, J. and Aakko, P. **The effect of ambient temperature on the emissions of some nitrogen compounds: a comparative study on low-, medium- and high-mileage three-way catalyst vehicles.** SAE Technical Paper 1995, No. 950933.
- Lavigne, P. **Architecture climatique: une contribution au développement durable.** FRANCE: Bases el approche physique, Tome1, 1994
- Law, C. K. **Combustion Physics.** Cambridge University Press.Cambridge, UK, 2006. Cap. 3, p. 117,ISBN 978-0-511-24584-8. APUD Tulcan, O E P. **Estudo do desempenho do grupo motorgerador alimentado com diferentes misturas diesel-biocombustíveis e avaliação de emissões.** Tese de doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense, 2009, p. 221.
- Lee, Y-L.; Shaw, C. K.; Su, H. J. **Climate, traffic-related air pollutants and allergic rhinitis prevalence in middle-school children in Taiwan.** Eur. Respir. J. 2003, v.21, p. 964-970.
- Lefohn, S. and Foley, J. K. **Establishing relevant ozone standards to protect vegetation and human health: exposure/dose-response considerations.** J. Air Waste Manage. Assoc. 1993A, v.43, p. 106-112.
- Lijie, G.; Meigen, Z.; Zhiwei, H. **Model analysis of seasonal variations in tropospheric ozone and carbon monoxide over East Asia.** Adv. Atmos. Sci. 2009, v.26, p. 312- 318.
- Lima, J. P.; Vargas, H.; Miklós, A.; Angelmahr, M.; Hess, P. **Photoacoustic detection of NO₂ and N₂O using quantum cascade lasers.** Appl. Phys. B 2006, v.85, p. 279-284.
- Lima,S. M.; Bannwart,E. S.;Oliveira,R. G.; Andrade,L. H.C.;Del Ré,P. V.;Jorge,N.; Pedrochi,F.; Constantini,R.;Medina,A. N.;Baesso,M. L.**Evaluation of the thermal diffusivity of vegetable oils duringfrying by Thermal Lens Spectrometry, The European Physical Journal.** Applied Physics 2008, v.153, p. 531-534.
- Lindell, K. W.; Ramona, O. H.; Karen, J. C.; Susan, C.; Gregory, E.; Terry, P.; James, F.; Frank, O.; Alan, H. **Carbon monoxide poisoning.** New Eng. J. Med. 2009, v.360, p. 1217-1225.
- Long, M. E.; Swofford, R. L.; Albrecht, A. C.; Science 1976, 191, 183
- Lowinsoh, D. e Bertotti, M. **Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies**

- químicas em ambientes microscópicos.** Química Nova 2006, v.29 (6). APUD Mello, R. R. **Desenvolvimento de Sensores de Gases à base de Ferritas do Tipo MFe_2O_4 (M = Mn, Zn e Ni).** Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, 2008, p. 82.
- Machado, P.R.M. **Ésteres combustíveis em motor de ciclo diesel sob condições de pré-aquecimento e variação no avanço de injeção.** Tese de doutorado em Engenharia Agrícola do Curso de Pós Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS, 2008, p. 142.
- Maitre, A.; Bonnetterre, V.; Huillard, L.; Sabatier, P.; Gaudemaris, R. **Impact of urban atmospheric pollution on coronary disease.** Eur. Heat J. 2006, v.27, p. 2275-2284.
- Marigheto, N. A. **Estudos de espectroscopia de absorção óptica e fotoacústica aplicados à molécula de hemoglobina.** Dissertação do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas, 1988.
- Maruyama, T. **Solid electrolyte sensors for gaseous oxides for pollution monitoring.** Materials Science and Engineering 1991, v.A 146, p. 81-89.
- Mascarenhas, M. D. M.; Vieira, L. C.; Lanzieri, T. M.; Leal, A. P. P. R., Duarte, A. F. e Hatch, D. L. **Poluição atmosférica devido à queima de biomassa florestal e atendimentos de emergência por doença respiratória em Rio Branco, Brasil.** Trabalho realizado na Secretaria de Vigilância em Saúde do Ministério da Saúde, Brasília (DF) Brasil, 2005.
- Masjuk, H. and Sapuan, M. S. J. Am. OilChem. Soc. 1995, v.12, p.609.
- McCormick, R.; Ross, J.; Graboski, M. **Effect of several oxygenates on regulated emissions from heavy-duty diesel engines.** Environ Sci Technol 1997; v.31, p. 1144–50. APUD Varatharajana, K., Cheralathan, M. **Influence of fuel properties and composition on NOx emissions from biodiesel powered diesel engines: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 2012, v.16, p. 3702– 3710
- Mccormick, R. L.; Graboski, M. S.; Alleman, T. L.; Herring, A. M.; Tyson, K. S. **Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine.** Environ. Sci. Technol. 2001, v.35, p. 1742–1747.
- McCormick R. L.; Williams A.; Ireland J.; Brimhall M.; Hayes R.R. **Effects of Biodiesel Blends on Vehicle Emissions.** NREL/MP-540-40554, 2006. APUD

- Hoekman S. K.; Robbins, C. **Review of the effects of biodiesel on NOx emissions.** Fuel Processing Technology 2012, v.96, p. 237–249.
- McCulloch, M. T.; Langford, N.; Duxbury, G. **Real- time trace- level detection of carbon dioxide and ethylene in car exhaust gases.** Appl. Opt. 2005, v.44, p. 2887-2884.
- Meinshausen, M.; Meinshausen, N.; Hare, W.; Raper, S. C. B.; Frieler, K.; Knutti, R.; Frame, D. J.; Allen, M. R. **Greenhouse gas emission targets for limiting global warming to 2°C.** Nature 2009, v.458, p. 1158-1162.
- Mello, P. R.; Pinto, G. R.; Botelho, C. **Influência do tabagismo na fertilidade, gestação e lactação.** Jornal de Pediatria 2001, v. 77 (4).
- Mello, R. R. **Desenvolvimento de Sensores de Gases à base de Ferritas do Tipo MFe_2O_4 (M = Mn, Zn e Ni).** Dissertação de Mestrado em Física. Universidade Estadual de Maringá, 2008, p. 82.
- Mesquita, R. C. **Caracterização fotoacústica de plantas crescidas sob diferentes condições de luminosidade.** Dissertação do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- Meyer, P. L. and Sigrist, M. W. Rev. Sci. Instrum. 1990, v.61, p. 1779.
- Meyer, P. L.; Bernegger, S.; Sigrist, M. W. Springer Ser. Opt. Sci. 1988, v.58, p.127.
- MgGonigle, A. J. S.; Hilton, A. J. S.; Fischer, D. R. **A simple technique for measuring power station SO₂ and NO₂ emissions.** Atmos. Environ. 2004, v.38, p. 21-25.
- Michael, E. M.; Bradley, R. S.; Hughest, M. K. **Global temperature patterns and climate forcing over the past six centuries.** Nature 1998, v.392, p. 779-787.
- Michaels, H.; Fulper, C.; Kolowich, B. **Nitrous oxide emission factors for mobile sources.** Presented at the AWMA Emission Inventory Conference, New Orleans, LA, December, 1998.
- Miklós, A.; Hess, P.; Bozóki, Z. **Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology.** Review of Scientific Instruments 2001, v.72 (4).
- Miklós, A.; Hess, P.; Mohacsi, A.; Sneider, J.; Kamm, S.; Schafer, S. **Photoacoustic and Photothermal Phenomena: 10th International Conference.** Scudieri, F.; Bertolotti M. ed. AIP, Woodbury, NY, 1999, p. 126. APUD Miklós, A.; Hess, P.; Bozóki, Z. **Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology.** Review of Scientific Instruments 2001, v.72 (4).

