

ESTUDO DE EMISSÕES DE GASES ESTUFA ORIUNDOS DA QUEIMA EM  
MOTORES DIESEL E DA QUEIMA DE BIOMASSA PARA PRODUÇÃO DO  
ETANOL

**GEÓRGIA AMARAL MOTHÉ**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF  
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
DEZEMBRO - 2015

ESTUDO DE EMISSÕES DE GASES ESTUFA ORIUNDOS DA QUEIMA EM  
MOTORES DIESEL E DA QUEIMA DE BIOMASSA PARA PRODUÇÃO DO  
ETANOL

**GEÓRGIA AMARAL MOTHÉ**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como exigência para obtenção do título de Doutora em Ciências Naturais, na área de Química e Física do Meio Ambiente.

**Prof. Dr. Marcelo Silva Stel**

Orientador

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Priscila Pessanha de Castro**

Co-orientadora

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

DEZEMBRO - 2015

ESTUDO DE EMISSÕES DE GASES ESTUFA ORIUNDOS DA QUEIMA EM  
MOTORES DIESEL E DA QUEIMA DE BIOMASSA PARA PRODUÇÃO DO  
ETANOL

**GEÓRGIA AMARAL MOTHÉ**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como exigência para obtenção do título de Doutora em Ciências Naturais, na área de Química e Física do Meio Ambiente.

Aprovada em 10 de dezembro de 2015.

Composição da Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Carlos Frederico de M. Veiga - UFRRJ

---

Prof. Dr. Helion Vargas - LCFIS/CCT/UENF

---

Prof. Dr. Delson U. da Silva Schramm - LCFIS/CCT/UENF

---

Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel - Orientador - LCFIS/CCT/UENF

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Priscila P. de Castro - Coorientadora - LCFIS/CCT/UENF

**UENF**

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Samuel e Cristina, com todo meu  
amor..

## **Agradecimentos**

Primeiramente, agradeço a Deus por estar junto de mim em todos os momentos, pelo dom da vida, pelo amor incondicional e pela família maravilhosa que me deu de presente.

Ao meu pai, Samuel, e à minha mãe, Cristina, pela compreensão nos momentos de ausência e por me incentivarem a ir além. Aos meus irmãos, Samuel Filho, Guido e Jean, por serem meus fiéis amigos e cuidarem de mim. Às minhas cunhadas, Laína, Thaís e Rebecca, pelos momentos de gostosuras na cozinha. Aos meus sobrinhos, Pedro e Bernardo, pelos melhores abraços do mundo! A toda a minha família, que sempre esteve presente em cada conquista. Amo vocês.

A todos os amigos do LCFIS, em especial à Fernanda, Aline, Juliana e Guilherme. À Dona Celí, pelo carinho. Ao técnico Luiz Antônio pela competência e paciência de sempre. À Israel pelo incansável apoio técnico, pela amizade, mas, principalmente, por acreditar em mim e não de deixar desistir. À todos os professores do LCFIS, em especial à professora Maria Priscila, pela co-orientação e ajuda em todos os momentos. E a todos os funcionários da UENF.

Manifesto aqui minha mais sincera gratidão e admiração ao meu orientador, professor Marcelo Sthel. Muito obrigada pela compreensão e palavras de incentivo.

Às agências de fomento, responsáveis pelo suporte financeiro em toda pesquisa. CAPES, FAPERJ e CNPq.

## Sumário

Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabela.....	vii
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
CAPÍTULO 1. Apresentação.....	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Objetivos.....	5
CAPÍTULO 2. Fundamentação Teórica.....	6
2.1. Transporte no Brasil.....	6
2.1.1. O Óleo Diesel.....	8
2.1.2. O Processo de Combustão do Óleo Diesel.....	11
2.1.3. Tipos Emissões Veiculares.....	12
2.1.4. Cadeia Produtiva do Etanol.....	12
2.2. Poluição Atmosférica.....	14
2.2.1. Gases Poluentes.....	16
2.2.2. Material Particulado.....	19
2.3. Poluição e Saúde.....	21
CAPÍTULO 3. Técnicas Experimentais.....	23
3.1 Espectroscopia Fotoacústica.....	23
3.1.1 Modelo Matemático do Sinal Fotoacústico: Amostras monocomponente.....	25
3.1.2 Modelo Matemático do Sinal Fotoacústico: Amostras Multicomponentes.....	26
3.1.3 Elementos da Espectroscopia Fotoacústica.....	28
3.2 Sensores eletroquímicos.....	34
3.2.1 TEMPEST100®.....	35

3.2.2	OPTIMA7®.....	36
3.3	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X.....	37
CAPÍTULO 4. Metodologia.....		40
4.1	Coleta da Amostras Gasosas. ....	40
4.1.1	Coleta das Amostras de Ônibus e Caminhões. ....	41
4.1.2	Coleta das Amostras do motor de bancada. ....	42
4.1.3	Coleta das Amostras da Palha e Bagaço da Cana-de-açúcar. ....	44
4.2	Espectrômetro fotoacústico acoplado ao Laser de Cascata Quântica.....	46
4.2.1.	Calibração do espectrômetro fotoacústico acoplado a um laser de cascata quântica para detecção de óxido nitroso.....	49
CAPÍTULO 5. Estudos de emissões gases e particulado no transporte rodoviário Brasileiro.....		56
5.1.	Resultados e Discussão.....	56
CAPÍTULO 6. Estudo de emissões gases provenientes do uso do diesel tipo S 2000, S10 e S10 podium. ....		65
6.1	Resultados e Discussão.....	65
CAPÍTULO 7. Estudo de emissões de gases provenientes da queima da palha e do bagaço (cogeração de energia) da cana-de-açúcar. ....		72
7.1	Resultados e Discussão para a Palha .....	72
7.2	Resultados e Discussão para o Bagaço .....	79
CAPÍTULO 8. Considerações Finais.....		87
CAPÍTULO 9. Trabalhos Científicos Produzidos Durante a Tese .....		89
9.1.	Artigos Científicos Publicados.....	89
9.2.	Artigos Científicos Submetidos. ....	90
9.3.	Artigos Científicos em Submissão.....	90
9.4.	Capítulo de Livro Publicado .....	91
9.5.	Trabalhos Científicos em Conferencias Internacionais .....	91
CAPÍTULO 10. Referências Bibliográficas.....		93

## Lista de Figuras

Figura 1: Modalidades do sistema de transporte brasileiro [39].	6
Figura 2: Esquema ilustrando as etapas de geração do sinal fotoacústico em amostras gasosas. [90]	25
Figura 3: Tunelamento de elétrons através dos poços quânticos presentes na banda de condução de um laser de cascata quântica	30
Figura 4: Foto do interior da célula fotoacústica diferencial. Fonte: Própria autora	32
Figura 5: Diagrama plano da célula fotoacústica diferencial	33
Figura 6: Analisador eletroquímico TEMPEST100 <sup>®</sup> [103]	36
Figura 7: Analisador eletroquímico Optima7[104]	37
Figura 8: Foto do espectrômetro EDS-XRF, baseado em fluorescência de raios X	39
Figura 9: (a) Recipiente metálico utilizado na coleta das amostras gasosas (Canister); (b) bomba pneumática do coletor AVOCS (Ambient Volatile Organic Canister Sample ou Coletor de Amostras Ambientais Voláteis Orgânicas, Graseby)	41
Figura 10: Detalhe dos filtros de condensação do vapor d'água e de retenção de material particulado da mangueira coletora do Analisador Eletroquímico (TEMPEST100)	42
Figura 11: Foto do motor de bancada monocilíndrico Toyama - TD70FE	43
Figura 12: Fotos de amostras de (a) palha e de (b) bagaço coletadas, e do (c) forno utilizado no processo de queima de ambas amostras.	45
Figura 13: Fuligem obtida através da queima da palha e do bagaço da cana-de-açúcar.	46

Figura 14: Desenho esquemático do arranjo experimental do espectrômetro fotoacústico acoplado ao QCL. ....	47
Figura 15: Foto da montagem experimental do Espectrômetro Fotoacústico acoplado ao QCL do LCFIS-CCT.....	48
Figura 16: Curvas de Tensão x Corrente e Tensão x Potência para o QCL de $N_2O$ .....	49
Figura 17: Curva de varredura de frequência de ressonância da célula fotoacústica para o $N_2O$ . A linha de cor preta representa o sinal fotoacústico obtido experimentalmente e a linha de cor vermelha representa o ajuste lorentziano.....	51
Figura 18: Curva de varredura do sinal fotoacústico para gás $N_2O$ em função da temperatura.....	52
Figura 19: Curvas de varredura do sinal fotoacústico para o gás $N_2O$ em função do (a) comprimento de onda e do (b) número de onda.....	53
Figura 20: Espectro de absorvância do óxido nitroso obtido a partir do banco de dados Northwest Infrared Database.[106].....	54
Figura 21: Curva de calibração do sistema detecção fotoacústico para $N_2O$ ... ..	55
Figura 22: Concentrações de $NO_2$ (ppmv) para veículos do transporte coletivo de Campos dos Goytacazes nos regimes de baixa rotação e alta rotação do motor.....	58
Figura 23: Concentrações de $SO_2$ (ppmv) para veículos do transporte coletivo de Campos dos Goytacazes nos regimes de baixa rotação e alta rotação do motor.....	59

Figura 24: Concentrações de NO <sub>2</sub> (ppmv) para veículos que transitaram pela BR101 em Campos dos Goytacazes nos regimes de baixa rotação e alta rotação do motor. ....	61
Figura 25: Concentrações de SO <sub>2</sub> (ppmv) para veículos que transitaram pela BR101 em Campos dos Goytacazes nos regimes de baixa rotação e alta rotação do motor. ....	62
Figura 26: Concentrações de CO (ppm) nas emissões provenientes do motor de bancada em baixa rotação e alta rotação, para três tipos de diesel.....	65
Figura 27: Concentrações de CO <sub>2</sub> (%) nas emissões provenientes do motor de bancada em baixa rotação e alta rotação, para três tipos de diesel.....	67
Figura 28: Concentrações de NO <sub>x</sub> (ppm) nas emissões provenientes do motor de bancada em baixa rotação e alta rotação, para três tipos de diesel.....	68
Figura 29: Concentrações de N <sub>2</sub> O (ppm) nas emissões provenientes do motor de bancada em baixa rotação e alta rotação, para três tipos de diesel.....	69
Figura 30: Concentrações de CO (ppmv) nas emissões provenientes da queima da palha nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C. ....	73
Figura 31: Concentrações de CO <sub>2</sub> (%) nas emissões provenientes da queima da palha nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C. ....	74
Figura 32: Concentrações de NO <sub>x</sub> (ppmv) nas emissões provenientes da queima da palha nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C. ....	75
Figura 33: Concentrações de SO <sub>2</sub> (ppmv) nas emissões provenientes da queima da palha nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C. ....	76
Figura 34: Concentrações de N <sub>2</sub> O (ppmv) nas emissões provenientes da queima da palha nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C. ....	77

Figura 35: Concentrações de CO (ppmv) nas emissões provenientes da queima do bagaço nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C. ....	80
Figura 36: Concentrações de CO <sub>2</sub> (%) nas emissões provenientes da queima do bagaço nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C. ....	81
Figura 37: Concentrações de NO (ppmv) nas emissões provenientes da queima do bagaço nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C. ....	82
Figura 38: Concentrações de SO <sub>2</sub> (ppmv) nas emissões provenientes da queima do bagaço nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C. ....	83
Figura 39: Concentrações de N <sub>2</sub> O (ppmv) nas emissões provenientes da queima do bagaço nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C. ....	84

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Influência das propriedades do combustível na emissão dos veículos .....	10
Tabela 2: Composição atual da atmosfera terrestre.....	14
Tabela 3: Exemplos de Fontes de Poluição Natural e Antropogênica.....	15
Tabela 4: Dados do Padrão Nacional de Qualidade do Ar (Material Particulado). .....	20
Tabela 5: Veículos que fazem parte da frota de transporte coletivo da cidade de Campos dos Goytacazes .....	57
Tabela 6: Veículos que transitaram pela BR101 em Campos dos Goytacazes, abastecidos com diesel de regiões metropolitanas. ....	60
Tabela 7: Análise elementar por EDS-XRF amostra de particulado.....	63
Tabela 8: Resultados de análises de fluorescência de raios X em fuligem procedente da queima da palha da cana, com o percentual de alguns elementos formadores.....	78
Tabela 9: Resultados de análises de fluorescência de raios X em fuligem da queima do bagaço utilizado para alimentar as caldeiras em usinas de cogeração de energia, com o percentual de alguns elementos formadores ....	84

## Resumo

Este trabalho apresenta uma análise das emissões de gases poluentes e de material particulado provenientes do uso do óleo diesel no transporte rodoviário de massa e de carga, em suas diferentes composições (diesel S2000, S500, S10 e S10 pódio), assim como da queima de biomassa envolvida no ciclo de produção do etanol. Políticas de estado que estimulam a redução do enxofre na composição do diesel e o uso de biocombustíveis em larga escala motivam a realização da investigação da sustentabilidade ambiental e eficácia de tais programas. Torna-se necessária a avaliação do ciclo de produção do etanol, no que concerne a emissão de poluentes, assim como avaliar as emissões oriundas do óleo diesel, em suas novas formulações. Foram utilizadas técnicas de espectroscopia fotoacústica acoplada a laser de cascata quântica e analisadores eletroquímicos para avaliar a emissão de gases poluentes, tais como  $N_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO_x(NO + NO_2)$  e  $SO_2$ , na faixa de ppmv. A espectrometria de fluorescência de raios X foi utilizada para avaliar a composição química do material particulado, encontrando elementos como S, Fe, Si, Ca, Zn, P, Ni, Cr, Ti, Mn e Cu.

## Abstract

This study intends to evaluate the scenario of pollutant gas emissions from diesel fuel used for road transport in its various compositions (diesel S2000, S500, S10 and S10 podium) and the burning of biomass involved in ethanol production cycle. State policies that encourage the reduction of sulfur in diesel composition and the use of large-scale biofuels motivate conducting an investigation of environmental sustainability and effectiveness of such programs. The pollutant emission assessment in ethanol production cycle is needed, thus evaluating emissions from diesel use in their new formulations. Technical photoacoustic spectroscopy coupled with quantum cascade laser and electrochemical analyzers were used to evaluate the emission of polluting gases such as  $N_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO_x$  ( $NO + NO_2$ ) and  $SO_2$  in ppmv range. The fluorescent X-ray spectrometry was used to evaluate the chemical composition of particulate material, enabling the identification of elements such as S, Fe, Si, Ca, Zn, P, Ni, Cr, Ti, Mn and Cu.

## CAPÍTULO 1. Apresentação

### 1.1 Introdução

A atmosfera terrestre tem uma importância vital para manutenção da vida na Terra (biosfera), atuando como um filtro de radiações e na regulação térmica do planeta. No entanto, esta vem sendo fortemente impactada pelas atividades antropogênicas, decorrente do uso excessivo dos combustíveis fósseis, desencadeado desde a revolução industrial.