- Miller, J.A. and Bowman C.T. **Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion.** *Progress in Energy and Combustion Science* 1989, v.15, p. 287–338. APUD Hoekman, S. K.; Robbins, C. **Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions.** *Fuel Processing Technology* 2012, v.96, p. 237–249.
- Moser, B.R.; Williams, A.; Haas, M.J.; McCormick, R.L. **Exhaust emissions and fuel properties of partially hydrogenated soybean oil methyl esters blended with ultra low sulfur diesel fuel.** *Fuel Processing Technology* 2009, v.90, p. 1122–1128. APUD Hoekman, S. K.; Robbins, C. **Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions.** *Fuel Processing Technology* 2012, v.96, p. 237–249.
- Mothe, G.; Castro, M. P.; Sthel, M. S.; Lima, G. R.; Campos, L.; Brasil, L. R.; Rocha, A. M.; Vargas, H. **Detection of greenhouse gas precursors from diesel engines using electrochemical and photoacoustic sensors.** *Sensors* 2010, v.10, p. 9726–9741.
- Mueller, C. J.; Boehman, A. L.; Martin, G. **An experimental investigation of the origin of increased NO_x emissions when fueling a heavy-duty compression-ignition engine with soy biodiesel.** SAE paper 2009-01-1792; 2009.
- Myles, R. A.; Frame, D. J.; Huntingford, C.; Jones, D. D.; Lowe, J. A.; Meinshausen, M.; Meinshausen, N. **Warning caused by cumulative carbon emissions towards the trillionth tone.** *Nature* 2009, v.458, p. 1163–1166.
- Nagele, M. and Sigrist, M. W. *Appl. Phys. B* 2000, v.70, p. 895. APUD Sigrist, M. W.; Bohren, A.; Lerber, T. V.; Nägele, M.; Romann, A. **Environmental Applications of Laser-Based Photoacoustic Spectroscopy.** *Analytical Sciences* 2001, v.17, p. 511–514
- Nathan, P.; Gillett, D. A.; Stone, P. A. S.; Toru, N.; Alexey, Y.; Karpechko, G. C.; Heger, M. F. W.; Philip, D. J. **Attribution of polar warming to human influence.** *Nat. Geosci.* 2008, v.1, p. 750–754.
- National Oceanic and Atmospheric Administration National Climatic Data Center. **Greenhouse gases frequently asked questions.** Available on line: <http://www.ncdc.noaa.gov/oa/climate/gases.html> (accessed on 29 October 2010).
- Neri, J. W. **Aplicação do efeito fotoacústico a sistemas biológicos.** Tese do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas, 1986.
- Ngai, A. K. Y.; Persijn, S. T.; Herpen, M. M. J. W. V.; Cristescu, S. M.; Harren, F. J. M. **Photoacoustic Spectroscopy Using Continuous wave Optical Parametric**

- Oscillators Opo Spectroscopy.** Mid-Infrared Coherent Sources and Applications, Ebrahim-Zadeh, M. and Sorokina, I. T. (eds.), Springer, 2008, p.511–533.
- NOAA.**Earth System Research Laboratory.**The NOAA Annual Greenhouse Gas Index (AGGI).Updated summer 2012 acessado em 09/11/2012
- Numai, T. **Fundamental of semiconductor lasers.** Springer-Verlag New York. Springer series in Optical Science 2004, v. 93, p. 259.
- Odaka, M.; Koike, N.; Suzuki, H.**Deterioration effect of three-way catalyst on nitrous oxide emission.**SAE Technical Paper1998, No. 980676.
- Odón, R. S.; Martins, L. D.; Ynoue, R. Y.; Andrade, M. F.**The Impact on tropospheric ozone formation on the implementation of a program for mobile emissions control: A case study in São Paulo, Brazil.** Environ. Fluid. Mech. 2007, v.7, p. 95-119.
- Parente, E. J.de S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado.** Fortaleza: Tecbio 2003, p. 68.
- Peres, F. F.**Meio Ambiente e Saúde: os efeitos fisiológicos da poluição do ar no desempenho físico - o caso do monóxido de carbono (CO).**Arquivos em Movimento, Rio de Janeiro2005, v.1 (1), p. 55-63.
- Pinto, A.C.; Guarieiro, L.L.N.; Rezende, M.J.C.; Ribeiro, N.M.; Torres, E.A.; Lopes, W.A.; Pereira, P.A.P.; Andrade, J.B. Journal Brazilian Chemical Society2005, v.16, p. 1313.APUD Cunha, M. E.**Caracterização de biodiesel produzido com misturas de matérias primas: sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja.** Dissertação apresentada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- Ponzoni, A. L. L. **Desenvolvimento de um sistema para caracterização de sensores de gás.** Dissertação de Mestrado da Universidade Estadual de Maringá, 2007.
- Prates, C.P.T.; Pierobon, E.C.;Costa, R. C.**Formação do Mercado de Biodiesel no Brasil.**BNDES Setorial, Rio de Janeiro 2007, v. 25, p. 39-64.
- Preece, W. H. **On the Conversion of Radiant Energy into Sonorous Vibrations.** Proc. R. Soc. London 1881, v.31, p. 506–520. APUD Yönak, S. H.; Dowling, D. R. **Photoacoustic detection and localization of small gas leaks.** J. Acoust. Soc. Am. 1999, v.105 (5), p. 2685-2694.
- Ra, Y and Reitz, R. **Effects of fuel physical properties on diesel engine combustion using diesel and bio-diesel fuels.**SAE 2008-01-1379; 2008. APUD Varatharajana, K.; Cheralathan, M. **Influence of fuel properties and composition on NOx**

- emissions from biodiesel powered diesel engines: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 2012, v.16,p. 3702– 3710.
- Ramadour, M.; Burel, C.; Lanteaume, A.; Vervloet, D.; Charpin, D.; Brisse, F.; Dutau, H.; Charpin, D. **Prevalence of asthma and rhinitis in relation to long-term exposure to gaseous air pollutants.** Allergy 2000, v.55, p. 1163-1169.
- Ramanathan, V.; Cicerone, R.J.; Singh, H.B.; Kiehl, J.T.**Trace gas trends and their potential role in climate change.**Journal of Geophysical Research-Atmospheres 1985, v.90 (ND3), p. 5547–5566.
- Ray, N.; Jennifer, A.; Logan, I.; Megretskaia, A.; Lee, T.; Murray, D.; Jones, B. A. **Analysis of tropical tropospheric ozone, carbon monoxide and water vapor during the 2006 El Niño using TES observations and the GEOS-Chem model.** Journal of Geophysical Research 2009, p. 1-47, doi10.1029/2009JD011760.
- REN21, Relatório de Status Global. Disponível em: <<http://www.ren21.net/REN21Activities/Publications/GlobalStatusReport/GSR2011/tabid/56142/Default.aspx>> acesso em: 22/07/2011.
- Rey, J. M. and Sigrist, M. W. **Differential mode excitation photoacoustic spectroscopy: A new photoacoustic detection scheme.** Review of Scientific Instruments 2007, v.78, p. 063104 -1- 063104-5.
- Rey, J. M.; Schramm, D; Hahnloser, D.; Marinov, D.; Sigrist, M. W. **Spectroscopy investigation of volatile compounds produced during thermal and radiofrequency bipolar cautery on porcine liver.** Meas. Sci. Technol. 2008, v. 19, 075602.
- Rocha, A. M. **Caracterização De Diversos Tipos De Biodiesel Através De Técnicas Fototérmicas.** Dissertação apresentada ao curso de Ciências Naturais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense,Campos Dos Goytacazes, 2009.
- Rocha, M. V.; Sthel, M. S.; da Silva, M. G.; Paiva, L. B.; Pinheiro, F. W.; Miklos, A.; Vargas, H. **Quantum-cascade laser photoacoustic detection of methane emitted from natural gas powered engines.** Appl. Phys. B2011, p. 1-6.
- Rodriguez, C. J. C. **Análise termoeconômica da produção de biodiesel: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos.** Dissertação de doutorado em engenharia mecânica da Faculdade de Engenharia do Campos de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

- Rohling, J.H. **Lente térmica diferencial: um novo método para a análise da transição vítrea de polímeros.** Tese de mestrado apresentada ao Departamento de Física da UEM, 2001. APUD Constantino, R. **Aplicação de Espectroscopia de lente térmica e de técnicas convencionais no estudo do biodiesel de mamona em função da temperatura.** Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, para a obtenção do título de Mestre em Física Maringá, 2006.
- Rosenzwaig, A. **Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy.** Wiley, New York, 1980. Apud Miklós, A., Hess, P.; Bozóki, Z. **Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology.** Review of Scientific Instruments 2001, v.72 (4).
- Rosenzweig, C.; David, K.; Marta, V.; Peter, N.; Qigang, W.; Gino, C.; Annette, M.; Terry, L. R.; Nicole, E.; Bernard, S.; Piotr, T.; Chunzhen, L.; Samuel, R.; Anton, I. **Attributing physical and biological impacts to antropogenic climate change.** Nature 2008, v.453, p. 353-358.
- Roza, F. C. e Freitas, L. S. **Balanco das emissões de gases do efeito estufa (GEE) na cadeia completa de produção do biodiesel de soja.** Monografia da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010, p. 1 -141.
- Ruschel, A.P. **O efeito estufa e a cultura arrozeira.** Lavoura Arrozeira, Porto Alegre 1992, v.45 (401), p.3-4,.
- Sadeghian, R. B. and Kahrizi, M. **A Novel Gas Sensor Based on Tunneling-Field-Ionization on Whisker-Covered Gold Nanowires.** IEEE Sensors Journal 2008, v. 8 (2), p.161-169.
- Sands, D. **Diode Lasers.** IOP Publishing Ltd. Department of Physics. The University of Hull, UK, 2005, p. 457.
- Santos, M. A. **Inserção do biodiesel na matriz energética brasileira: aspectos técnicos e ambientais relacionados ao seu uso em motores de combustão.** Dissertação do programa de Interunidades de Pós-Graduação em Energia da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.
- Scholl, K. W. and Sorenson, S. C. **Combustion of Soybean Oil Methyl Ester in a Direct Injection Diesel Engine.** Technical Paper No. 930934, Society Automotive Engineers: Warrendale, PA, 1993. APUD Koçak, M. S.; Ileri, E.; Utlu, Z. **Experimental Study of Emission Parameters of Biodiesel Fuels Obtained**

- from Canola, Hazelnut, and Waste Cooking Oils.** *Energy & Fuels* 2007, v. 21(6), p. 3625.
- Schramm, D.U.; Sthel, M.S.; Da Silva, M.G.; Carneiro, L.O.; Vargas, H. **Diesel engines gas emissions monitored by Photoacoustic Spectroscopy.** *Rev. Sci. Instrum.* 2003, v.74, p. 513-515.
- Schuchardt, R. **Transesterification of Vegetable Oils: a Review.** *J. Braz. Chem. Soc.* 1998, v.9, p. 199. APUD Figueiredo, M. da S. **Estudo das Propriedades Ópticas e Termo-Ópticas do Biodiesel e suas Misturas.** Dissertação apresentada a Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande/MS, 2009.
- Seinfeld, J. H. **Urban air pollution: State of the science.** *Science* 1989, v.243, p. 745-752.
- Seinfeld, J. H. **Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution,** John Wiley & Sons, 1986. APUD Teodoro, C.G. ; Schramm, D.U.; Sthel, M.S.; Lima, G.R.; Rocha, M. V.; Tavares, J. R.; Vargas, H. **CO₂ laser photoacoustic detection of ethylene emitted by diesel engines used in urban public transports.** *Infrared Physics & Technology* 2010, v.53, p. 151–155
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change.** Wiley, New York, 1997.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. **Atmospheric Chemistry, Physics: From Air Pollution to Climate Change.** Wiley, New York, 1998. APUD Yang, J. C. and Dutta, P. K. **Promoting selectivity and sensitivity for a high temperature YSZ-based electrochemical total NO_x sensor by using a Pt-loaded zeolite Y filte.** *Sensors and Actuators B* 2007, v.125, p. 30–39
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change,** 2nd ed.; Wiley-Interscience: Malden, MA, USA, 2006.
- Siddall, M.; Stocker, T. F.; Clark, P. U. **Constrains on future sea-level from past sealevel change.** *Nat. Geosci.* 2009, v.2, p. 571-575.
- Sigrist, M.W. **Air Monitoring by Spectroscopic Techniques.** Wiley, New York, 1994.
- Sigrist, M. W.; Bohren, A.; Lerber, T. V.; Nagele, M.; Romann, A. **Environmental Applications of Laser-Based Photoacoustic Spectroscopy.** *Analytical sciences* 2001, v.17, p. 511-514

- Sigrist, M.W. **Trace Gas Monitoring with Infrared Laser-Based Detection Schemes.** Appl. Phys. B 2008, v.90, p. 289-300.
- Sigrist, M.W.; Bartlome, R.; Marinov, D.; Rey, J. M.; Vogler, D. E.; Wächter, H. **Trace gas monitoring with infrared laser-based detection schemes.** Appl. Phys. B 2008, v.90, p.289.
- Sjödin, A.; Cooper, D. A.; Andreasson, K. **Estimations of real-world N₂O emissions from road vehicles by means of measurements in a traffic tunnel.** Journal of the Air and Waste Management Association 1995, v.45 (3), p.186–190.
- Sokal, J.A. and Kralkowska, E. **The relationship between exposure duration, carboxyhemoglobin, blood glucose, pyruvate and lactate and severity of intoxication in 39 cases of acute carbon monoxide poisoning in man.** Archives Toxicology 1985, v. 57(3), p. 196-199.
- Solomon, S.; Plattner, G. K.; Knutti, R.; Friedlingstein, P. **Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions.** Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2009, v.106, p. 1704-1709.
- Steffen, W.; Sanderson, A.; Jäger, J.; Tyson, P. D.; Moore, B., III; Matson, P. A.; Richardson, K.; Oldfield, F.; Schellnhuber, H. J.; Turner, B. L., II; Wasson, R. J. **Global Change and the Earth System: A Planet under Pressure.** Springer-Verlag: Heidelberg, Germany, 2004.
- Stetter, J. R. ACS Symp.Ser.1986, v.389, p. 299. APUD Fleet, B.; Gunasingham, H. **Electrochemical Sensors for Monitoring Environmental Pollutants.** Talanta 1992, v.39 (11), p.1449-14517.
- Sthel, M. S.; Schramm, D. U.; Faria, R. T. JR.; Castro, M. P. P.; Carneiro, L. O.; Ribeiro, W. S.; Vargas, H. **Photoacoustic Spectroscopy-based analysis of gas samples in a bus station.** J. Phys. IV 2005, v.125, p. 881-883. APUD Mothe, G.; Castro, M.; Sthel, M.; Lima, G.; Brasil, L.; Campos, L.; Rocha, A.; Vargas, H. **Detection of Greenhouse Gas Precursors from Diesel Engines Using Electrochemical and Photoacoustic Sensors.** Sensors 2010, v.10, p. 9726-9741.
- Sthel, M. S.; Tavares, J. R.; Lima, G. R.; Mothé, G.; Schramm, D. U. S.; da Silva, M. G.; Castro, M. P. P. **Atmospheric pollution: Global warming and a possible use of bio-fuels wide scale.** Int. Rev. Chem. Eng. 2010, v.1, p. 564-570.
- Sukumar, P.; Vedaraman, N.; Boppana, V. B. R.; Sankarnarayanan, G.; Jeychandran, K. **Biomass Bioenergy** 2005(A), v.28, p. 87–93. APUD Koçak, M. S.; Ileri, E. and Utlu, Z. **Experimental Study of Emission Parameters of Biodiesel**