Atualmente, a poluição atmosférica é considerada um dos mais importantes problemas ambientais enfrentados pela sociedade humana. Graves fenômenos atmosféricos são gerados pelo aumento da concentração de gases poluentes na atmosfera terrestre, entre eles: *smog* fotoquímico, destruição da camada de ozônio, chuva ácida e aquecimento global [1-10]. Dentre estes fenômenos, o aquecimento global tem sido apontado como o causador das mudanças climáticas que impactam severamente a biodiversidade e modificam os ciclos biogeoquímicos do planeta [11-18]. Além disso, a poluição atmosférica também causa graves danos à saúde humana [19-23].

Dentro desse contexto, o setor de transporte contribui significativamente para o aumento da poluição atmosférica a nível mundial, pois utiliza em larga escala os combustíveis fósseis. Como consequência, temos a produção de um enorme volume de emissões de gases poluentes e de material particulado, altamente danosos à atmosfera e ao homem.

O Brasil, que possui uma malha viária de transporte de cargas e de passageiros predominantemente rodoviária, é um grande consumidor de óleo diesel e como possui uma grande dimensão territorial, o funcionamento de sua economia está atrelado à manutenção de uma grande frota de caminhões e ônibus. Estima-se que o consumo interno de óleo diesel seja da ordem de 40

bilhões de litros por ano, sendo que desse total, 82,4% são utilizados apenas no setor de transporte.

Atualmente, políticas governamentais têm incentivado a aquisição de veículos para uso individual em detrimento ao transporte coletivo, o que tem intensificado o caos no transporte em várias cidades do país, gerando grandes prejuízos econômicos. Em junho de 2013 iniciou-se em São Paulo uma grande onda de protestos da sociedade brasileira, questionando o aumento do custo das passagens tendo em vista a má qualidade do transporte urbano de massa no Brasil [24, 25].

Programas de utilização de biocombustíveis têm sido adotados e regulamentados no Brasil. Dentre eles podemos citar dois de grande sucesso que são a utilização de biodiesel, atualmente misturado ao diesel numa proporção 7% (B7), e a produção de etanol a partir da cana de açúcar.

Hoje, existem milhões de automóveis trafegando no Brasil com motores flex (gasolina e etanol), tornando-se necessária a produção de 27 bilhões de litros de etanol para abastecer esta frota crescente, somente no ano de 2014. Mas na cadeia produtiva do etanol é comum o uso de queimadas das palhas da cana e do bagaço para uso de cogeração de energia, geralmente pela própria usina onde é produzido o etanol, bem como a utilização do óleo diesel por caminhões sucateados que fazem o transporte da matéria prima das fazendas para as usinas. Esses processos são fontes de poluição atmosférica adicionais, gerando grandes volumes de gases poluentes e material particulado, o que intensifica os problemas ambientais já descritos anteriormente.

A combustão do óleo diesel nos motores de caminhões e ônibus e a queima de biomassa (palhas e bagaço) da indústria canavieira são responsáveis por lançarem quantidades expressivas de diversos gases poluentes na atmosfera, tais como: Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), entre outros [26-28].

Os  $\text{NO}_x$  e os VOCs em presença de radiação solar, geram o ozônio troposférico ( $\text{O}_3$ ) [29-31], considerado um poluente secundário. O Brasil é um país tropical que possui uma intensa irradiação solar, o que facilita a formação do ozônio. O monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) é considerado um modulador do metano ( $\text{CH}_4$ ) e do ozônio ( $\text{O}_3$ ) na atmosfera [31-34]. Os gases  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$  são geradores de chuva ácida [35, 36].

Outro grave problema é a geração de material particulado (PM) que é geralmente invisível a olho nu, mas, uma vez tratados coletivamente, essas pequenas partículas formam uma névoa que reduz a visibilidade. A queima de combustíveis fósseis representa uma das mais relevantes fontes de material particulado, especialmente nos motores a diesel [37]. A sua emissão está relacionada com a queima do diesel e do óleo lubrificante, além do próprio desgaste dos rolamentos e materiais que compõem o motor. Além disso, temos também a queima de biomassa na cadeia produtiva do etanol, que lança na atmosfera partículas poluentes conhecidas popularmente como fuligem.

Outra iniciativa do governo brasileiro para reduzir a poluição atmosférica causada pela queima do diesel foi iniciar um programa de redução da presença do enxofre no diesel brasileiro, através da petrolífera brasileira Petrobras (Petróleo Brasileiro S.A.) e da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). O objetivo da medida foi reduzir as emissões dos gases e do material particulado associados ao teor de enxofre no combustível. Obteve-se então o diesel D-S500 que apresenta uma concentração de 500 ppm de enxofre em sua formulação e que é comercializado nas regiões metropolitanas brasileiras, evitando-se o uso do D-S2000, contendo 2000 ppm de enxofre em sua formulação, que era comercializado nas regiões não metropolitanas (interior do país). Em seguida, deu-se o desenvolvimento do diesel D-S50 (50 ppm) e mais recentemente D-S10 (10 ppm), num esforço para uma redução drástica do enxofre na formulação do diesel [38, 39].

Nesse contexto, este trabalho de pesquisa apresenta três estudos principais:

i. O primeiro consiste na avaliação das emissões de gases e particulados poluentes provenientes dos motores a diesel de ônibus e caminhões, responsáveis pelo transporte de massa e de carga, respectivamente;

ii. Em seguida apresentamos uma análise das emissões de gases poluentes provenientes da queima, em um motor de bancada, de três tipos de óleo diesel, com diferentes níveis de concentração de enxofre e que estão atualmente disponíveis em postos de abastecimento;

iii. E por fim estudamos a emissão de gases e material particulado oriundos da queima da palha da cana-de-açúcar empregada na produção do etanol, bem como da queima do bagaço que é reutilizado para alimentação das caldeiras em usinas de co-geração de energia.

Para avaliarmos as emissões gasosas das fontes citadas acima foi utilizada a espectroscopia fotoacústica acoplada a um laser de cascata quântica (QCL - da sigla em inglês para Quantum Cascade Lasers) para detecção do gás  $N_2O$  [40-42], técnica que se mostrou extremamente seletiva e sensível, detectando concentrações deste gás em níveis de ppmv e ppbv. Também foram utilizados sensores eletroquímicos comerciais para detecção dos gases  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO_x$  ( $NO + NO_2$ ) e  $SO_2$ , na faixa de ppmv. Estes dispositivos detectam moléculas gasosas a partir da reação de oxirredução entre a amostra e um eletrodo reagente gerando sinais elétricos proporcionais a concentração do gás a ser detectado [43].

Para a análise da composição química do material particulado foi utilizada espectrometria por fluorescência de raios-X [44-47], sendo a mesma capaz determinar o elemento químico e sua concentração nas amostras da exaustão dos ônibus e caminhões e na queima das palhas e do bagaço. Foi possível identificar elementos como: S, Fe, Si, Ca, Zn, P, Ni, Cr, Ti, Mn e Cu.

## 1.2 Objetivos

### i. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é analisar o cenário das emissões de gases poluentes e de material particulado provenientes tanto do uso do óleo diesel no transporte rodoviário de massa e de carga, em suas diferentes composições (diesel S2000, S500, S10 e S10 podium), quanto da queima de biomassa envolvida no ciclo de produção do etanol. Utilizamos para identificação e determinação das concentrações dos gases emitidos a Espectroscopia Fotoacústica acoplada a um laser do tipo QCL e os Sensores Eletroquímicos. E a técnica de Espectrometria por Fluorescência de Raios X (XRF) para identificar a constituição dos particulados.

### ii. Objetivos Específicos

- Avaliar as emissões de gases e material particulado emitidos na combustão do óleo diesel em motores dos veículos: ônibus, usados no transporte urbano na cidade de Campos dos Goytacazes, e caminhões, usados para o transporte de carga que trafegam pela BR 101; buscando identificar as espécies químicas que os compõem.
- Avaliar as emissões gasosas de três tipos de óleo diesel, com novas formulações no que se refere às concentrações de enxofre, provenientes da sua combustão em um motor de bancada.
- Avaliar as emissões de gases e do material particulado emitidos pela queima de biomassa (palha e bagaço) do ciclo de produção do etanol, identificando as espécies químicas que os compõem.

## CAPÍTULO 2. Fundamentação Teórica

Este capítulo apresenta uma revisão sobre a importância do estudo da queima do óleo diesel, em aplicações no transporte rodoviário de massa e de carga, e como ele está inserido no ciclo de produção do etanol. Discutem-se também questões relacionadas à poluição atmosférica por emissão de gases e material particulado, a partir da queima de combustíveis fósseis e biomassa.

### 2.1. Transporte no Brasil

O setor de transporte de um país tem fundamental importância na economia como agente indutor de riqueza e desenvolvimento. Não apenas atua como um elo entre zonas produtora e consumidora, ele gera empregos, contribui para melhorar a distribuição de renda e reduz a distância entre a zona rural e a urbana, melhorando a qualidade de vida da população [48].

O Brasil é um país com dimensões continentais que possui sistema de transporte predominantemente rodoviário, figura 1, o que demanda uma ampla produção de combustíveis fósseis, especialmente o óleo diesel [39].

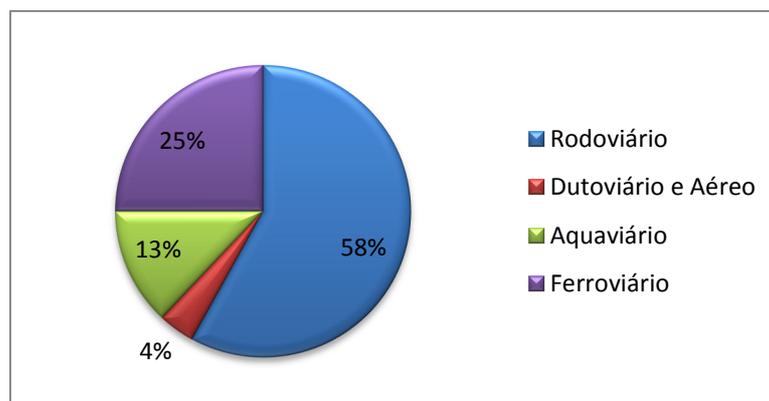


Figura 1: Modalidades do sistema de transporte brasileiro [39].

A queima desses combustíveis nos motores lança na atmosfera grande quantidade de gases poluentes e de material particulado, o que traz prejuízo ao meio ambiente e à saúde da população.

Numa iniciativa de reduzir a emissão desses poluentes, o governo brasileiro criou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) e o Programa Nacional do Álcool (Pró-álcool), de modo que estes biocombustíveis possam gradativamente substituir os combustíveis derivados do petróleo [49].

Os combustíveis derivados da cana-de-açúcar são muito visados devido ao fato que a planta durante seu crescimento absorve o CO<sub>2</sub>. Contudo, deve-se considerar que no ciclo de produção tanto do etanol quanto do diesel de cana existem outras fontes de emissão de poluentes que vão além da sua queima nos motores.

Vale ressaltar o uso das queimadas de milhões de hectares de canaviais por todo país e do uso do próprio óleo diesel, de origem fóssil, em caminhões que fazem o transporte da cana-de-açúcar, das fazendas até as usinas de moagem. Além disso, deve-se mencionar a utilização do bagaço da cana, resultado do processo de moagem, que por vezes é utilizado para alimentar as caldeiras.

Em resumo, é importante que o estudo das emissões de poluentes em motores diesel não seja feito de forma pontual, somente considerando que a sua substituição por biocombustíveis irá amenizar o problema da poluição atmosférica. Ao contrário, é preciso considerar todo o processo de produção do biocombustível e avaliar criteriosamente os pontos positivos e negativos de cada etapa de seu processo de produção, antes de considerá-lo uma fonte menos poluente.

### 2.1.1. O Óleo Diesel

O petróleo é uma substância oleosa formada a partir de matéria orgânica, principalmente biológica, em processo de decomposição e submetida às altas pressões do movimento da crosta terrestre. A composição química do petróleo é complexa, variável e muito influenciada pelas condições físico-químicas, biológicas e geológicas do local onde foi formado [50, 51].

Além de hidrocarbonetos, o petróleo também pode apresentar, em menor quantidade na sua composição, enxofre, oxigênio, nitrogênio e traços de metais como vanádio, níquel, sódio, cálcio, cobre e urânio [52].

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo e considerado o principal combustível comercializado no mercado brasileiro, utilizado no transporte de cargas e de passageiros, em embarcações, na indústria, na geração de energia, nas máquinas para construção civil, nas máquinas agrícolas e locomotivas [38].

O diesel apresenta-se como um líquido viscoso, límpido, pouco volátil, com cheiro forte e marcante, com coloração que vai do amarelo ao marrom, possuindo fluorescência azul [53].

Ele é composto principalmente de hidrocarbonetos alifáticos contendo de 9 a 28 carbonos na cadeia sendo obtido a partir do petróleo por destilação fracionária à pressão atmosférica, em temperaturas que variam de 160 °C a 410 °C. Além dos hidrocarbonetos alifáticos, o diesel também apresenta outros compostos que destilam nessa mesma faixa de temperatura, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados alquílicos.

Em menor quantidade estão também presentes o oxigênio, o nitrogênio e o enxofre, este último em teor elevado quando comparado aos demais combustíveis, podendo chegar a 0,5 %. Sua composição e características afetam principalmente as emissões de hidrocarbonetos (HC), CO e material particulado [54-57].

A seguir, são descritas algumas das principais propriedades do óleo diesel:

i. Teor de Enxofre

Estudos têm mostrado que 1 % a 2 % do total de enxofre presente no combustível é convertido em sulfato ( $\text{SO}_4$ ) no motor e em seguida em material particulado. O restante é lançado na atmosfera como dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), podendo reagir com vários oxidantes e formar sulfato particulado, na forma de gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ou na forma de partículas neutralizadas como o sulfato de amônio [38, 54].

ii. Número de Cetano

O número de cetano está relacionado com a característica de autoignição, tornando desnecessário o uso de velas de ignição para produzir as centelhas elétricas causadoras da explosão. Nos motores de combustão interna tipo diesel a queima acontece devido ao aumento de temperatura do gás durante o processo de compressão e quanto maior o número de cetano menor o tempo entre a injeção do combustível e a autoignição [38, 54, 58].

iii. Teor dos Compostos Aromáticos

O teor de compostos aromáticos está diretamente relacionado com a densidade do óleo diesel, de forma que quanto maior o número de HPA maior será a densidade [38, 54].

iv. T90/T95

Está relacionado à temperatura em que determinado volume (90 % ou 95 %) do combustível é destilado e nos permite medir suas características de volatilidade, que exercem forte influência sobre seu desempenho [38, 54].

A tabela 1 apresenta a influência das propriedades do óleo diesel, citadas acima, na emissão dos veículos.