- Fuels Obtained from Canola, Hazelnut and Waste Cooking Oils.** *Energy & Fuels* 2007, v. 21 (6), p.3625.
- Sukumar, P.; Vedaraman, N.; Sankaranarayanan, G.; Boppana V. and Bharat, R. *Renewable Energy* 2005(B), v.8, p. 1269–1278. APUD Koçak, M. S.; Ileri, E.; Utlü, Z. **Experimental Study of Emission Parameters of Biodiesel Fuels Obtained from Canola, Hazelnut, and Waste Cooking Oils.** *Energy & Fuels* 2007, v.21 (6), p.3625.
- Sun, J.; Caton, J.A.; Jacobs, T.J. **Oxides of nitrogen emissions from biodiesel-fuelled diesel engines.** *Progress in Energy and Combustion Science* 2010, v.36, p. 677–695. APUD Hoekman, S. K.; Robbins, C. **Review of the effects of biodiesel on NOx emissions.** *Fuel Processing Technology* 2012, v.96, p. 237–249
- Suppes, G. J.; Bockwinkel, K.; Lucas, S.; Botts, J. B.; Mason, M. H.; Heppert, J. A. J. *Am. Oils Soc.* 2001, 78.
- Szwarc, A. **Biodiesel: Alternativa Limpa União da Indústria de cana de Açúcar.** ÚNICA 2003 <http://www.unica.com.br/opinia0/show.asp?msgCode=%7B91164BAE-47CC-4C1A-8D6B-08CC6297A404%7D>.
- Szybist, J. P.; Song, J.; Alam, M.; Boehman, A. L. **Biodiesel combustion, emissions and emission control.** *Fuel Process. Technol.* 2007, v.88, p. 679–91. APUD Karavalakis, G.; Bakeas, E.; Stournas, S. **Influence of Oxidized Biodiesel Blends on Regulated and Unregulated Emissions from a Diesel Passenger Car.** *Environ. Sci. Technol.* 2010, v.44, p.5306–5312,
- Tashtoush, G. M.; Al-Widyan, M. I.; Al-Jarrah, M. M. *Energy Conversion and Management* 2004, v.45, p. 2697. APUD Cunha, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas de matérias primas: sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja.** Dissertação apresentada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- Tavares, A. M. O. **Impacte do biodiesel nas emissões e na qualidade do ar da Região Norte.** Dissertação da Universidade de Aveiro, 2011, p.141.
- Tchepel, O. A. **Modelo de emissões para apoio à decisão na Gestão da Qualidade do Ar.** Tese de Doutoramento apresentada ao Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, 2003.
- Teodoro, C. G. **Detecção de Gases Poluentes Utilizando Técnicas Fototérmicas: Emissões Provenientes de Transporte Urbano em Campos dos Goytacazes.**

- Dissertação apresentada ao curso de em Ciências Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2008.
- Teodoro, C. G.; Scharamm, D. U.; Sthel, M. S.; Lima, G. R.; Rocha, M. V.; Tavares, J. R.; Vargas, H. **CO₂ laser photoacoustic detection of ethylene emitted by diesel engines used in urban public transports.** *Infrared Physics & Technology* 2010, v.53, p. 151-155.
- Thomas, S. **Photoacoustic Spectroscopy for process analysis.** *Anal. Bioanal. Chem.* 2006, v.384, p. 1071-1086.
- Thony, M. and Sigrist, M. W. **New developments in CO₂-laser photoacoustic monitoring of trace gases.** *Inf. Phys. Technol.* 1995, v.36, p. 585.
- Townsend, C. and Maynard, R. **Effects on health of prolonged exposure to low concentrations of carbon monoxide.** *Occup. Environ. Med.* 2002, v.59, p.708-711.
- Tran, C. D.; Grishko, V. I.; Baptista, M. S. *Appl. Spectrosc.* 1994, v.48, p.833.
- Trenberth, E. K.; Moore, B.; Karl, T. R.; Nobre, C. **Monitoring and prediction of the earth's climate: A future perspective.** *J. Clim. Spe. Sec.* 2006, v.19, p.5001-5008.
- Turrio-baldassarri, L.; Battistelli, C. L.; Conti, L.; Crebelli, R.; Berardis, B.; Iamicelli, A. L.; Gambino, M.; Iannaccone, S. **Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and biodiesel blend.** *Sci. Total Environ.* 2004, v.327, p. 147-162.
- Tyson, K. S. **Biodiesel Handling and Use Guidelines.** National Renewable Energy Laboratory. September, 2001. NREL/TP-580-30004 i September 2001.
- U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. *International Energy Statistics: Renewables*, 2011. Disponível em: 205.254.135.7/cfapps/ipdbproject, acesso em janeiro de 2012.
- USEPA. **A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions, EPA420-P-02-001.** Environmental Protection Agency, Ann Arbor, MI, U.S, 2002. APUD Hoekman, S. K.; Robbins, C. **Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions.** *Fuel Processing Technology* 2012, v.96, p. 237-249.
- US Environmental Production Agency. Carbon monoxide health and environmental impacts of CO. Available online: <http://www.epa.gov/air/urbanair/co/hlth1.html> Accessed on 29 October 2010.
- Usta, N. **An experimental study on performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with tobacco seed oil methyl ester.** *Energy Convers Manage* 2005;

- v.46, p. 2373–86. APUD Varatharajana, K.; Cheralathan, M. **Influence of fuel properties and composition on NO_x emissions from biodiesel powered diesel engines: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2012, v.16, p. 3702– 3710.
- Vargas, H. and Miranda, L. C. M. **Photoacoustic and Related Photothermal Techniques**. Physics Reports (Review Section of Physics Letters). North Holland/ Amsterdam 1988, v.161 (2) p. 43-101 APUD Toledo, R. **Técnicas Fototérmicas e de Raios-X para o Monitoramento de Sólidos e Gases em Materiais Cerâmicos**. Tese apresentada a Engenharia e Ciência dos materiais do Centro de Ciência e tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2003.
- Vargas, H. and Miranda, L. C. M. **Photothermal Techniques Applied to Thermophysical Properties measurements – Plenary**. Review of Scientific Instruments 2003, v.74 (1): 794-799 APUD Toledo, R. **Técnicas Fototérmicas e de Raios-X para o Monitoramento de Sólidos e Gases em Materiais Cerâmicos**. Tese apresentada a Engenharia e Ciência dos materiais do Centro de Ciência e tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2003.
- Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J. Energy & Fuels 2006, v.20, p. 394. APUD Cunha, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas de matérias primas: sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. Dissertação apresentada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- Vieira, L. M. **Avaliação da qualidade do ar em um porto através de parâmetros físico-químicos e toxicológicos**. Dissertação da Universidade do Vale do Itajaí, 2007.
- Wang, J. **Analytical Electrochemistry**. Wiley-VCH, New York, 2000. APUD Wang, J. **Portable electrochemical systems**. Trends in analytical chemistry 2002, v.21(4), p. 226-232.
- Wang, J. **Portable electrochemical systems**. Trends in analytical chemistry 2002, v.21 (4), p. 226-232.
- Wang, W.C.; Yung, Y.L.; Lacis, A.A.; Mo, T.; Hansen, J. E. **Greenhouse effects due to man-made perturbations of trace gases**. Science 1976, v.194 (4266), p. 685– 690.
- Weidmann, D.; Kosterev, A. A.; Roller, C.; Curtel, R. F.; Fraser, M. P.; Tittel, F. K. **Monitoring of ethylene by a pulsed quantum cascade laser**. Appl. Opt. 2004, v. 43, p. 151-155

- Wilkinson, J. and Herrera, S. **Biofuels in Brazil: debates and impacts**. The Journal of Peasant Studies 2010, v. 37(4), p. 749–768.
- Wolf, G.T. and Korsog, P.E. **Ozone control strategies based on the ratio of volatile organic compound to nitrogen oxides**. Journal of the Air and Waste Management Association 1992, v. 42, p.1173-1177.
- Xie, Z.; Du, Y.; Zeng, Y.; Li, Y.; Yan, M.; Jiao, S. **Effects of precipitation variation on severe acid rain in southern China**. J. Geograp. Sci. 2009, v. 30, p. 489-501.
- Yang, J. C. and Dutta, P. K. **High temperature amperometric total NO_x sensors with platinum-loaded zeolite Y electrodes**. Sensors and Actuators B 2007(A), v.123, p. 929–936
- Yang, J. C. and Dutta, P. K. **Promoting selectivity and sensitivity for a high temperature YSZ-based electrochemical total NO_x sensor by using a Pt-loaded zeolite Y filte**. Sensors and Actuators B 2007(B), v.125, p. 30–39.
- Yu, W.; Hidajat, K.; Ray, A. K. **Determination of adsorption and kinetic parameters for methyl acetate esterification and hydrolysis reaction catalyzed by Amberlyst**. Applied Catalysis A: General 2004, v.260, p. 191–205. APUD Figueiredo, M. da S. **Estudo das Propriedades Ópticas e Termo Termo-Ópticas do Biodiesel e suas Misturas**. Dissertação apresentada a Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande/MS, 2009.
- Yuan, W and Hansen, A. **Computational investigation of the effect of biodiesel fuel properties on diesel engine NO_x emissions**. Int J Agric Biol Eng 2009, v.2(2) p. 41–8. APUD Varatharajana, K.; Cheralathan, M. **Influence of fuel properties and composition on NO_x emissions from biodiesel powered diesel engines: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2012, v.16, p. 3702– 3710.

ANEXOS

Anexo A - Lei 11097



Senado Federal

Subsecretaria de Informações

LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005

Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências.

O PRESIDENTE DA REPÚBLICA Faço saber que o Congresso Nacional decreta e eu sanciono a seguinte Lei:

Art. 1º O art. 1º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar acrescido do inciso XII, com a seguinte redação:

"Art. 1º

.....

XII - incrementar, em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional." (NR)

Art. 2º Fica introduzido o biodiesel na matriz energética brasileira, sendo fixado em 5% (cinco por cento), em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional.

§ 1º O prazo para aplicação do disposto no caput deste artigo é de 8 (oito) anos após a publicação desta Lei, sendo de 3 (três) anos o período, após essa publicação, para se utilizar um percentual mínimo obrigatório intermediário de 2% (dois por cento), em volume.

§ 2º Os prazos para atendimento do percentual mínimo obrigatório de que trata este artigo podem ser reduzidos em razão de resolução do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE, observados os seguintes critérios:

I - a disponibilidade de oferta de matéria-prima e a capacidade industrial para produção de biodiesel;

II - a participação da agricultura familiar na oferta de matérias-primas;

III - a redução das desigualdades regionais;

IV - o desempenho dos motores com a utilização do combustível;

V - as políticas industriais e de inovação tecnológica.

§ 3º Caberá à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP definir os limites de variação admissíveis para efeito de medição e aferição dos percentuais de que trata este artigo.

Art. 3º O inciso IV do art. 2º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 2º

.....

IV - estabelecer diretrizes para programas específicos, como os de uso do gás natural, do carvão, da energia termonuclear, dos biocombustíveis, da energia solar, da energia eólica e da energia proveniente de outras fontes alternativas;

....." (NR)

Art. 4º O art. 6º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar acrescido dos incisos XXIV e XXV, com a seguinte redação:

"Art. 6º

.....

XXIV - Biocombustível: combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil;

XXV - Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil." (NR)

Art. 5º O Capítulo IV e o caput do art. 7º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passam a vigorar com a seguinte redação:

"CAPÍTULO IV

DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

Art. 7º Fica instituída a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, entidade integrante da Administração Federal Indireta, submetida ao regime autárquico especial, como órgão regulador da indústria do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis, vinculada ao Ministério de Minas e Energia.

....." (NR)

Art. 6º O art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 8º A ANP terá como finalidade promover a regulação, a contratação e a fiscalização das atividades econômicas integrantes da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis, cabendo-lhe:

I - implementar, em sua esfera de atribuições, a política nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis, contida na política energética nacional, nos termos do Capítulo I desta Lei, com ênfase na garantia do suprimento de derivados de petróleo, gás natural e seus derivados, e de biocombustíveis, em todo o território nacional, e na proteção dos interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta dos produtos;.....

VII - fiscalizar diretamente, ou mediante convênios com órgãos dos Estados e do Distrito Federal, as atividades integrantes da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis, bem como aplicar as sanções administrativas e pecuniárias previstas em lei, regulamento ou contrato;

.....

IX - fazer cumprir as boas práticas de conservação e uso racional do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis e de preservação do meio ambiente;

.....

XI - organizar e manter o acervo das informações e dados técnicos relativos às atividades reguladas da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis;

.....

XVI - regular e autorizar as atividades relacionadas à produção, importação, exportação, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda e comercialização de biodiesel, fiscalizando-as diretamente ou mediante convênios com outros órgãos da União, Estados, Distrito Federal ou Municípios;

XVII - exigir dos agentes regulados o envio de informações relativas às operações de produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento,

transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, destinação e comercialização de produtos sujeitos à sua regulação;

XVIII - especificar a qualidade dos derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e dos biocombustíveis." (NR)

Art. 7º A alínea d do inciso I e a alínea f do inciso II do art. 49 da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passam a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 49.

I -

.....

d) 25% (vinte e cinco por cento) ao Ministério da Ciência e Tecnologia, para financiar programas de amparo à pesquisa científica e ao desenvolvimento tecnológico aplicados à indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis;

II -

.....

f) 25% (vinte e cinco por cento) ao Ministério da Ciência e Tecnologia, para financiar programas de amparo à pesquisa científica e ao desenvolvimento tecnológico aplicados à indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis.

....." (NR)

Art. 8º O § 1º do art. 1º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 1º

§ 1º O abastecimento nacional de combustíveis é considerado de utilidade pública e abrange as seguintes atividades:

I - produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, comercialização, avaliação de conformidade e certificação do petróleo, gás natural e seus derivados;

II - produção, importação, exportação, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, comercialização, avaliação de conformidade e certificação do biodiesel;

III - comercialização, distribuição, revenda e controle de qualidade de álcool etílico combustível.

..... (NR)

Art. 9º Os incisos II, VI, VII, XI e XVIII do art. 3º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passam a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 3º

.....

II - importar, exportar ou comercializar petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis em quantidade ou especificação diversa da autorizada, bem como dar ao produto destinação não permitida ou diversa da autorizada, na forma prevista na legislação aplicável:

Multa - de R\$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R\$ 5.000.000,00 (cinco milhões de reais);

.....

VI - não apresentar, na forma e no prazo estabelecidos na legislação aplicável ou, na sua ausência, no prazo de 48 (quarenta e oito) horas, os documentos comprobatórios de produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, destinação e comercialização de petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis:

Multa - de R\$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R\$ 1.000.000,00 (um milhão de reais);

VII - prestar declarações ou informações inverídicas, falsificar, adulterar, inutilizar, simular ou alterar registros e escrituração de livros e outros documentos exigidos na legislação aplicável, para o fim de receber indevidamente valores a título de benefício fiscal ou tributário, subsídio, ressarcimento de frete, despesas de transferência, estocagem e comercialização:

Multa - de R\$ 500.000,00 (quinhentos mil reais) a R\$ 5.000.000,00 (cinco milhões de reais);

.....

XI - importar, exportar e comercializar petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis fora de especificações técnicas, com vícios de qualidade ou quantidade, inclusive aqueles decorrentes da disparidade com as indicações constantes do recipiente, da embalagem ou rotulagem, que os tornem impróprios ou inadequados ao consumo a que se destinam ou lhes diminuam o valor:

Multa - de R\$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R\$ 5.000.000,00 (cinco milhões de reais);

.....

XVIII - não dispor de equipamentos necessários à verificação da qualidade, quantidade estocada e comercializada dos produtos derivados de petróleo, do gás natural e seus derivados, e dos biocombustíveis:

Multa - de R\$ 5.000,00 (cinco mil reais) a R\$ 50.000,00 (cinquenta mil reais)." (NR)

Art. 10. O art. 3º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar acrescido do seguinte inciso XIX:

"Art. 3º

.....

XIX - não enviar, na forma e no prazo estabelecidos na legislação aplicável, as informações mensais sobre suas atividades:

Multa - de R\$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R\$ 1.000.000,00 (um milhão de reais)." (NR)

Art. 11. O art. 5º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 5º Sem prejuízo da aplicação de outras sanções administrativas, a fiscalização poderá, como medida cautelar:

I - interditar, total ou parcialmente, as instalações e equipamentos utilizados se ocorrer exercício de atividade relativa à indústria do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis sem a autorização exigida na legislação aplicável;

II - interditar, total ou parcialmente, as instalações e equipamentos utilizados diretamente no exercício da atividade se o titular, depois de outorgada a autorização, concessão ou registro, por qualquer razão deixar de atender a alguma das condições requeridas para a outorga, pelo tempo em que perdurarem os motivos que deram ensejo à interdição;

III - interditar, total ou parcialmente, nos casos previstos nos incisos II, VI, VII, VIII, IX, XI e XIII do art. 3º desta Lei, as instalações e equipamentos utilizados diretamente no exercício da atividade outorgada;

IV - apreender bens e produtos, nos casos previstos nos incisos I, II, VI, VII, VIII, IX, XI e XIII do art. 3º desta Lei.

....." (NR)

Art. 12. O art. 11 da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar acrescido do seguinte inciso V:

"Art. 11. A penalidade de perdimento de produtos apreendidos na forma do art. 5º, inciso IV, desta Lei, será aplicada quando:

.....