Tabela 1: Influência das propriedades do combustível na emissão dos veículos

<b>Modificação no combustível</b>	<b>HC</b>	<b>CO</b>	<b>NOx</b>	<b>Particulado</b>
Redução do teor de enxofre	0	0	0	↓↓↓ <sup>d</sup>
Aumento do nº de cetanas	0 <sup>a</sup> /↓↓↓ <sup>b</sup>	0 <sup>a</sup> /↓↓↓ <sup>b</sup>	↓↓	0
Redução total de aromáticos	0	0	↓↓ <sup>c</sup>	0
Redução T90/T95	↑	↑	↓	0

**Legenda:**

↑↑↑/↓↓↓ = grande efeito, ↑↑/↓↓ = pequeno efeito, ↑/↓ = muito pequeno efeito, 0 = sem efeito

(a) motor com baixa emissão

(b) motor com elevada emissão

(c) poli-aromáticos: é esperada maior redução do que no caso de monoaromáticos.

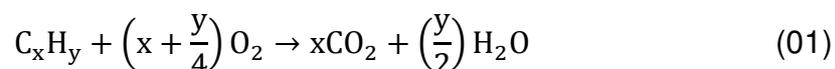
(d) redução do teor de enxofre de 3000 ppm para 500 ppm apresenta grandes benefícios; redução do teor de enxofre de 500 ppm para teores menores apresenta poucos benefícios.

Fonte: Adaptado de [54]

A Petrobras instituiu um programa de redução do teor de enxofre no diesel brasileiro (PRONCOVE), para melhoria da qualidade do ar nas grandes cidades, através da redução das emissões de material particulado e gases a base de enxofre, para o meio ambiente. O programa previa a produção de um diesel com um teor de 2000 ppm de enxofre (S2000). Este diesel, que seria comercializado nas regiões não metropolitanas, teve como denominação “diesel interior”, para diferenciá-lo do diesel chamado metropolitano, cujo teor de enxofre seria de 500 ppm (S500), já que nas regiões metropolitanas o problema da poluição atmosférica é bem mais grave. Na atualidade, a Petrobras reduziu ainda mais os teores de enxofre no diesel, sendo criado o S50 e o S10, com 50 ppm e 10 ppm de concentração de enxofre respectivamente. O diesel S10 tem duas formas: o diesel S10 e diesel S10 Podium, exclusivo dos Postos Petrobras. O S10 Podium também possui 10 ppm de enxofre mas contém aditivos especiais e passa por um duplo sistema de filtragem nos postos de serviço, o que remove as partículas sólidas e a água na hora do abastecimento [38].

### 2.1.2. O Processo de Combustão do Óleo Diesel

Ao queimar completamente um combustível orgânico, todos os reagentes são oxidados e produzem apenas gás carbônico e água [56, 57]. No caso de hidrocarbonetos, como os presentes no óleo diesel, a equação 01 descreve uma reação de combustão completa [59]:



Devido à presença de elementos químicos como oxigênio, nitrogênio e enxofre, existem muitos outros produtos na combustão do óleo diesel [52, 58, 59]. Ocorrem também reações secundárias e como o aproveitamento energético do combustível não é 100 % eficiente, levando à combustão incompleta, formam-se produtos intermediários indesejáveis [60].

Para proporcionar um melhor desempenho no equipamento e sanar algumas deficiências dos derivados do petróleo, são adicionados produtos químicos ao óleo diesel, os aditivos, que mesmo em pequenas quantidades (ppm) podem levar à variações nos produtos da combustão. Dentre os principais produtos formados estão [55]:

- i.  $CO_2$ ,  $H_2O$  e moléculas de nitrogênio e oxigênio - não causam danos à saúde humana;
- ii. Monóxido de carbono, hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ), óxidos de enxofre ( $SO_x$ ) e material particulado - apresentam riscos à saúde humana e têm sua emissão regulamentada;
- iii. Amônia, benzeno, cianetos, tolueno e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPC) - são prejudiciais e ainda não estão sob regulamentação.

### 2.1.3. Tipos de Emissões Veiculares

A poluição gerada pelos veículos automotores são o reflexo do balanço entre a tecnologia, as condições de manutenção do motor, o comportamento do condutor do veículo e as especificações do combustível [54, 61-63]. Podemos dividir as principais fontes de poluentes em quatro grupos:

#### i. Emissão evaporativa

Como o tanque de combustível e o sistema de alimentação sofrem variações de temperatura e pressão, ocorre evaporação do combustível para a atmosfera.

#### ii. Emissão de gases do Carter

Está relacionada com a vaporização e pirólise do óleo lubrificante que entra em contato com as paredes quentes do motor.

#### iii. Emissões de escapamento

Constituem a maior fonte de poluição nos veículos e é formada por produtos oriundos da combustão.

#### iv. Emissão de Partículas

A emissão de material particulado está relacionada com a queima do combustível, com o tipo do óleo lubrificante e com o desgaste dos rolamentos e materiais do motor. Segundo Bosch [60], a emissão de particulado nos motores ciclo diesel é consideravelmente maior que nos motores ciclo Otto.

### 2.1.4. Cadeia Produtiva do Etanol

Atualmente o Brasil apresenta um cenário onde o setor de transporte é quase exclusivamente dependente dos combustíveis fósseis e especial

atenção tem sido dada para o potencial uso de biomassa e biocombustíveis como uma alternativas renováveis de geração de energia.

A utilização crescente do etanol no setor de transporte frente à gasolina, por exemplo, é uma dessas alternativas e existem inúmeros motivos para tal. Um deles é o fato de ser um combustível renovável, reduzindo consideravelmente a emissão de CO<sub>2</sub> e particulados.

Essa redução ocorre, uma vez que, ao considerar a cadeia de produção e uso global do etanol, vemos que parte do CO<sub>2</sub> emitido na combustão pode ser sequestrado através do processo de fotossíntese durante o crescimento da matéria-prima, por exemplo, a cana-de-açúcar. Neste caso, vale ressaltar que 100% do carbono (C) presente no etanol é oriundo de sequestro recente, aproximadamente 1 ano. Mesmo assim, para prever as vantagens ambientais do biocombustível, é necessário considerar todas as etapas de sua cadeia produtiva.

No caso do etanol, também há resíduos de cana-de-açúcar que poderiam ser utilizados e muitas vezes são descartados como lixo. O cultivo da cana-de-açúcar no Brasil ocorre desde o início do século XVI, trazida pelos portugueses. Originalmente do continente asiático, e apropriadas para climas tropicais e subtropicais, as lavouras se espalharam por todo o Brasil sendo até hoje uma atividade economicamente importante para o país [64, 65].

O modo mais tradicional de colheita da cana-de-açúcar, desde o início do cultivo em nosso território, envolve a queima e despalhamento da plantação para facilitar o corte manual. Assim, ao se descartar palha, folhas e ponteiros, perde-se também uma fonte de energia alternativa que se poderia usar nas usinas [66]. Dentre os mais de 8.500 mil hectares cultivados no Brasil, em dados de 2013 [65], ainda há muitas regiões ou pequenas propriedades rurais onde não se pôde investir em maquinário capaz de evitar essas perdas.

Ao se investir em máquinas colhedoras, é possível manter esses resíduos depositados no local como cobertura protetora e de adubação orgânica para o solo, ou pode-se recolhê-los e utilizar como combustível para

alimentar as caldeiras de usinas. Estima-se que cada tonelada de cana colhida resulte em 140 kg de palha, folhas e ponteiros [64, 65].

Outro resíduo da indústria da cana é o bagaço, resultado da extração do caldo após esmagamento nas moendas. A cada tonelada de cana-de-açúcar processada nas moendas, temos como resultado entre 270 e 280 kg de bagaço com 50% de umidade, que também pode ser utilizado nas caldeiras como fonte de energia [66].

## 2.2. Poluição Atmosférica

Denomina-se atmosfera a camada de gás invisível que envolve o planeta. Desde a sua formação, a atmosfera vem sofrendo transformações de modo que sua composição atual é resultado de milhões de anos de trocas gasosas com os seres vivos [37, 67]. Atualmente ela é composta principalmente de nitrogênio e oxigênio, mas contém também outros gases em menor concentração conforme a tabela 2 abaixo.

Tabela 2: Composição atual da atmosfera terrestre

<b>Gás</b>	<b>Concentração</b>
Nitrogênio	78%
Oxigênio	21%
Argônio	0,93%
Dióxido de Carbono	0,0389%
Vapor d'Água	Traços
Outros (CH <sub>4</sub> , He, H <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , etc)	Traços

Fonte: [37].

Segundo Almeida [68], o conceito de poluição atmosférica engloba uma série de atividades, fenômenos e substâncias que contribuem para a

deterioração da qualidade natural da atmosfera. Os poluentes atmosféricos geram impactos negativos que afetam diretamente o meio ambiente e os seres vivos.

Os poluentes atmosféricos podem estar no estado sólido, líquido ou gasoso, mas na prática eles são divididos em gases e materiais particulados. As fontes de emissão de poluição podem ser naturais ou antropogênicas, sendo esta última considerada a principal fonte geradora [67-69].

Na tabela 3 apresentamos alguns exemplos de fontes de poluição natural e antropogênicas.

Tabela 3: Exemplos de Fontes de Poluição Natural e Antropogênica

<b>Fontes de Poluição</b>	Natural	Erupções vulcânicas Decomposição de animais e vegetais Suspensão de poeira do solo Formação de gás metano nos pântanos Aerossóismarinhos Pólen Incêndiosnaturais em florestas
	Antropogênica	Construções Incineração de lixo Queimanaagricultura Equipamentos de Refrigeração e Ar Condicionado Processos industriais Queima de combustíveis

Fonte: [67]

Nas últimas décadas a poluição do ar tem preocupado ambientalistas do mundo todo e tem gerado muitas pesquisas sobre preservação do meio ambiente. Os órgãos que controlam a qualidade do ar em diversos países, como a CETESB no Brasil e a US EPA nos Estados Unidos, criaram classificações para os poluentes atmosféricos que apresentam maior frequência e causam mais danos ao ambiente e aos seres vivos, que servem como indicadores da qualidade do ar [67].

### 2.2.1. Gases Poluentes

A emissão de gases poluentes é um problema não só de saúde pública, mas também interfere diretamente nos ciclos biogeoquímicos do planeta. Os ciclos do carbono, nitrogênio e enxofre são um exemplo claro dos mecanismos de transporte e mudança de fase desses elementos. De modo especial, a queima dos combustíveis fósseis emite gases que interferem diretamente nesses ciclos, de forma que os danos causados estão relacionados com o excesso desses gases em comparação à composição não poluída da atmosfera[70-72].

Em relação à emissão de gases poluentes, destacamos aqueles que serão analisados nesse estudo:

i.  $\text{CO}_2$

O dióxido de carbono é o mais importante gás estufa antropogênico, tendo o seu volume aumentado em mais de 25% nos últimos 300 anos. A concentração global de dióxido de carbono tem crescido desde a época pré-industrial quando estava em torno de 280 ppm, chegando a 379 ppm em 2005. Este aumento é decorrência da queima de combustíveis fósseis, desflorestamento, e outros usos do solo [73].

ii.  $\text{N}_2\text{O}$

A concentração média do gás óxido nitroso (gás estufa) está aumentando a uma taxa de 0,2 a 0,3 % por ano. Origens desse aumento incluem: mudança no uso do solo, queima de combustíveis fósseis e biomassa, e fertilização do solo. A maior parte do óxido nitroso adicionado à atmosfera a cada ano vem do desflorestamento e da conversão de florestas, savanas e ecossistemas naturais em campos para agricultura e pastagem. Esses processos reduzem a quantidade de nitrogênio armazenado na vegetação e no solo através da decomposição da matéria orgânica. Atividades humanas injetam 6 milhões de

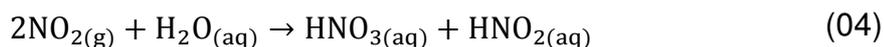
toneladas por ano, enquanto que as atividades naturais injetam 19 milhões de toneladas por ano. O tempo de residência atmosférico é de cerca de 170 anos. A concentração desse gás aumentou de um valor do período pré-industrial de cerca de 270 ppb para 319 ppb em 2005 [73].

iii. CO

O monóxido de carbono é resultado da queima incompleta e quando inalado pode se associar à hemoglobina e levar à morte.

iv. NO<sub>x</sub>

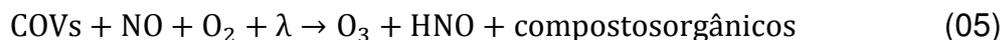
O grupo NO<sub>x</sub> compreende o NO e o NO<sub>2</sub>, que estão relacionados com a formação do ozônio troposférico e com a formação da chuva ácida. A formação dos ácidos nitrogenados ocorre a partir da interação inicial do nitrogênio com o oxigênio atmosférico, que forma o óxido nítrico. A formação de ácidos a partir de óxidos de nitrogênio segue as seguintes reações.



Além disso, sabemos que na estratosfera o ozônio desempenha um papel fundamental de retenção da radiação ultravioleta nociva aos seres vivos. Entretanto, em diversas áreas urbanas onde os poluentes atmosféricos induzem reações químicas fotocatalíticas, ocorre a formação do ozônio na troposfera.

Na troposfera, o ozônio é responsável pelo fenômeno denominado *smog* fotoquímico, que consiste em uma neblina formada pela combinação de compostos orgânicos voláteis (COV's), óxido nítrico e luz solar. Além disso, ele também é considerado um gás estufa.

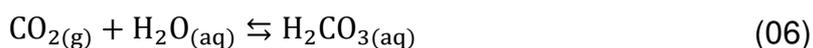
O ozônio troposférico e o ácido nítrico por sua vez são produtos da reação química descrita na equação 05 e, portanto, denominados poluentes secundários.



v. SO<sub>2</sub>

O dióxido de enxofre em contato com vapor d'água existente no ar forma ácidos que são transportados na massa de ar [37].

Muitas regiões do mundo vêm enfrentando, atualmente, um problema ambiental muito grave que é a chuva ácida, que conduz a consequências ecológica e economicamente danosas. Descrita pela primeira vez por Argus Smith, na Grã-Bretanha em 1800, consiste no fenômeno de precipitação mais ácida que a chuva "natural" (i.e., não poluída) que já é ligeiramente ácida. Tal acidez é ocasionada pela presença de dióxido de carbono atmosférico, dissolvido na forma de ácido carbônico, que em seguida se ioniza parcialmente, liberando um íon hidrogênio. Isto resulta na redução do pH do sistema, como mostrado abaixo [37].



A reação química descrita é a fonte de acidez da chuva "natural" que tem pH em torno de 5,6, levando-se em conta a presença de traços de ácidos fortes naturais. Estes traços fazem com que a acidez da chuva em ar puro seja um pouco mais alta, se comparada com a que possui presença apenas de dióxido de carbono. No entanto, apenas a chuva com pH inferior a 5 é considerada chuva ácida e tem como principais ácidos o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e o ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) [37].

Os ácidos gerados a partir dos óxidos de enxofre dissolvidos em vapor d'água são formados, predominantemente, como mostra as reações abaixo.