V - o produto apreendido não tiver comprovação de origem por meio de nota fiscal.

....." (NR)

Art. 13. O caput do art. 18 da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 18. Os fornecedores e transportadores de petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis respondem solidariamente pelos vícios de qualidade ou quantidade, inclusive aqueles decorrentes da disparidade com as indicações constantes do recipiente, da embalagem ou rotulagem, que os tornem impróprios ou inadequados ao consumo a que se destinam ou lhes diminuam o valor.

....." (NR)

Art. 14. O art. 19 da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 19. Para os efeitos do disposto nesta Lei, poderá ser exigida a documentação comprobatória de produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, destinação e comercialização dos produtos sujeitos à regulação pela ANP."
(NR)

Art. 15. O art. 4º da Lei nº 10.636, de 30 de dezembro de 2002, passa a vigorar acrescido do seguinte inciso VII:

"Art. 4º

.....

VII - o fomento a projetos voltados à produção de biocombustíveis, com foco na redução dos poluentes relacionados com a indústria de petróleo, gás natural e seus derivados.

....." (NR)

Art. 16. (VETADO)

Art. 17. (VETADO)

Art. 18. Esta Lei entra em vigor na data de sua publicação.

Brasília, 13 de janeiro de 2005; 184º da Independência e 117º da República.

LUIZ INÁCIO LULA DA SILVA

Luiz Paulo Teles Ferreira Barreto

DilmaVanaRousseff

Anexo B - Configurações experimental para otimização da montagem experimental

Na configuração de Lente Térmica alguns parâmetros são determinados tais como os parâmetros m e V , essenciais para a otimização da montagem. Estes parâmetros são fundamentais na equação 4. Uma vez otimizada a montagem de LT, será possível então, obter de uma forma precisa às propriedades térmicas.

Por isso é de fundamental importância conhecer o raio do feixe de excitação (w_e) e o raio do feixe de prova (w_p) na posição em que a amostra se encontra. Isto é conseguido por meio de uma varredura da intensidade do laser utilizando um fotodiodo como medidor de potência. Uma íris (em torno de $25\mu\text{m}$) centrada e acoplada no detector sobre um trilho óptico com suporte do tipo “xyz” que ao deslocar o detector determina-se a dependência em Z da intensidade axial para os feixes de excitação e de prova separadamente, sendo a posição onde a intensidade é máxima considerada a cintura (foco) do feixe. Permitindo desta forma, detectar a potência no centro do feixe do laser e captar a variação da intensidade em função da distância.

O raio do feixe na posição Z é dado por:

$$w^2 = w_0^2 \left(1 + \frac{Z^2}{Z_c^2} \right) \quad \text{Equação B1}$$

sendo P a potência do feixe, Z a posição do detector utilizado para a realização da medida, w_0 é o raio do feixe no ponto de máxima intensidade, isto é, no foco e Z_c o parâmetro confocal do feixe.

Substituindo Z por $(Z-Z_0)$, na equação B1, obtemos:

$$w(Z - Z_c)^2 = w_0^2 \left[1 + \left(\frac{Z - Z_0}{Z_c} \right)^2 \right] \quad \text{Equação B2}$$

sendo o parâmetro Z_0 a posição do foco do feixe. A figura C1 apresenta a variação da intensidade em função da distância.

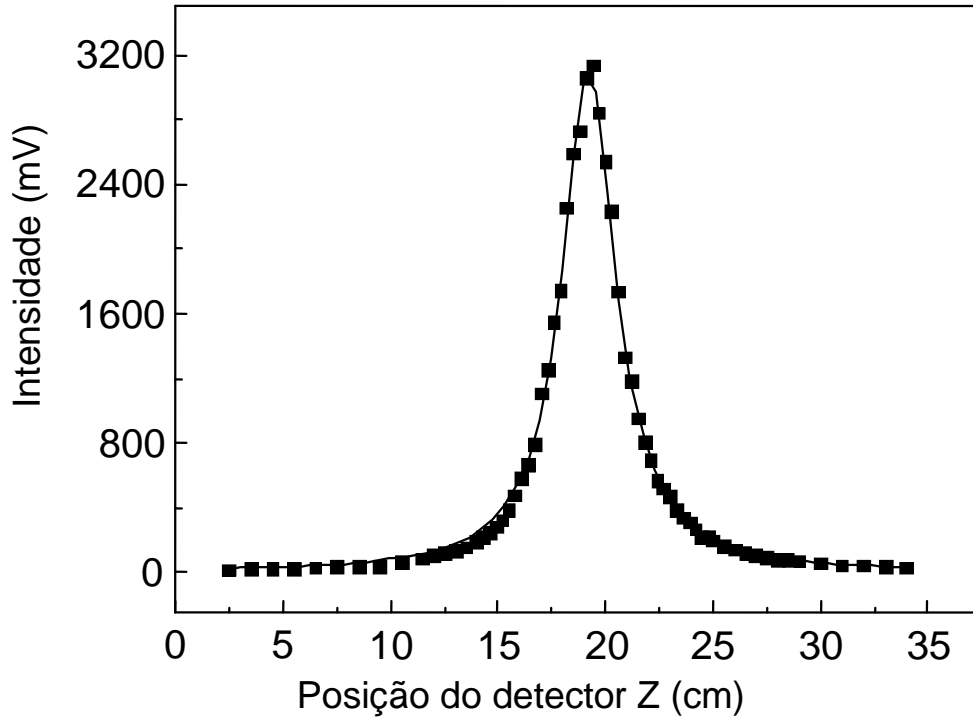


Figura C1 - Variação da intensidade em função da distância para o laser de Ar⁺

Ajustando os dados experimentais com a equação B2 o parâmetro confocal (Z_c) e a posição do foco (Z_0) dos feixes lasers utilizados no experimento foram determinados.

Uma vez encontrado Z_c , foi possível obter o valor do raio dos feixes (w_0) e os parâmetros V e m utilizando as equações (B3) e (B4). Este procedimento foi realizado para todos os comprimentos de onda utilizados nesta tese.

$$Z_c = \frac{\pi w_{0p}^2}{\lambda_p} \quad \text{Equação B3}$$

$$m = (\omega_p / \omega_e)^2 \quad \text{Equação B4}$$

Para as medidas de LT utilizamos a configuração experimental de modo descasado apresentado na figura C2. Como feixe de excitação utilizamos um laser de Argônio (Ar⁺) (Spectra – Physics, Stabilite 2017), com nove comprimentos de onda distintos, que é levado até a amostra depois de passar por duas lentes colimadoras com comprimento focal de 10cm e 12,5cm (entre as quais está localizado um obturador), por

dois espelhos (entre os quais está localizado um polarizador) e por uma lente de foco 17,5cm, sendo então, focalizado na cubeta de quartzo (porta amostra) de espessura de 2mm, presa por um suporte fixo. O laser de prova Hélio-Neônio (He-Ne), atinge um espelho e é focalizado na amostra por uma lente de distância focal de 20cm. O alinhamento é feito de maneira que o laser de prova cruze a cintura do feixe do laser de excitação, posição em que se encontra a amostra, com um ângulo de aproximadamente $1,5^\circ$. Ao passar pela amostra o feixe de prova percorre um longo caminho garantindo que apenas o centro do feixe do laser seja detectado.

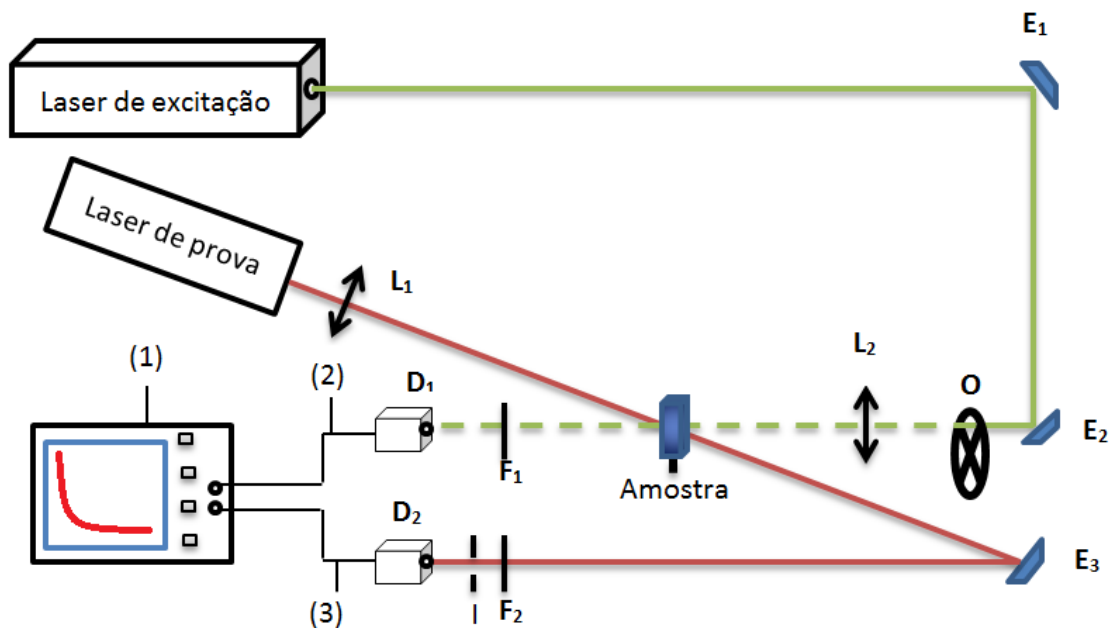


Figura C2 - Aparato experimental da técnica de LT: (1) osciloscópio digital; (2) trigger; (3) sinal; (D) detector; (E) espelho; (F) filtro; (I) íris; (L) Lente.

O sistema de aquisição é constituído por um osciloscópio digital (Tektronix modelo TDS 1002) que envia o sinal para o computador de onde obtemos após um ajuste teórico a difusividade (D) do material e a variação de fase (θ).

Anexo C - NR15 atualizada em 2011

NR 15 - ATIVIDADES E OPERAÇÕES INSALUBRES

ANEXO N.º 11

AGENTES QUÍMICOS CUJA INSALUBRIDADE É CARACTERIZADA POR LIMITE DE TOLERÂNCIA E INSPEÇÃO NO LOCAL DE TRABALHO

1. Nas atividades ou operações nas quais os trabalhadores ficam expostos a agentes químicos, a caracterização de insalubridade ocorrerá quando forem ultrapassados os limites de tolerância constantes do Quadro n.º 1 deste Anexo.
2. Todos os valores fixados no Quadro n.º 1 - Tabela de Limites de Tolerância são válidos para absorção apenas por via respiratória.
3. Todos os valores fixados no Quadro n.º 1 como "Asfixiantes Simples" determinam que nos ambientes de trabalho, em presença destas substâncias, a concentração mínima de oxigênio deverá ser 18 (dezoito) por cento em volume. As situações nas quais a concentração de oxigênio estiver abaixo deste valor serão consideradas de risco grave e iminente.
4. Na coluna "VALOR TETO" estão assinalados os agentes químicos cujos limites de tolerância não podem ser ultrapassados em momento algum da jornada de trabalho.
5. Na coluna "ABSORÇÃO TAMBÉM PELA PELE" estão assinalados os agentes químicos que podem ser absorvidos, por via cutânea, e portanto exigindo na sua manipulação o uso de luvas adequadas, além do EPI necessário à proteção de outras partes do corpo.
6. A avaliação das concentrações dos agentes químicos através de métodos de amostragem instantânea, de leitura direta ou não, deverá ser feita pelo menos em 10 (dez) amostragens, para cada ponto - ao nível respiratório do trabalhador. Entre cada uma das amostragens deverá haver um intervalo de, no mínimo, 20 (vinte) minutos.
7. Cada uma das concentrações obtidas nas referidas amostragens não deverá ultrapassar os valores obtidos na equação que segue, sob pena de ser considerada situação de risco grave e iminente.

Valor máximo = L.T. x F.D.

Onde:

L.T. = limite de tolerância para o agente químico, segundo o Quadro n.º 1.

F.D. = fator de desvio, segundo definido no Quadro n.º 2.

QUADRO N.º 2			
L.T.			F.D.
(pp.	ou	mg/m ³)	
0	a	1	3
1	a	10	2
10	a	100	1,5
100	a	1000	1,25
acima	de	1000	1,1

8. O limite de tolerância será considerado excedido quando a média aritmética das concentrações ultrapassar os valores fixados no Quadro n.º 1.
9. Para os agentes químicos que tenham "VALOR TETO" assinalado no Quadro n.º 1 (Tabela de Limites de Tolerância) considerar-se-a excedido o limite de tolerância, quando qualquer uma das concentrações obtidas nas amostragens ultrapassar os valores fixados no mesmo quadro.
10. Os limites de tolerância fixados no Quadro n.º 1 são válidos para jornadas de trabalho de até 48 (quarenta e oito) horas por semana, inclusive.
- 10.1 Para jornadas de trabalho que excedam as 48 (quarenta e oito) horas semanais dever-se-a cumprir o disposto no art. 60 da CLT.

QUADRO N.º 1

TABELA DE LIMITES DE TOLERÂNCIA

AGENTES QUÍMICOS	Valor teto	Absorção também p/pele	Até 48 horas/semana		Grau de insalubridade a ser considerado no caso de sua caracterização
			ppm*	mg/m3**	
Acetaldeído			78	140	máximo
Acetato de cellosolve		+	78	420	médio
Acetato de éster monoetílico de etileno glicol (vide acetato de cellosolve)			-	-	-
Acetato de etila			310	1090	mínimo
Acetato de 2-etóxi etila (vide acetato de cellosolve)			-	-	-
Acetileno			Asfixiante	simples	-
Acetona			780	1870	mínimo
Acetonitrila			30	55	máximo
Ácido acético			8	20	médio
Ácido cianídrico		+	8	9	máximo
Ácido clorídrico	+		4	5,5	máximo
Ácido crômico (névoa)			-	0,04	máximo
Ácido etanoico (vide ácido acético)			-	-	-
Ácido fluorídrico			2,5	1,5	máximo
Ácido fórmico			4	7	médio
Ácido metanoico (vide ácido fórmico)			-	-	-
Acrilato de metila		+	8	27	máximo
Acrilonitrila		+	16	35	máximo
Alcool isoamílico			78	280	mínimo
Alcool n-butílico	+	+	40	115	máximo
Alcool isobutílico			40	115	médio
Alcool sec-butílico (2-butanol)			115	350	médio
Alcool terc-butílico			78	235	médio
Alcool etílico			780	1480	mínimo
Alcool furfúrtico		+	4	15,5	médio
Alcool metil amílico (vide metil isobutil carbinol)			-	-	-
Alcool metílico		+	156	200	máximo
Alcool n-propílico		+	156	390	médio
Alcool isopropílico		+	310	765	médio
Aldeído acético (vide acetaldeído)			-	-	-
Aldeído fórmico (vide formaldeído)			-	-	-
Amônia			20	14	médio
Anidrido sulfuroso (vide dióxido de enxofre)			-	-	-
Anilina		+	4	15	máximo
Argônio			Asfixiante	simples	-
Arsina (arsenamina)			0,04	0,16	máximo
Benzeno	<i>(Excluído pela Portaria n.º 03, de 10 de março de 1994)</i>				
Brometo de etila			156	695	máximo
Brometo de metila		+	12	47	máximo
Bromo			0,08	0,6	máximo
Bromoetano (vide brometo de etila)			-	-	-
Bromofórmio		+	0,4	4	médio
Bromometano (vide brometo de metila)			-	-	-
1,3 Butadieno			780	1720	médio
n-Butano			470	1090	médio
n-Butano (vide álcool n-butílico)			-	-	-
sec-Butanol (vide álcool sec-butílico)			-	-	-
Butanona (vide metil etil cetona)			-	-	-
1-Butanotiol (vide butil mercaptana)			-	-	-
n-Butilamina	+	+	4	12	máximo
Butil cellosolve		+	39	190	médio
n-Butil mercaptana			0,4	1,2	médio