Os ácidos gerados podem precipitar-se distantes da fonte poluente. Desta forma, a chuva ácida é um problema de poluição continental e regional em razão do deslocamento de longa distância dos poluentes atmosféricos [37].

## 2.2.2. Material Particulado

O material particulado (MP) lançado na atmosfera é geralmente invisível a olho nu, mas se forem tratados coletivamente essas pequenas partículas formam uma névoa que reduz a visibilidade. A forma de emissão de MP mais evidente no nosso dia-a-dia é a fumaça emitida pelos escapamentos dos ônibus e caminhões [37].

O MP é formado por partículas que apresentam diferentes tamanhos, formas e composição química. Nem todas as partículas são esféricas, mas para fins de classificação é conveniente tratá-las como se apresentassem essa forma. Dentre as suas propriedades, o diâmetro é a mais relevante, pois a dimensão da partícula está diretamente relacionada com seu potencial para acarretar doenças [37, 74].

As partículas que apresentam diâmetro menor que 10  $\mu\text{m}$  são classificadas como partículas inaláveis grossas ( $\text{MP}_{10}$ ), que quando inaladas podem atingir a laringe e as vias respiratórias. As partículas que apresentam diâmetro menor que 2,5  $\mu\text{m}$  são classificadas como partículas inaláveis finas ( $\text{MP}_{2,5}$ ). Essas não são filtradas pelo sistema ciliar de proteção e podem atingir os alvéolos pulmonares [37, 74].

As fontes naturais de emissão de partículas são diversas. Nas zonas rurais, por exemplo, ocorre a emissão de partículas do solo e das rochas; os oceanos e mares emitem partículas de cloreto de sódio quando a água evapora; as plantas liberam pólen; as erupções vulcânicas emitem espécies contendo enxofre; entre outras [37]. A ação humana também é responsável pela emissão de material particulado na atmosfera. As usinas termelétricas e de fundição são responsáveis pela emissão de grande parte das partículas de compostos inorgânicos de enxofre e nitrogênio; temos também as emissões provenientes da construção civil, da incineração do lixo, da agricultura, das indústrias e a queima de carvão e combustíveis fósseis. Este último representa uma das relevantes fontes de material particulado, especialmente nos motores diesel [37].

O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e definiu os padrões de qualidade do ar (Tabela 4) pela portaria normativa nº 348 de 14/03/1990, transformados em resolução CONAMA nº 03/90.

Tabela 4: Dados do Padrão Nacional de Qualidade do Ar (Material Particulado).

<b>Poluentes</b>	<b>Tempo de Exposição</b>	<b>Padrão Primário (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>Padrão Secundário (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>Método de Medição</b>
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	24 horas <sup>(1)</sup>	240	150	Amostrador de Grande Volume
	MGA	80	60	
Partículas Inaláveis ( $\text{MP}_{10}$ )	24 horas <sup>(1)</sup>	150	150	Separação Inercial/Filtração
	MAA	50	50	
Fumaça	24 horas <sup>(1)</sup>	150	100	Refletância
	MAA	60	40	

**Legenda:**

1 - Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano.

MGA - Média Geométrica Anual.

MAA - Média Aritmética Anual.

Fonte:[75].

O padrão primário estabelece o limite máximo tolerável para a saúde da população e é aplicado nas áreas urbanas. O secundário estabelece o limite máximo tolerável de concentração dos poluentes para a saúde da população, fauna e flora. É mais rigoroso e é aplicado em áreas de preservação [76].

Há uma concordância entre os padrões nacionais e os definidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), ao menos no que diz respeito ao  $MP_{2,5}$ .

A legislação brasileira ainda não definiu um padrão para esta fração fina de particulado inalável, mas os efeitos danosos do  $MP_{2,5}$  à saúde humana levaram a EPA a determinar o limite de  $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em um tempo de exposição de 24 horas e uma média aritmética anual de  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [76].

### 2.3. Poluição e Saúde

A maioria das doenças associadas à poluição atmosférica são respiratórias e cardiovasculares. Alguns estudos na cidade de São Paulo demonstraram a associação entre os problemas respiratórios e a presença de poluentes, como material particulado, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e ozônio. Outros problemas cardiovasculares, como isquemias e acidentes vasculares cerebrais também estão associados à poluição do ar [77].

O ozônio ( $O_3$ ) tem recebido uma grande atenção nos meios científicos, por prejudicar gravemente as funções respiratórias. O ozônio troposférico pode irritar os pulmões e causar inflamações nas mucosas. Outros sintomas incluem tosse, respiração dolorosa e dificuldades da prática de exercício ao ar livre. Exposições repetidas ao ozônio por vários meses podem causar lesões pulmonares permanentes. Mesmo em baixas concentrações, este poluente pode causar agravamento de asma, redução da função respiratória e aumento da susceptibilidade a doenças respiratórias, tal como a pneumonia e bronquite [78].

O dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) é um gás irritante, fortemente hidrofílico, muito solúvel na mucosa nasal e no trato respiratório superior. Os principais efeitos sobre a saúde, associados com a exposição a altas concentrações deste gás, incluem doenças respiratórias, alterações nas defesas pulmonares causando bronquite, enfisema, e o agravamento de doenças cardiovasculares [79].

O dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) é um gás muito tóxico. A pessoa atingida sente imediatamente ardência nos olhos, no nariz e nas mucosas em geral. O  $\text{NO}_2$  reage com todas as partes do corpo expostas ao ar, pele e mucosas provocando lesões celulares. Os epitélios (revestimentos celulares) que mais sofrem são aqueles das vias respiratórias, ocorrendo degenerações celulares e inflamações no sistema respiratório, desde o nariz até a profundidade dos alvéolos pulmonares [80]. Além disso, o  $\text{NO}_2$  pode ser transformado em nitrosaminas nos pulmões, reconhecidas como substâncias potencialmente carcinogênicas [81].

O monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), gás incolor e inodoro, tem uma grande afinidade com a hemoglobina sanguínea. Dessa forma, quando se liga a ela, o  $\text{CO}$  impede o transporte do oxigênio, que é responsável por fornecer energia as nossas células. Se aproximadamente 2% da hemoglobina estiver ligada ao  $\text{CO}$ , a atividade normal da pessoa fica debilitada. Se esse percentual estiver entre 10 e 20% pode causar a morte do indivíduo [82]. Uma exposição prolongada ao  $\text{CO}$ , mesmo em baixas concentrações, pode ocasionar efeitos tóxicos cumulativos como insônia, cefaleia, fadiga, diminuição da capacidade física, tonturas, vertigens, náuseas, vômitos, distúrbios visuais, alterações auditivas, doenças respiratórias, anorexia, síndrome de Parkinson, isquemia cardíaca, cardiopatias e arteriosclerose [83].

## CAPÍTULO 3. Técnicas Experimentais

Este capítulo apresenta as técnicas utilizadas na análise de gases poluentes e materiais particulados abordados neste trabalho. São elas a espectroscopia fotoacústica, os sensores eletroquímicos e a espectroscopia de fluorescência de raios-X.

### 3.1 Espectroscopia Fotoacústica

Considerado o mais antigo dos fenômenos fototérmicos, o efeito fotoacústico foi primeiramente mencionado em 1880 por Alexander Graham Bell em sua publicação (“photophone”) na “American Association for the Advancement of Science” [84-86].

A geração do sinal fotoacústico em gases ocorre essencialmente em dois estágios: na produção de calor e na geração de ondas acústicas. Uma fonte de radiação promove o aquecimento periódico de espécies gasosas e gera mudanças locais da pressão devido à excitação vibracional, rotacional e eletrônica das moléculas, formando ondas acústicas.

Podemos descrever o efeito fotoacústico, de modo simplificado, como a conversão da luz modulada em som [86].

Um fóton absorvido excita uma dada molécula a partir de seu estado fundamental, com energia  $E_0$ , para seu estado excitado, com energia  $E_1$ , de forma que:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \hbar\nu \quad (12)$$

onde  $\hbar$  é a constante de Planck ( $\hbar = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ) e  $\nu$  é a frequência do fóton absorvido. Em seguida a molécula perde essa energia de excitação, voltando ao seu estado fundamental, por mecanismos de relaxação que podem

ser radiativos - quando a emissão de energia é espontânea - e não radiativos - quando a energia é perdida pelas colisões entre as moléculas do gás gerando calor [86].

Nos processos de excitação em que a radiação incidente tem comprimento de onda na faixa do infravermelho médio (3 a 15  $\mu\text{m}$ ) a energia absorvida excita as moléculas do gás em seus níveis roto-vibracionais.

Neste caso, o tempo de decaimento do processo de relaxação radiativo ( $10^{-1}$  a  $10^{-3}$  segundos) é considerado longo quando comparado ao tempo de relaxação não radiativo ( $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  segundos), o que torna este último predominante no efeito fotoacústico na faixa do infravermelho [86-89].

Desta forma, a radiação absorvida pelas moléculas do gás é convertida em energia térmica, gerando aquecimento da amostra. Sabe-se que cada molécula absorve a energia em comprimentos de onda característicos, e assim o espectro fotoacústico na região do infravermelho é exclusivo para cada molécula, como uma “impressão digital”, o que torna esta técnica seletiva.

A técnica fotoacústica utiliza radiação incidente sempre modulada, seja por modulação mecânica (utilizando-se um *chopper*) ou modulação eletrônica.

O aquecimento da amostra ocorre de modo periódico e causa variação local na temperatura a volume constante, o que gera ondas de pressão (ou ondas acústicas).

Tais ondas serão captadas convertidas em sinal elétrico por microfones presentes no interior da cavidade ressonante da célula fotoacústica, e posteriormente enviadas a um amplificador lock-in [90].

A figura 2 é uma representação esquemática da geração da onda acústica.

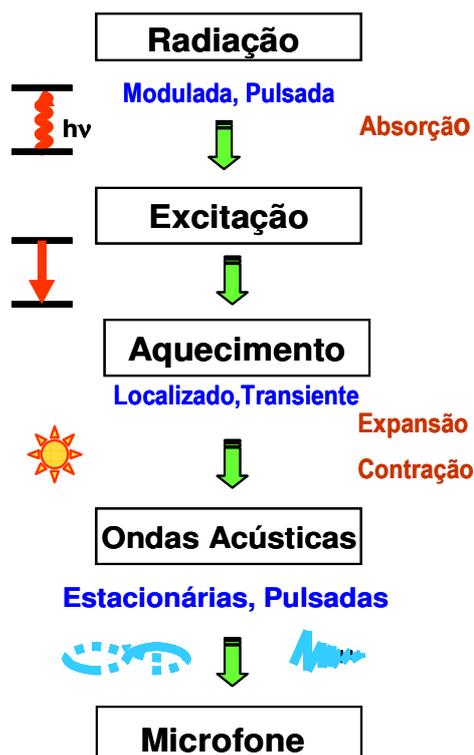


Figura 2: Esquema ilustrando as etapas de geração do sinal fotoacústico em amostras gasosas. [90]

### 3.1.1 Modelo Matemático do Sinal Fotoacústico: Amostras monocomponente.

A produção de calor em uma amostra, ou seja, a densidade de energia por unidade de volume gerado na amostra é descrita pela equação 13 [86]:

$$H(r, t) = N\sigma I_0 e^{i\omega t} \quad (13)$$

em que  $H$  é a produção de calor na amostra,  $N$  é a densidade de moléculas,  $\sigma$  é a seção de choque de absorção das moléculas gasosas,  $I_0$  é a intensidade da radiação e  $\omega = 2\pi\nu$  é a frequência angular de modulação da radiação incidente. Uma vez que a intensidade  $I_0$  da fonte luminosa é modulada, temos que a geração de calor está em fase com a fonte [86].

Como o sinal da onda de pressão, ou acústica, é medido utilizando fontes de radiação nos comprimentos de onda característicos de cada

molécula, em uma amostra monocomponente, a amplitude do sinal fotoacústico pode ser escrita como na equação 14 [87, 91, 92]:

$$S(\lambda) = CP(\lambda)Nc\sigma(\lambda) \quad (14)$$

onde C é a constante de acoplamento da célula, P é a potência emitida pelo laser, N é a densidade total de moléculas ( $\approx 2,5 \times 10^{19}$  moléculas/cm<sup>3</sup> para pressão de 1 atm e temperatura de 20°C), c é a fração molar do gás absorvedor e  $\sigma$  é a seção de choque de absorção das moléculas gasosas. Observamos por esta equação que o sinal obtido é diretamente proporcional à concentração do gás, sendo possível obter a concentração em função do sinal gerado [87, 89].

Podemos também determinar a concentração mínima do gás que pode ser detectada no espectrômetro fotoacústico através da equação 15 extraída do trabalho de Elia [87].

$$C_{min} = \frac{SNR\varepsilon}{\alpha} \quad (15)$$

em que SNR é a relação sinal-ruído,  $\varepsilon$  é o desvio padrão do ajuste linear da curva de calibração do sistema e  $\alpha$  é o coeficiente angular da mesma curva [87].

### 3.1.2 Modelo Matemático do Sinal Fotoacústico: Amostras Multicomponentes.

Em análises químicas cotidianas, as principais aplicações da detecção fotoacústica em gases envolvem misturas multicomponentes como, por exemplo, no monitoramento do ar ambiente, da exaustão de veículos e de gases emitidos por sistemas biológicos. Neste caso, a expressão para a geração de calor é modificada para a equação 16 [86]:

$$H = I_0 N_{tot} \sum_{j=1}^n c_j \sigma_j \quad (16)$$

onde  $N_{\text{tot}}$  é a densidade total de moléculas,  $c_j$  e  $\sigma_j$  são, respectivamente, a fração molar e a secção de choque de absorção da espécie  $j$  [86].

Assim, em amostras multicomponentes, é possível determinar a concentração de diferentes espécies gasosas e o sinal fotoacústico em função de diferentes comprimentos de onda, tendo como base o espectro de absorção de cada componente a ser analisado.

A expressão final para o sinal fotoacústico dependerá do tipo de célula fotoacústica utilizada, ressonante ou não ressonante, pois a geometria da célula determina o modo acústico que irá prevalecer. Para uma célula fotoacústica ressonante, a amplitude do sinal fotoacústico para estudos de traços de gases numa amostra multicomponente pode ser escrita na forma:

$$S(\lambda_i) = CP(\lambda_i)N \sum_{j=1}^n c_j \sigma_{ji} \quad (17)$$

onde  $P$  representa a potência média do laser relacionada com a intensidade  $I_0$  e  $C$  é a constante da célula. Sabendo-se ainda que as linhas de emissão do laser para cada gás são representadas pelo índice  $i$ , com  $i = 1, 2, 3, \dots, m$ , e os gases da amostra são representados pelo índice  $j$ , com  $j = 1, 2, 3, \dots, n$ , onde  $n$  é o número de espécies químicas e  $m \geq n$ .