2-Butoxi etanol (vide butil cellosolve)			-	-	-
Cellosolve (vide 2-etóxi etanol)			-	-	-
Chumbo			-	0,1	máximo
Cianeto de metila (vide acetonitrila)			-	-	-
Cianeto de vinila (vide acrilonitrila)			-	-	-
Cianogénio			8	16	máximo
Ciclohexano			235	820	medio
Ciclohexanol			40	160	máximo
Ciclohexilamina		+	8	32	máximo
Cloreto de carbonila (vide fosgênio)			-	-	-
Cloreto de etila			780	2030	medio
Cloreto de fenila (vide cloro benzeno)			-	-	-
Cloreto de metila			78	165	máximo
Cloreto de metileno			156	560	máximo
Cloreto de vinila		+	156	398	máximo
Cloreto de vinilideno			8	31	máximo
Cloro			0,8	2,3	máximo
Clorobenzeno			59	275	medio
Clorobromometano			156	820	máximo
Cloroetano (vide cloreto de etila)			-	-	-
Cloroetilico (vide cloreto de vinila)			-	-	-
Clorodifluometano (freon 22)			780	2730	mínimo
Cloroformio			20	94	máximo
1-Cloro 1-nitropropano			16	78	máximo
Cloropreno		+	20	70	máximo
Cumeno		+	39	190	máximo
Decaborano		+	0,04	0,25	máximo
Demeton		+	0,008	0,08	máximo
Diamina (vide hidrazina)			-	-	-
Diborano			0,08	0,08	máximo
1,2-Dibromoetano		+	16	110	medio
o-Diclorobenzeno			39	235	máximo
Diclorodifluormetano (freon 12)		+	780	3860	mínimo
1,1 Dicloroetano			156	640	medio
1,2 Dicloroetano			39	156	máximo
1,1 Dicloroetileno (vide cloreto de vinilideno)			-	-	-
1,2 Dicloroetileno			155	615	medio
Diclorometano (vide cloreto de metileno)			-	-	-
1,1 Dicloro-1-nitroetano		+	8	47	máximo
1,2 Dicloropropano			59	275	máximo
Diclorotetrafluoreto (freon 114)			780	5460	mínimo
Dieta amina			20	59	medio
Dieta eter (vide eter etílico)			-	-	-
2,4 Diisocianato de tolueno (TDI)		+	0,016	0,11	máximo
Diisopropilamina		+	4	16	máximo
Dimetilacetamida		+	8	28	máximo
Dimetilamina			8	14	medio
Dimetilformamida			8	24	medio
1,1 Dimetil hidrazina		+	0,4	0,8	máximo
Dióxido de carbono			3900	7020	mínimo
Dióxido de cloro			0,08	0,25	máximo
Dióxido de enxofre			4	10	máximo
Dióxido de nitrogênio		+	4	7	máximo
Dissulfeto de carbono		+	16	47	máximo
Estubina			0,08	0,4	máximo
Estireno			78	328	medio
Etanol (vide acetaldeido)					
Etano			Asfixiante	simplex	
Etanol (vide etílico)					

Etanotiol (vide etil mercaptana)						
Éter decloroetilico		+	4	24	máximo	
Éter etílico			310	940	medio	
Éter monobutílico do etileno glicol (vide butil cellosolve)			-	-	-	
Éter monoetilico do etileno glicol (vide cellosolve)			-	-	-	
Éter monometílico do etileno glicol (vide metil cellosolve)			-	-	-	
Etilamina			8	14	máximo	
Etilbenzeno			78	340	medio	
Etileno			Asfixiante	simples	-	
Etilenoimina		+	0,4	0,8	máximo	
Etil mercaptana			0,4	0,8	medio	
n-Etil morfina		+	16	74	medio	
2-Etoxi etanol		+	78	290	medio	
Fenol		+	4	15	máximo	
Fluortriclorometano (freon 11)			780	4370	medio	
Formaldeído (formol)		+	1,6	2,3	máximo	
Fosfina (fosfamina)			0,23	0,3	máximo	
Fosgênio			0,08	0,3	máximo	
Freon 11 (vide fluorotriclorometano)			-	-	-	
Freon 12 (vide diclorodifluormetano)			-	-	-	
Freon 22 (vide clorodifluormetano)			-	-	-	
Freon 113 (vide 1,1,2, triclora-1,2,2-trifluoretano)			-	-	-	
Freon 114 (vide declorotetrafluoretano)			-	-	-	
Gas amoníaco (vide amônia)			-	-	-	
Gas carbônico (vide dióxido de carbono)			-	-	-	
Gas cianídrico (vide ácido cianídrico)			-	-	-	
Gas clorídrico (vide ácido clorídrico)			-	-	-	
Gas sulfídrico			8	12	máximo	
Hélio			Asfixiante	simples	-	
Hidrazina		+	0,08	0,08	máximo	
Hidreto de antimônio (vide estibina)			-	-	-	
Hidrogênio			Asfixiante	simples	-	
Isobutanol (vide alcool isobutílico)			-	-	-	
Isopropilamina			4	9,5	medio	
Isopropil benzeno (vide cumeno)			-	-	-	
Mercurio (todas as formas exceto orgánicas)			-	0,04	máximo	
Metacrilato de metila			78	320	mínimo	
Metano			Asfixiante	simples	-	
Metanol (vide alcool metílico)			-	-	-	
Metilamina			8	9,5	máximo	
Metil cellosolve		+	20	60	máximo	
Metil ciclohexanol			39	180	medio	
Metilcloroformio			275	1480	medio	
Metil demeton		+	-	0,4	máximo	
metil etil cetona			155	460	medio	
Metil isobutilcarbinol		+	20	78	máximo	
Metil mercaptana (metanotiol)			0,04	0,8	medio	
2-Metoxi etanol (vide metil cellosolve)			-	-	-	
Monometil hidrazina		+	+	0,16	0,27	máximo
Monóxido de carbono			39	43	máximo	
Negro de fumo ⁽¹⁾			-	3,5	máximo	
Néócio			Asfixiante	simples	-	
Níquel carbonila (níquel tetracarbonila)			0,04	0,28	máximo	
Nitrato de n-propila			20	85	máximo	
Nitroetano			78	245	medio	
Nitrometano			78	195	máximo	

1 - Nitropropano			20	70	médio
2 - Nitropropano			20	70	médio
Oxido de etileno			39	70	máximo

(1) *(Incluído pela Portaria DNSST n.º 09, de 09 de outubro de 1992)*

Oxido nítrico (NO)			20	23	máximo
Oxido nítrico (N ₂ O)			Asfixiante	simples	-
Ozono			0,08	0,16	máximo
Pentaborano			0,004	0,008	máximo
n-Pentano		+	470	1400	mínimo
Percloroetileno			78	525	médio
Piridina			4	12	médio
n-propano			Asfixiante	simples	-
n-Propanol (vide álcool n-propílico)			-	-	-
iso-Propanol (vide álcool isopropílico)			-	-	-
Propanona (vide acetona)			-	-	-
Propileno			Asfixiante	simples	-
Propileno imina		+	1,6	4	máximo
Sulfato de dimetila	+	+	0,08	0,4	máximo
Sulfato de hidrogénio (vide gás sulfídrico)			-	-	-
Systox (vide demeton)			-	-	-
1,1,2,2-Tetrabromocetano			0,8	11	médio
Tetracloreto de carbono		+	8	50	máximo
Tetracloroetano		+	4	27	máximo
Tetracloroetileno (vide percloroetileno)			-	-	-
Tetrahidrofurano			156	460	máximo
Tolueno (toluol)		+	78	290	médio
Tolueno-2,4-diisocianato (TDI) (vide 2,4 diisocianato de tolueno)			-	-	-
Tribromometano (vide bromoformio)			-	-	-
Tricloreto de vinila (vide 1,1,2 tricloroetano)			-	-	-
1,1,1 Tricloroetano (vide metil cloroformio)			-	-	-
1,1,2 Tricloroetano		+	8	35	médio
Tricloroetileno			78	420	máximo
Triclorometano (vide cloroformio)			-	-	-
1,2,3 Tricloropropano			40	235	máximo
1,1,2 Tricloro-1,2,2 trifluoretano (freon 113)			780	5930	médio
Trietilamina			20	78	máximo
Trifluoromonobromometano			780	4760	médio
Vinibenzeno (vide estireno)			-	-	-
Xileno (xilol)		+	78	340	médio

* ppm - partes de vapor ou gás por milhão de partes de ar contaminado.

** mg/m³ - miligramas por metro cúbico de ar.