A solução dessa equação para a concentração da  $j$ -ésima molécula presente na amostra é dada pela equação 18:

$$c_j = \frac{1}{CN} \sum_{i=1}^m (\sigma_{ij})^{-1} \left( \frac{S_i}{P_i} \right) \quad (18)$$

em que  $(\sigma_{ij})^{-1}$  é a matriz inversa da matriz  $(\sigma_{ij})$ .

A constante  $C$  é determinada considerando características particulares de cada célula fotoacústica, como sua geometria e sensibilidade, ou seja, as condições de medida e frequência da modulação. Quando as células fotoacústicas são utilizadas como ressonadores acústicos, os modos longitudinal, radial e azimutal melhoram naturalmente o parâmetro  $C$  em

determinadas frequências, tornando o sinal fotoacústico maior do que em condições não ressonantes [93].

### 3.1.3 Elementos da Espectroscopia Fotoacústica.

A montagem experimental de um sistema de análise utilizando a espectroscopia fotoacústica pode variar em seus detalhes de acordo com o objetivo de cada grupo de pesquisa. No entanto, de maneira geral temos que os principais componentes de um sistema fotoacústico convencional são [86, 87]:

#### i. Fonte de excitação: Laser de Cascata Quântica.

Em qualquer técnica espectroscópica a fonte de radiação utilizada deve ser escolhida de acordo com o tipo de amostra estudada. É necessário saber em qual faixa do espectro eletromagnético uma molécula de interesse absorve energia, ou do contrário há o risco de utilizar uma fonte incapaz de detectá-la. Na espectroscopia fotoacústica as fontes de radiação mais utilizadas são os lasers com emissão de radiação na faixa do infravermelho, uma vez que existe um grande número de moléculas com elevados coeficientes de absorção óptica nessa região espectral.

Quando são realizados estudos que demandam alta sensibilidade, na faixa de partes por bilhão em volume (ppbv), são geralmente empregadas fontes de radiação com emissão na faixa do IV-médio<sup>1</sup>, principalmente na região compreendida entre comprimentos de onda de 3 a 4  $\mu\text{m}$ . Essa escolha é feita porque a absorção molecular associada à excitação de níveis vibracionais

---

<sup>1</sup> Faixa espectral compreendida entre 3 e 15  $\mu\text{m}$ .

na região do IV-Próximo<sup>2</sup> é tipicamente 100 vezes menor do que na faixa do IV-médio [88].

Neste trabalho foi utilizado um laser de cascata quântica que emite radiação na faixa de comprimentos de onda do IV-médio.

Os lasers de cascata quântica (QCL) foram utilizados pela primeira vez no ano de 1994 por Faist, apesar de seu princípio de funcionamento já ter sido concebido durante a década de 70 [94].

Entre suas vantagens, destacamos que os lasers de cascata quântica podem ser operados em temperatura próxima a temperatura ambiente, fornecendo alta seletividade e sensibilidade. Além disso, são dispositivos compactos e robustos, com emissão contínua e alta resolução espectral, podendo ser utilizados em medidas em tempo real[95-97].

Os lasers de cascata quântica podem ser fabricados para operar em ampla faixa de comprimentos de onda, de 3  $\mu\text{m}$  a 24  $\mu\text{m}$ . Entre suas aplicações, destacamos o monitoramento ambiental, industrial e de controle de processos, além de aplicações químicas e biomédicas[98].

O laser de cascata quântica acoplado a um detector fotoacústico tem sido utilizado com sucesso para medir a concentração de diferentes gases que absorvem radiação na faixa do infravermelho médio, como o ozônio[99], a amônia[100], além dos gases  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ [97].

Esse tipo de laser faz parte da família dos lasers semicondutores, com a particularidade de usar transições quânticas dentro de uma mesma banda. Um laser de cascata quântica compreende uma série de camadas finas de diferentes materiais. Tal configuração permite que sejam criados diferentes barreiras de potenciais elétricos em todo o dispositivo, de modo que os elétrons podem ficar aprisionados nessas regiões, chamadas de poços quânticos. Dessa maneira, são criadas dentro da banda de condução, uma série de sub-bandas com energias diferentes (figura 3).

---

<sup>2</sup>Faixa espectral compreendida entre 0,75 e 3  $\mu\text{m}$ .

Quando estimulados, os elétrons sofrem transições e tunelam para uma sub-banda de menor energia e, então, fótons são emitidos. Um mesmo elétron pode realizar várias transições, ou seja, emitir vários fótons [96].

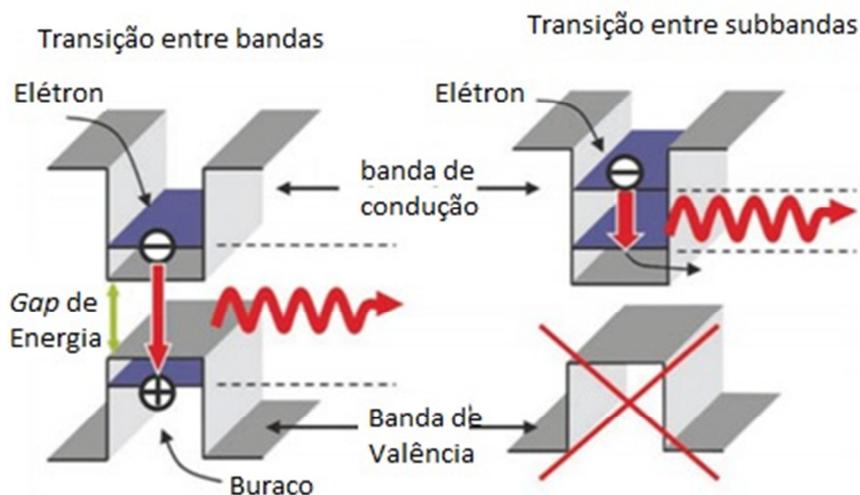


Figura 3: Tunelamento de elétrons através dos poços quânticos presentes na banda de condução de um laser de cascata quântica

Uma outra característica muito importante dos Lasers de Cascata Quântica é que o comprimento de onda pode ser monitorado pela espessura das camadas dos materiais, ao invés de serem determinadas pela diferença de energia entre as bandas. A escolha de diferentes temperaturas faz variar a espessura do material pelo efeito de dilatação térmica, fazendo com que o tamanho dos poços também seja alterado. Alterando-se o tamanho dos poços, é possível fazer a variação do comprimento de onda emitido pelo laser, de modo que esse parâmetro está associado à escolha da temperatura[101].

## ii. Detector: Célula Fotoacústica

A célula fotoacústica é parte essencial na configuração de um sistema de detecção fotoacústica para análise de traços de gases, pois é nela que o sinal é gerado e detectado.

Existem dois tipos básicos de células fotoacústicas: as ressonantes e as não ressonantes. As células não ressonantes apresentam um excelente desempenho em baixas frequências (na ordem de Hz) e volumes reduzidos, resultando em detectores compactos.

As células ressonantes, por outro lado, apresentam a vantagem de amplificar a onda sonora gerada, aumentando a magnitude do sinal captado pelos microfones, quando pulsadas na frequência específica de ressonância (em geral da ordem de kHz) [86, 97, 102].

Uma das primeiras células desenvolvidas na fotoacústica era constituída de uma pequena cavidade cilíndrica com uma janela transparente, em um arranjo bastante simples. Mas, atualmente, as células mais comuns são compostas por janelas ópticas, um reservatório de volume definido, tubos ressonantes e microfones sensíveis acoplados à superfície interna [103, 104].

As células funcionam como verdadeiros ressonadores, uma vez que vários modos ressonantes podem ser gerados se as dimensões da cavidade forem da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda acústicos. Como os padrões de ondas estacionárias dependem das dimensões da célula e das simetrias envolvidas, o formato cilíndrico é o mais utilizado já que o eixo de simetria pode coincidir com o caminho de propagação do laser [90].

Além disso, as células fotoacústicas também podem ser do tipo diferencial ou não diferencial.

Neste trabalho, foi utilizado uma célula fotoacústica ressonante diferencial (figura 4) desenvolvida na Universidade de Heidelberg, na Alemanha, pelo professor András Miklós e projetada de modo a garantir alta sensibilidade, baixo nível de ruídos eletrônico e acústico e rápida resposta temporal quando comparada a outras células fotoacústicas.

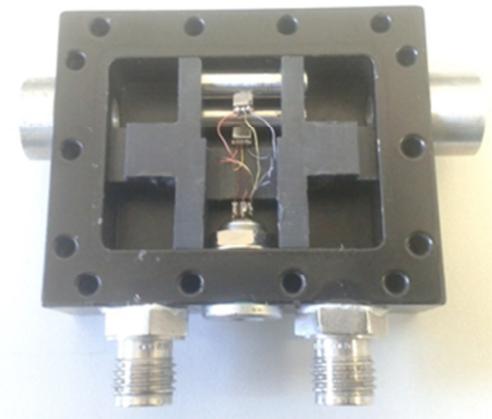


Figura 4: Foto do interior da célula fotoacústica diferencial. Fonte: Própria autora

A célula é composta por dois tubos ressonantes cilíndricos, no qual o fluxo da amostra gasosa passa pelos dois tubos ressonantes, mas o feixe de laser passa apenas por um deles. Dessa forma, o ruído<sup>3</sup> e o background<sup>4</sup> são igualmente detectados por ambos os microfones, enquanto o sinal fotoacústico proveniente da absorção da amostra é gerado apenas no tubo ressonante em que a radiação está presente. Assim, fazendo-se a subtração dos sinais detectados pelos dois microfones, obtém-se uma significativa supressão dos ruídos e do sinal de fundo e, conseqüentemente, um aumento na sensibilidade do detector.

Esta célula possui tamanho compacto, medindo 6,6 cm x 5,4 cm x 3,0 cm, com um fator de qualidade de ressonância de aproximadamente 10. É composta por duas janelas ópticas de fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ) e revestida internamente por politetrafluoretileno (PTFE), um polímero conhecido mundialmente pelo nome comercial *teflon*. Exibe dois tubos ressonantes cilíndricos com comprimento de 23,2 mm e diâmetro de 3,8 mm, dispostos paralelamente. Ao meio de cada tubo está localizado um microfone sensível (Knowles Electronics, TM 24547-C36), selecionados de forma a possuir

---

<sup>3</sup>O ruído é definido como um sinal sem frequência definida e aleatório, gerados por vibrações mecânicas, eletrônica, fluxo de gás, etc.

<sup>4</sup>*Background* é um sinal fotoacústico devido à absorção de radiação nas janelas ópticas e paredes da célula fotoacústica, gerando um sinal com mesma frequência do processo de absorção molecular.

propriedades e frequência de resposta praticamente idênticas, o que em outras palavras significa dizer que são "casados" [40].

A célula possui filtros acústicos com volumes definidos que colaboram na atenuação de ruídos originados pelas turbulências do fluxo de gás, além de contribuir na redução do sinal fotoacústico provocado pelo aquecimento das janelas ópticas. O esquema interno da célula fotoacústica diferencial é mostrado na figura 5.

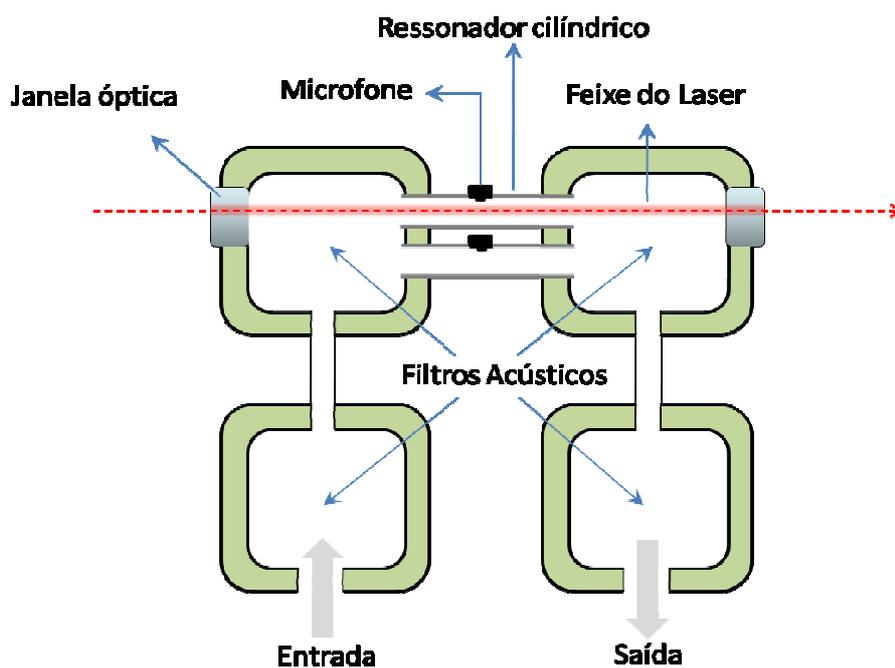


Figura 5: Diagrama plano da célula fotoacústica diferencial

As fontes mais comuns de ruído nos sistemas fotoacústicos incluem sinais acústicos devido ao aquecimento das janelas, à absorção e espalhamento de radiação pelas paredes do ressonador da célula e por moléculas nelas adsorvidas, ruídos causados por fluxo de gás, ruídos eletrônicos de microfones e de amplificadores.

Além disso, distúrbios externos, tais como ruídos acústicos, vibração mecânica e perturbações eletromagnéticas também podem interferir na detecção fotoacústica [90].

### iii. Sistema de Processamento e Aquisição do Sinal

Um sistema fotoacústico necessita de alguma forma de análise, amplificação e seleção em frequência do sinal fotoacústico gerado, e com essa finalidade comumente tem se utilizado amplificadores lock-in.

Amplificadores lock-in são empregados para detectar e medir sinais pequenos (da ordem de nano volts) que muitas vezes não podem ser medidos com multímetros convencionais. Eles amplificam o sinal em uma frequência de referência específica e, assim, sinais e ruídos em outras frequências são rejeitados e não interferem na medida. Em outras palavras, o lock-in atua como um filtro de banda centrado na frequência de referência [105].

As aplicações do lock-in compreendem os mais diferentes ramos do conhecimento e na física, em particular, suas aplicações vão desde a física moderna de partículas, passando pelo estudo de propriedades ópticas em materiais, até as técnicas comuns de caracterização de materiais magnéticos e supercondutores [105].

### 3.2 Analisadores eletroquímicos

Os sensores fazem a detecção do gás a partir de sua reação de oxirredução com um eletrodo reagente específico que foi desenvolvido para o tipo de gás a ser detectado e que fica separado do eletrodo de detecção pelo eletrólito [43, 106, 107].

O analisador possui uma bomba de aspiração que suga a amostra para seu interior. Antes de entrar em contato com os sensores, os gases atravessam primeiramente uma mangueira contendo um bico metálico, que é colocado diretamente na fonte de exaustão, e em seguida passam por um sistema de duplo filtro de contenção de partículas e condensação de vapor d'água. Na

sequência, atravessam uma pequena abertura, do tipo capilar, e então se difundem por uma barreira hidrofóbica seletiva até alcançar a superfície do eletrodo [106].

O eletrodo é desenvolvido especificamente para o tipo de gás a ser detectado e devido a isto o gás, ao entrar em contato com a superfície, sofre reações que são catalisadas pelo material do eletrodo envolvendo uma reação de oxidação ou redução no mecanismo[107].

Nos sensores eletroquímicos existe um resistor conectado aos eletrodos que, após a reação de oxirredução, irá gerar uma corrente proporcional à taxa de concentração do gás e, por isso, a concentração da espécie analisada pode ser determinada. A leitura dos resultados pode ser feita em tempo real [43, 106, 107].

De modo geral, os analisadores eletroquímicos tem sensibilidade inferior à dos espectrômetros fotoacústicos, da ordem de ppmv, mas como as emissões gasosas analisadas são da mesma ordem de grandeza eles se tornam eficazes na detecção e monitoramento dos gases poluentes de interesse dessa pesquisa.

### 3.2.1 TEMPEST100®

O analisador eletroquímico TEMPEST100® (TelegasGasMonitoring TP20729) apresentado na figura 6, é composto de sensores eletroquímicos (Citycell Gold Class) capaz de detectar simultaneamente, por meio de um sistema distribuidor, a concentração de óxidos de nitrogênio (0 a 1.000 ppmv), monóxido de carbono (0 a 10.000 ppmv) e dióxido de enxofre (0 a 2.000 ppmv) emitidos no ambiente [108].



Figura 6: Analisador eletroquímico TEMPEST100®[109]

A calibração da unidade Tempest100® é realizada anualmente pela empresa Confor Instrumentos de Medição Ltda (São Paulo - SP, Brasil) utilizando gases certificados (Gama Gases ou Air Products) e obtendo uma incerteza de  $\pm 5$  ppmv.

A sonda do Tempest100® possui 2,5 metros de comprimento, sendo capaz de resistir a temperaturas de até 700°C, permitindo a obtenção de medidas diretas em chaminés e escapamentos de veículos, por exemplo.

Durante a coleta dos dados o analisador fornece todas as informações no visor, bem como de maneira impressa em tempo real.

### 3.2.2 OPTIMA7®

Outro analisador a base de sensores eletroquímicos utilizado nesta pesquisa foi o Optima 7, que pode ser visto na figura 7. Este possibilitou a detecção do NO<sub>x</sub>, CO e CO<sub>2</sub>, *in situ*.



Figura 7: Analisador eletroquímico Optima7[110]

A calibração do analisador eletroquímico Optima 7 é feita pela empresa Confor Instrumentos de Medição EIRELI usando o gás padrão de calibração e obtendo a incerteza de  $\pm 5$  ppmv. A incerteza da medição é baseada em uma incerteza padrão combinada, multiplicada por um fator de abrangência  $k=2$ , para um nível de confiança de aproximadamente 95%.

A detecção dos gases é possível sem a interferência de vapor d'água, pois o aparelho possui uma cânula com um compartimento para condensar a água e outro com elemento filtrante de polietileno de peso molecular ultra-alto, de modo que não haja alteração nos resultados devido a presença de água. Sua portabilidade permite a medição diretamente na fonte de emissão por meio de uma sonda resistente a 700 °C.

### 3.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X.

A espectroscopia de fluorescência de raios X (X-Ray Fluorescence - XRF), é considerada um dos métodos analíticos mais úteis e difundidos para a determinação da presença e quantidade de elementos de uma dada substância. Utiliza a interação de raios X com a matéria e baseia-se na avaliação das intensidades (números de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos de uma amostra

devidamente excitada. É uma análise não destrutiva e rápida, sendo uma das técnicas mais poderosas e flexíveis disponíveis para a análise e caracterização de materiais, tendo sofrido mudanças durante as últimas décadas decorrentes de avanços tecnológicos e digitais [44-47].

A faixa de detecção dos elementos varia de acordo com a configuração instrumental, mas tipicamente cobre os elementos com número atômico igual ou superior a 11 (sódio – Na) e, em alguns casos com configuração especial, é possível detectar elementos mais leves. As concentrações detectadas podem ser de 100% a alguns ppm, podendo chegar a sub-ppm. Os limites de detecção dependem do elemento e da matriz da amostra, mas como regra geral, os elementos mais pesados terão melhores limites de detecção [44-47, 111].

Quando um átomo de um elemento presente em uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons dos níveis internos provocando um salto quântico dos elétrons de níveis mais afastados para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios X, energia característica, podendo ser usada para identificar o elemento emissor. Basicamente a análise por XRF consiste de três etapas: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos e detecção e medida desses raios X. Os métodos de dispersão utilizados na maioria dos espectrômetros de raios X são classificados em dois tipos: dispersão por comprimento de onda (WDS-XRF) e dispersão por energia (EDS-XRF). Cada método tem suas próprias vantagens e desvantagens. No WDS-XRF, os raios X característicos são selecionados por um cristal analisador, de acordo com seus comprimentos de onda, obedecendo à lei de Bragg da difração. Para o método EDS-XRF, os raios X são selecionados através de pulsos eletrônicos produzidos em um detector apropriado, onde as amplitudes destes pulsos são diretamente proporcionais às energias dos raios X [44-47, 111].

No presente trabalho foi utilizado um espectrômetro EDS-XRF da Shimadzu, que pode ser visto na figura 8.



Figura 8: Foto do espectrômetro EDS-XRF, baseado em fluorescência de raiosX

## CAPÍTULO 4. Metodologia

Neste capítulo são apresentadas as metodologias empregadas para os diversos estudos realizados nesta tese. Primeiramente, apresentaremos a metodologia de coletas de amostras de gases: provenientes dos motores a diesel de ônibus e caminhões; da queima em um motor de bancada de três tipos de óleo diesel; provenientes da queima da palha da cana-de-açúcar empregada na produção do etanol, bem como da queima do bagaço que é reutilizado para alimentação das caldeiras em usinas de cogeração de energia. Apresentaremos também a forma como foi realizada a coleta do material particulado, emitidos na exaustão dos motores a diesel de ônibus e caminhões, e na queima da palha e do bagaço da cana-de-açúcar. Após esta etapa, será descrito a metodologia empregada para a análise de gases no espectrômetro fotoacústico e em seguida apresentaremos o procedimento experimental empregado para análise de gases nos analisadores eletroquímicos. A análise do material particulado foi realizada no espectrômetro de fluorescência de raios-X de Laboratório de Materiais Avançados do Centro de Ciências e Tecnologia desta Universidade.

### 4.1 Coleta das Amostras Gasosas.

Na coleta dos gases foram utilizados recipientes denominados *canisters*, figura 9(a). O mesmo consiste num recipiente metálico de aço inoxidável revestido internamente de *teflon* que é previamente evacuado a uma pressão de 0,4 mbar e quando aberto, por diferença de pressão, aspira a amostra gasosa para o seu interior. Para transferir as amostras gasosas do interior dos canisters, para o espectrômetro fotoacústico utiliza-se uma bomba pneumática do coletor AVOCS ([Ambient Volatile Organic Canister Sample](#) ou Coletor de Amostras Ambientais Voláteis Orgânicas, Graseby), figura 9 (b). Este sistema

possui um filtro capaz de reter material particulado de até 2  $\mu\text{m}$  com o objetivo de não contaminar o sistema de detecção, evitando danos ao mesmo.



(a)



(b)

Figura 9: (a) Recipiente metálico utilizado na coleta das amostras gasosas (Canister); (b) bomba pneumática do coletor AVOCS (Ambient Volatile Organic Canister Sample ou Coletor de Amostras Ambientais Voláteis Orgânicas, Graseby).

#### 4.1.1 Coleta das Amostras de Ônibus e Caminhões.

Os gases de interesse nesse estudo foram o  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$ , além disso, também foi analisado o material particulado. Os veículos utilizados neste estudo foram escolhidos de maneira arbitrária, de modo a reproduzir as condições reais de trânsito de uma cidade. Os caminhões avaliados foram os que trafegavam pela rodovia federal BR-101 que corta a cidade (S500 - diesel metropolitano) e os ônibus foram os utilizados no transporte coletivo dentro do perímetro do município de Campos dos Goytacazes (S2000 - diesel interior).

Neste experimento foi utilizado um equipamento portátil constituído de sensores eletroquímicos, o TEMPEST100<sup>®</sup>, que possui uma mangueira coletora que pode ser inserida diretamente na exaustão dos gases, possibilitando uma análise direta e em tempo real.

As coletas das amostras foram feitas diretamente da exaustão dos veículos em dois modos diferentes de operação do motor. No primeiro modo, baixa rotação, a velocidade de rotação do motor foi de aproximadamente 1000 rpm e no segundo no modo, alta rotação, a velocidade de rotação do motor foi de aproximadamente 3000 rpm. Todas as coletas foram realizadas com o motor "quente", ou seja, durante o trajeto do veículo. Cada coleta foi realizada durante 2 minutos, com intervalos regulares de 5 minutos para que houvesse a estabilização do motor. Foi utilizada para análise destas amostras, os sensores eletroquímicos presentes no TEMPEST100<sup>®</sup>.

Na mangueira coletora existe um filtro para retenção do vapor d'água e do material particulado, figura 10 o qual foi armazenado separadamente para os caminhões e os ônibus e analisados em Fluorescência de RX.



Figura 10: Detalhe dos filtros de condensação do vapor d'água e de retenção de material particulado da mangueira coletora do Analisador Eletroquímico (TEMPEST100).

#### 4.1.2 Coleta das Amostras do motor de bancada.

Neste experimento os gases de interesse foram o CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, analisados através do sensor eletroquímico (OPTIMA7) e o N<sub>2</sub>O, analisado através da espectroscopia fotoacústica acoplada ao laser de cascata quântica. Apesar de a diferença entre os tipos de diesel na sua concentração S, não foi

possível detectar o  $\text{SO}_2$ , ou porque sua emissão ocorreu numa faixa menor que o limite de detecção do sensor eletroquímico, ou por que este gás reagiu com vapor d'água formando o  $\text{HSO}_2$ .

Para o estudo de emissão de gases poluentes provenientes da combustão dos três tipos de diesel (S2000, S10 e S10 podium) utilizou-se um motor de bancada (Toyama – TD70FE, 7HP e 296cc) monocilíndrico, com sistema de injeção direta de combustível e partida elétrica, figura 11. É importante mencionar que o motor não apresenta nenhum dispositivo de tratamento de gases, como, por exemplo, um catalisador.

As amostras foram coletadas diretamente da exaustão em dois modos de operação. No modo de baixa rotação, o motor era mantido operando em aproximadamente 3500 rpm, e no modo de alta rotação, o motor era mantido operando em aproximadamente 7000 rpm. Esses valores são obtidos com o auxílio de um tacômetro (Minipa, modelo MDT-2238A).



Figura 11: Foto do motor de bancada monocilíndrico Toyama - TD70FE

O procedimento utilizado seguia a seguinte sequência: antes de iniciar a coleta das amostras, liga-se o motor no modo de operação desejado,

mantendo o seu funcionamento por 10 minutos para que ocorra a estabilização do sistema de modo que a temperatura de operação se mantenha estável.

Após essa etapa, as amostras eram armazenadas em *canisters* para posterior análise no espectrômetro fotoacústico. Cada coleta tinha duração de 2 minutos, tempo suficiente para preencher o canister, com intervalos de dois minutos entre elas. Para o caso das medidas do sensor eletroquímico OPTIMA7<sup>®</sup> este procedimento de coleta não é necessário.

#### 4.1.3 Coleta das Amostras da Palha e Bagaço da Cana-de-açúcar.

Neste experimento os gases de interesse foram o CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, analisados através do sensor eletroquímico (TEMPEST100). Além desses gases também foi analisado o N<sub>2</sub>O através da espectroscopia fotoacústica acoplada ao laser de cascata quântica e, também, o material particulado analisado através da espectroscopia de fluorescência de RX.

A coleta da palha da cana-de-açúcar foi realizada no Campus Campos dos Goytacazes da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ e o bagaço na Cooperativa Agroindustrial do Estado do Rio de Janeiro Ltda. - COAGRO<sup>®</sup>, ambos situado no município de Campos dos Goytacazes.

Primeiramente, tanto a palha (figura 12 (a)) quanto o bagaço (figura 12 (b)), foram dispostos em bandejas de aço inoxidável e desidratados em estufa com circulação e renovação de ar (Tecnal - TE-394/3) em temperatura de 60 °C por 24 horas. Em seguida, foram levados a um forno, figura 12 (c), para serem queimadas. As coletas das amostras dos gases provenientes da queima da palha e do bagaço foram realizadas em uma rampa de temperatura de 250 °C até 400 °C, em intervalos de 50 °C.



(a)



(b)



(c)

Figura 12: Fotos de amostras de (a) palha e de (b) bagaço coletadas, e do (c) forno utilizado no processo de queima de ambas amostras.

As amostras gasosas foram coletadas diretamente da exaustão do forno, como observa-se na figura 12 (c), e armazenadas em *canisters* para posterior análise no espectrômetro fotoacústico acoplado ao laser de cascata quântica. Para cada valor de temperatura de queima foi realizada uma coleta das amostras gasosas durante 2 minutos, tempo suficiente para preencher o canister. Além da análise no espectrômetro fotoacústico, realizou-se também uma análise dos gases mencionados anteriormente com sensor eletroquímico TEMPEST100<sup>®</sup>.

Para análise do material particulado foi realizada, tanto para as amostras da palha quanto para o bagaço, o mesmo procedimento. Vale ressaltar que para ambas as amostras o resultado da queima apresentava um aspecto de fuligem, figura 13. Este material foi coletado e analisado em espectrômetro de fluorescência de raios X.



Figura 13: Fuligem obtida através da queima da palha e do bagaço da cana-de-açúcar.

#### 4.2 Espectrômetro fotoacústico acoplado ao Laser de Cascata Quântica

O arranjo experimental utilizado para a detecção do gás óxido nítrico ( $N_2O$ ), figura 14, é constituído basicamente de uma fonte de corrente contínua, um gerador de pulsos, uma chave distribuidora, um Laser de Cascata Quântica (Alpes Laser – modelo #sb186 DN) como fonte de radiação, uma célula fotoacústica diferencial, uma lente convergente, fluxômetros, um medidor de potência, o amplificador lock-in e um computador para aquisição de dados.

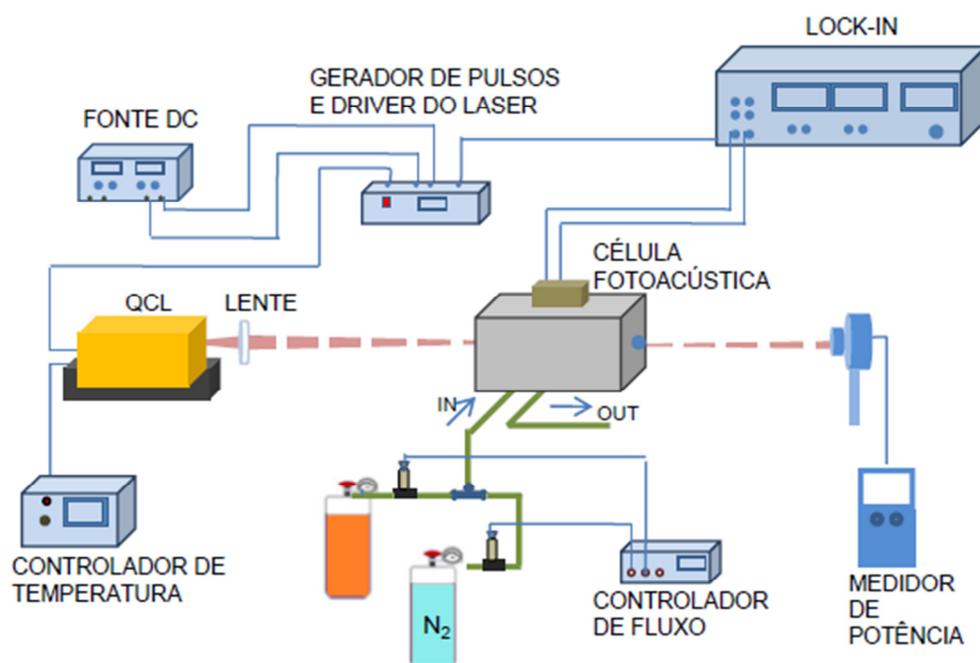


Figura 14: Desenho esquemático do arranjo experimental do espectrômetro fotoacústico acoplado ao QCL.

A fonte de corrente contínua (Tektronics – modelo PS280 DC Power supply) é utilizada na alimentação e operação do laser. Ela é conectada através da chave distribuidora ao Gerador de Pulsos (LPG 128-T), com o qual podemos determinar o tempo de duração do pulso do laser (20 ns a 50 ns) e seu tempo de descanso ( $2,5\mu\text{s}$  a  $1\mu\text{s}$ ). Alguns parâmetros, como a taxa de repetição do pulso, podem ser monitorados através de um osciloscópio. Quando ligamos a fonte e o gerador de pulsos ao QCL, uma radiação eletronicamente pulsada é gerada e focalizada com o auxílio de lentes convergentes no interior da célula fotoacústica ressonante diferencial. O fluxo do gás é devidamente controlado através de fluxômetros ([AlicatScientific MC-200SCCM-D/5M, 5IN, GAS: Air Serial # 81007](#)). A foto do arranjo experimental é mostrada na figura 15.

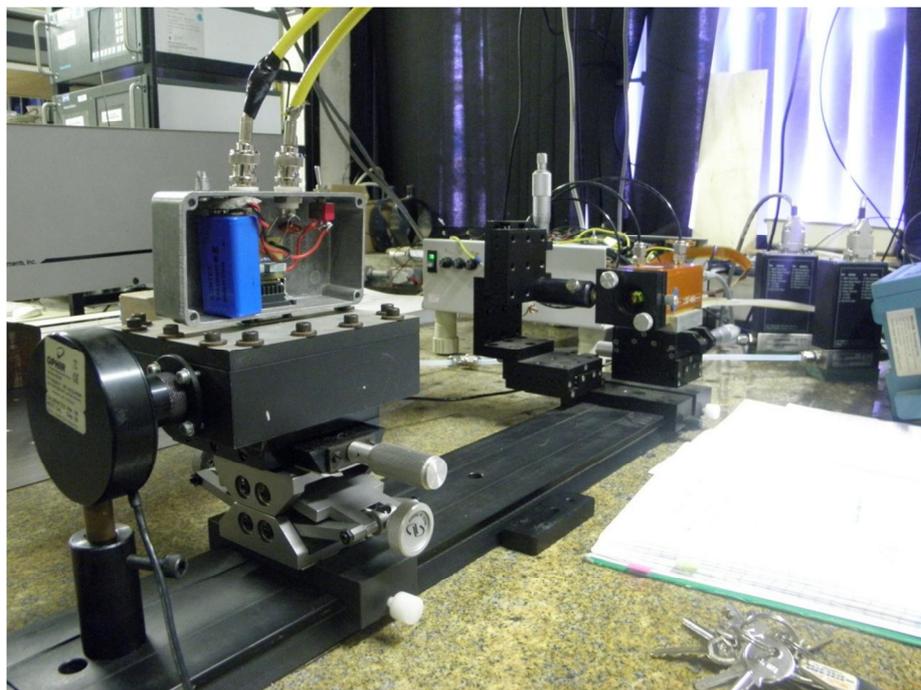


Figura 15: Foto da montagem experimental do Espectrômetro Fotoacústico acoplado ao QCL do LCFIS-CCT.

A amostra gasosa no interior da célula absorve a radiação emitida pelo laser, gerando um sinal acústico que é captado e pré-amplificado pelos microfones, convertido em sinal elétrico, sendo, em seguida, enviado ao amplificador lock-in (Stanford Research Systems, SR 830 DP), onde o sinal é detectado, filtrado de modo a eliminar sinais de frequências distintas da frequência de ressonância da célula fotoacústica e, por fim, processado em amplitude e fase.

Outro elemento de grande importância nessa montagem é o controlador de temperatura (Alpes Lasers TC-51) que, associado a um banho térmico (NeslabRTE-III), permite ao laser operar em diferentes temperaturas. A escolha da temperatura está associada à escolha do comprimento de onda desejado. O laser de cascata quântica utilizado tem faixa de emissão de comprimentos de onda de  $7,68 \mu\text{m}$  a  $7,71 \mu\text{m}$ , o que corresponde a faixa de números de onda de  $1302,08$  a  $1297,02 \text{ cm}^{-1}$ , e pode alcançar uma potência de  $3,4 \text{ mW}$ .

#### 4.2.1. Calibração do espectrômetro fotoacústico acoplado a um laser de cascata quântica para detecção de óxido nítrico.

Para determinar os parâmetros de operação mais adequados para medidas de concentração do óxido nítrico e determinar a faixa de detecção do sistema, foram realizadas medidas de calibração do espectrômetro fotoacústico.

Em todas as análises o laser foi operado com uma tensão de 11 V, o que corresponde a uma corrente de 14 mA e potência de 1,5 mW, aproximadamente (já modulado), como pode ser visto na figura 16. Esse valor de tensão, inferior ao nível de saturação do laser, permite trabalhar com margem de segurança.

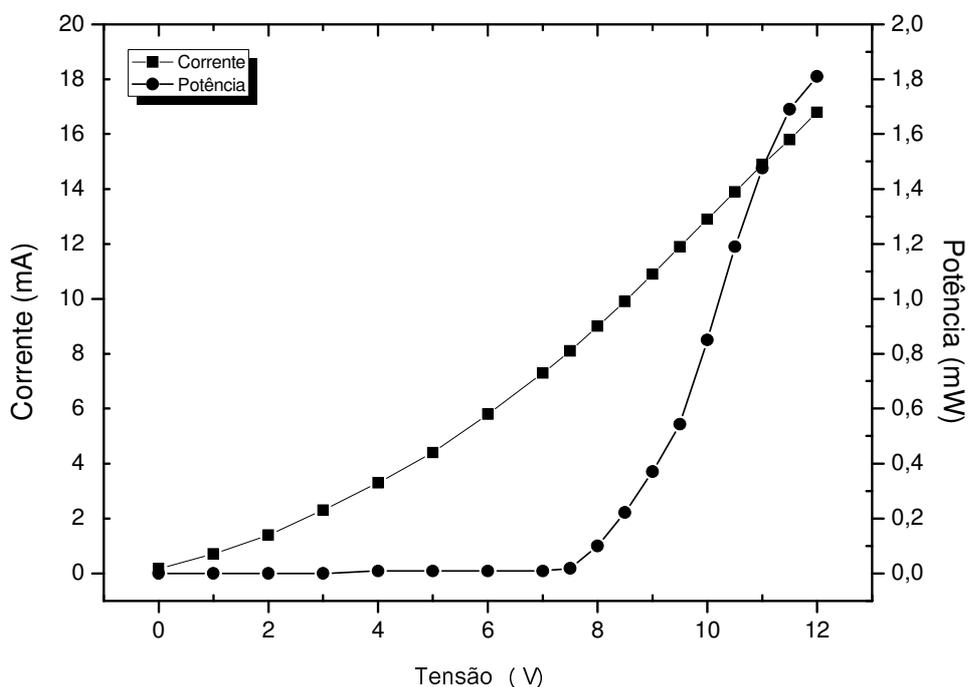


Figura 16: Curvas de Tensão x Corrente e Tensão x Potência para o QCL de N<sub>2</sub>O

A utilização de um pulso de 50ns ( $\sim 20\text{MHz}$ ) e taxa de repetição de  $2,5\mu\text{s}$  ( $\sim 400\text{kHz}$ ) garantem um *dutycycle*<sup>5</sup> de 2%.

Para identificar a frequência de ressonância da célula fotoacústica e obter um melhor desempenho do sistema, uma varredura de frequência deve ser efetuada.

Para este ensaio, injeta-se óxido nítrico gasoso a uma concentração de 10 ppmv certificado pela empresa Air Liquide Ltda sob o fluxo de 40 sccm (centímetros cúbicos por minuto padrão- da sigla em inglês standard cubiccentimeters per minute) e faz-se uma varredura da frequência de 5000 Hz a 10000 Hz, com passo de 1 Hz e constante de tempo de 1 s.

Os dados obtidos foram ajustados matematicamente por uma distribuição do tipo Lorentziana, onde o pico do gráfico representa o sinal fotoacústico referente à frequência de ressonância da célula fotoacústica, parâmetro que depende da geometria da célula e do tamanho da cavidade ressonante.

O valor máximo este sinal fotoacústico foi encontrado na frequência de 6825 Hz, como mostrado na figura 17.

---

<sup>5</sup>Muitos componentes elétricos ou eletrônicos funcionam em regime de liga-desliga. Nesse contexto, *dutycycle* é a proporção de tempo durante o qual um componente, dispositivo ou sistema está em operação.

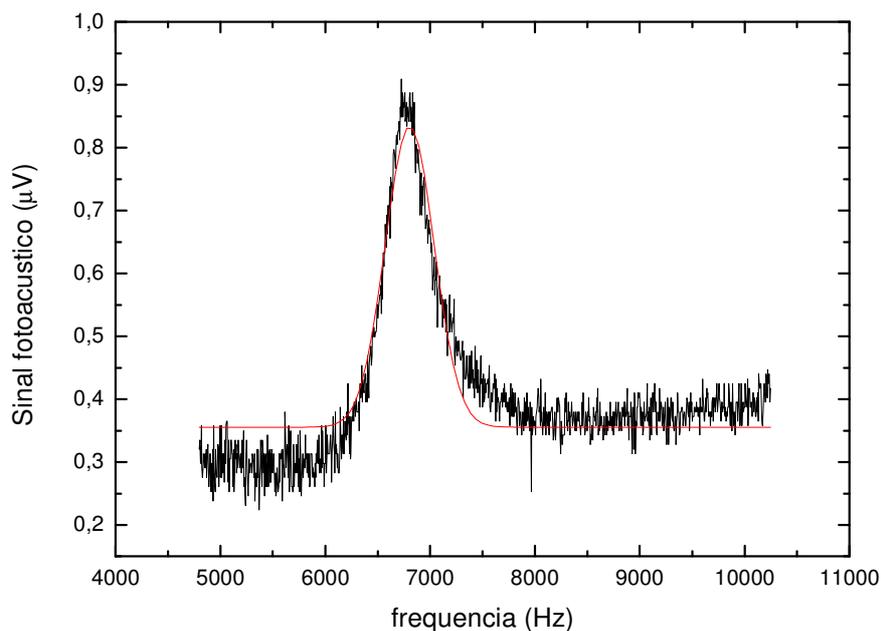


Figura 17: Curva de varredura de frequência de ressonância da célula fotoacústica para o  $N_2O$ . A linha de cor preta representa o sinal fotoacústico obtido experimentalmente e a linha de cor vermelha representa o ajuste lorentziano.

Conforme mencionado anteriormente, o comprimento de onda do laser varia de acordo com a temperatura de operação do mesmo, sendo assim, após a varredura de frequência, é necessário realizar uma varredura de temperatura para encontrar os comprimentos de onda de absorção da molécula em estudo.

Neste contexto, realizou-se a varredura de temperatura de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , como mostrado na figura 18, observando a presença de cinco picos de absorção de  $N_2O$ .

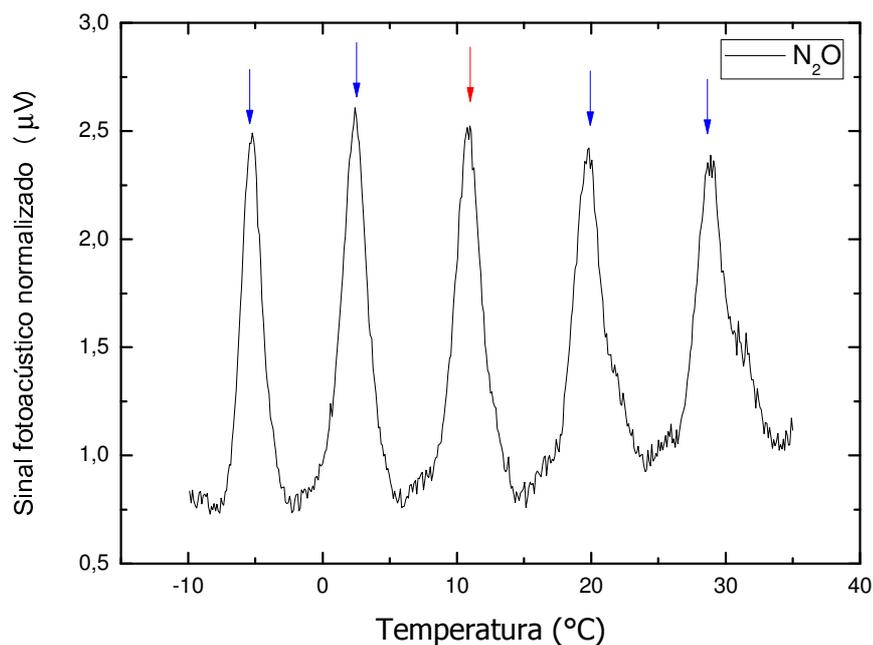


Figura 18: Curva de varredura do sinal fotoacústico para gás  $\text{N}_2\text{O}$  em função da temperatura

Nesta etapa é importante determinar o valor da temperatura que irá oferecer uma condição otimizada de operação e, conseqüentemente, o comprimento de onda de emissão do laser. A escolha desta temperatura está relacionada com questões como: evitar absorções de outras moléculas, por exemplo a água, e a possibilidade de se trabalhar próximo a temperatura ambiente.

Desta forma, todas as medidas de concentração de  $\text{N}_2\text{O}$  foram realizadas mantendo-se a temperatura do laser fixa em 11,5  $^{\circ}\text{C}$ . Este valor de temperatura corresponde a  $1299,40\text{ cm}^{-1}$  que também equivale a  $7,69\text{ }\mu\text{m}$ , como mostra em destaque nas figuras 19 (a) e (b).

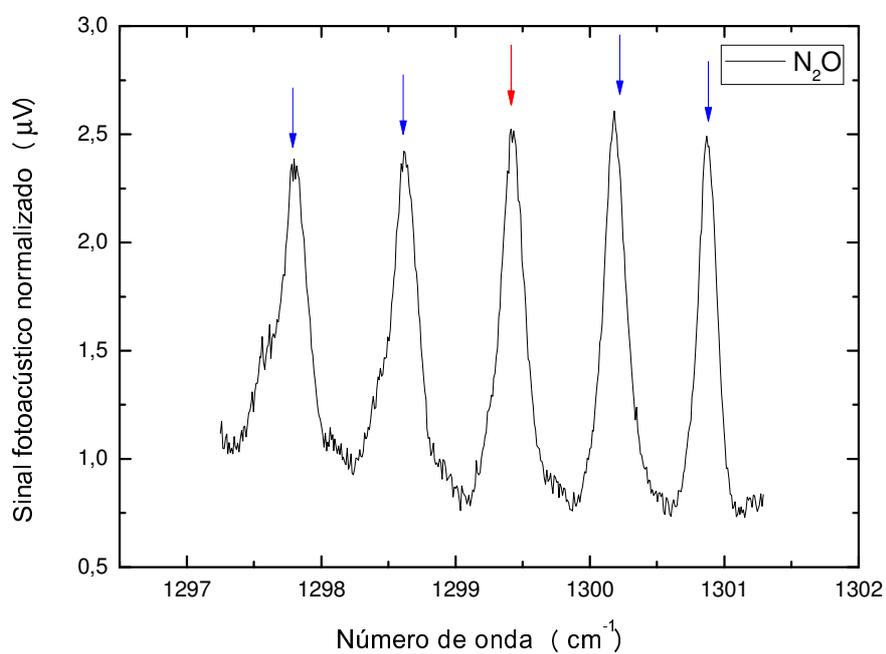
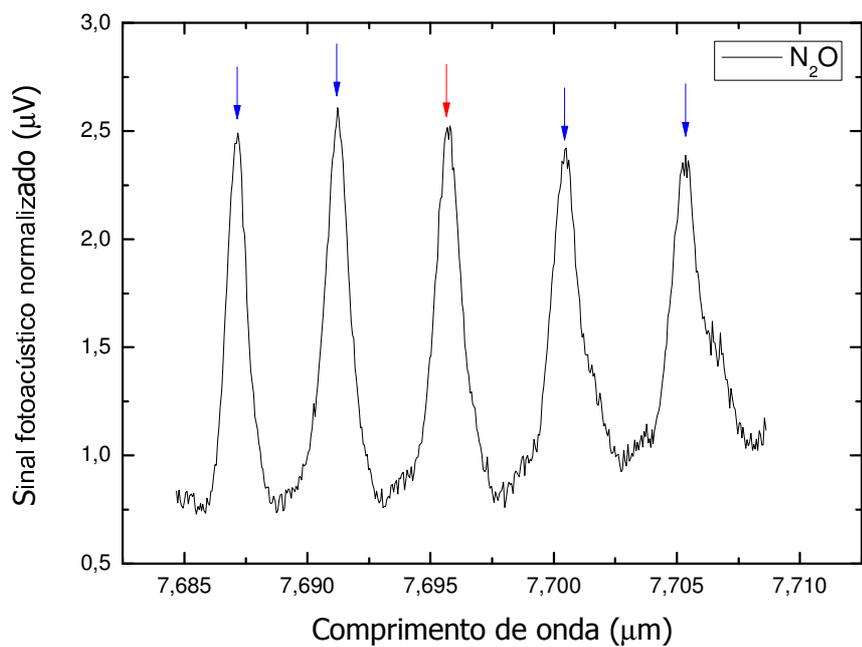


Figura 19: Curvas de varredura do sinal fotoacústico para o gás  $\text{N}_2\text{O}$  em função do (a) comprimento de onda e do (b) número de onda

Comparando os picos de absorção do espectro obtido, figura 19 (b), com os presentes no espectro de referência do banco de dados NorthwestInfrared Database[112], figura 20, observa-se que estes são coincidentes. Desta forma, é possível demonstrar a alta seletividade que os lasers de cascata quântica proporcionam à técnica fotoacústica.

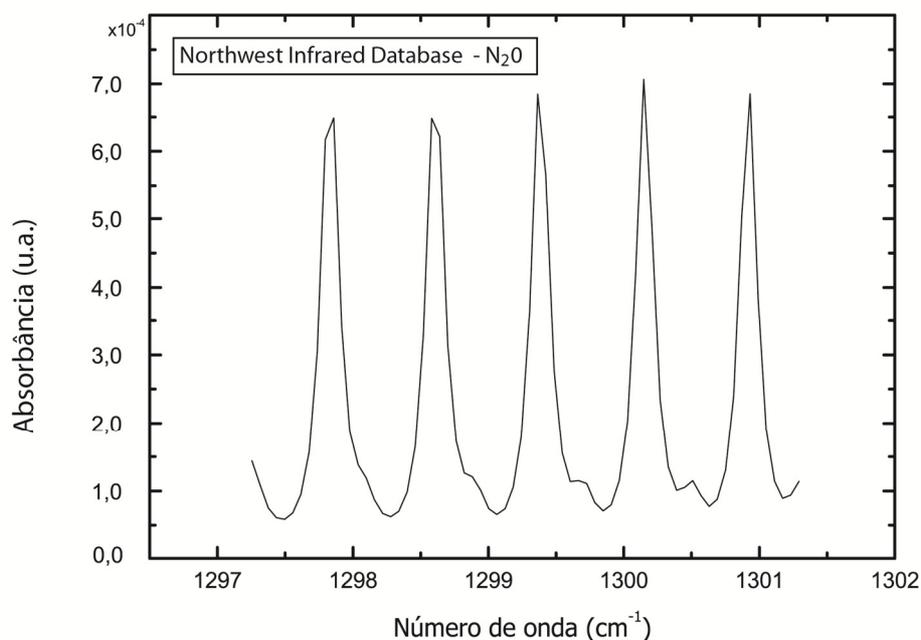


Figura 20: Espectro de absorbância do óxido nitroso obtido a partir do banco de dados NorthwestInfrared Database.[112]

Em uma última etapa, é feita a curva de diluição para calibrar o sistema verificando a dependência linear do sinal fotoacústico com a concentração do gás. O procedimento para a aquisição desta curva é feito a partir das diluições do gás N<sub>2</sub>O certificado em nitrogênio (N<sub>2</sub>), pois este último é considerado inerte, em diferentes concentrações utilizando fluxômetros eletrônicos. Os fluxômetros são conectados em paralelo à entrada de gás da célula fotoacústica e a concentração inicial de 10 ppmv do N<sub>2</sub>O é gradativamente diluída até o valor mínimo detectado pelo sistema.

A figura 21 apresenta a curva de calibração onde foi observada a dependência linear entre o sinal fotoacústico e a concentração de óxido nitroso, conforme esperado e descrito teoricamente na equação 14. O limite de

detecção obtido nessas condições é de 195 ppbv, calculado de acordo com a equação 15, considerando-se o fator  $SNR = 1$ .

A barra de erro vertical representa o desvio padrão referente à variação do sinal fotoacústico ao longo do tempo. Foi considerado um universo de 200 pontos por patamar de diluição, para determinação dos parâmetros estatísticos, média e desvio padrão. A aquisição foi via amplificador lock-in usando 300ms de constante de tempo. A barra de erro horizontal representa a incerteza relativa aos medidores de fluxo de gás, do tipo mássico. A incerteza especificada para ambos é de 1 % do fundo de escala (50 e 300 sccm), o que equivale a aproximadamente 0,5 sccm para o medidor utilizado para o  $N_2O$  e 3 sccm para o utilizado com o nitrogênio.

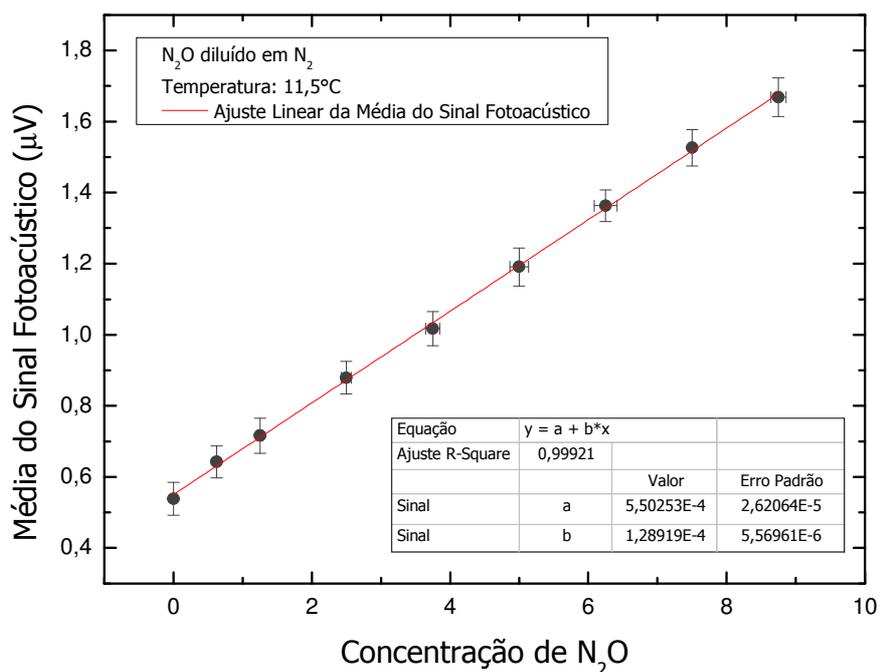


Figura 21: Curva de calibração do sistema detecção fotoacústico para  $N_2O$ .

Os dados de caracterização do sistema apresentados demonstram a aplicabilidade da detecção fotoacústica para a realização das medições das amostras de combustão dos diferentes tipos de diesel e biomassa. O sistema possui não somente alta seletividade como também alta sensibilidade para a detecção de traços dos gases de interesse.

## CAPÍTULO 5. Estudos de emissões gases e particulado no transporte rodoviário Brasileiro

Nesta etapa do trabalho será apresentado um estudo das emissões dos gases dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) além das emissões de particulados, onde se identificou as espécies químicas que constituem os mesmos. As amostras foram coletas na exaustão de ônibus e caminhões na cidade de Campos dos Goytacazes.

O experimento teve como objetivo reproduzir a dinâmica de um trânsito real numa cidade, portanto a escolha dos veículos foi aleatória de modo a verificar os gases presentes *in loco*.

### 5.1. Resultados e Discussão

A matriz de transporte no Brasil foi desenvolvida priorizando a construção de rodovias, nas quais os veículos utilizam intensamente combustíveis fósseis, principalmente o diesel.

Somado a isso, uma frota de caminhões, onde mais 80% destes têm mais de 20 anos de uso, torna extremamente grave o problema da poluição atmosférica nas cidades brasileiras.

Nesse contexto, apresenta-se na tabela 5 os 10 ônibus do município de Campos dos Goytacazes, que fazem parte da frota de transporte coletivo da cidade (Diesel S2000) e que foram analisados quanto a suas emissões de  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$ . Os ônibus foram fabricados entre anos de 1980 a 2006.

Tabela 5: Veículos que fazem parte da frota de transporte coletivo da cidade de Campos dos Goytacazes

	<b>Veículo</b>	<b>Ano</b>
1	Ônibus	1980
2	Ônibus	1981
3	Ônibus	1985
4	Ônibus	1989
5	Ônibus	1996
6	Ônibus	2001
7	Micro Ônibus	2003
8	Micro Ônibus	2004
9	Ônibus	2006
10	Ônibus	2006

Como pode-se observar, as emissões do NO<sub>2</sub> resultantes do regime de alta rotação do motor apresentaram concentrações maiores do que em baixa rotação do motor (figura 22), possivelmente devido ao maior consumo de combustível. As concentrações emitidas pelo ônibus para este gás estão numa faixa de 3 a 868 ppmv. As menores concentrações de emissões do NO<sub>2</sub> são dos micro-ônibus, provavelmente por apresentarem motores menos potentes, isto é, ocorre uma menor queima de combustíveis, portanto menor volume de exaustão.

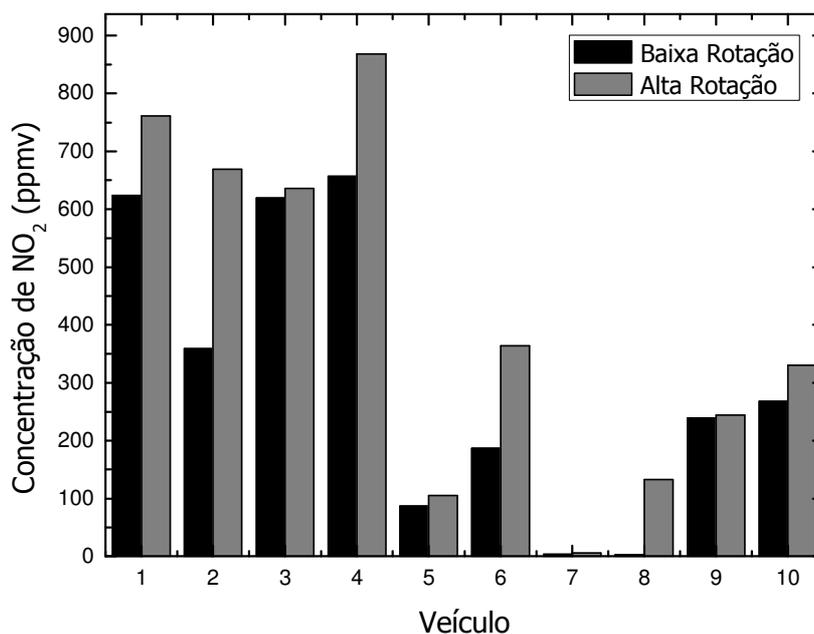


Figura 22: Concentrações de  $\text{NO}_2$  (ppmv) para veículos do transporte coletivo de Campos dos Goytacazes nos regimes de baixa rotação e alta rotação do motor.

No caso das emissões de  $\text{SO}_2$ , a operação em alta rotação do motor também apresentou concentrações maiores do que em baixa rotação do motor (figura 23). Os ônibus 1 e 3 apresentaram um comportamento contrário da tendência observada. As menores concentrações de emissões do  $\text{SO}_2$  também são para os micro-ônibus, provavelmente por apresentarem motores menos potentes. As concentrações emitidas pelos ônibus para este gás estão numa faixa de 9 a 362 ppmv.

Nos veículos 5 e 8 não foi possível determinar a concentração do  $\text{SO}_2$  em alta rotação, mas enfatizamos que ele pode estar presente em concentrações da ordem de ppbv ou sob a forma de  $\text{HSO}_2$ , e por isso não pôde ser detectado.

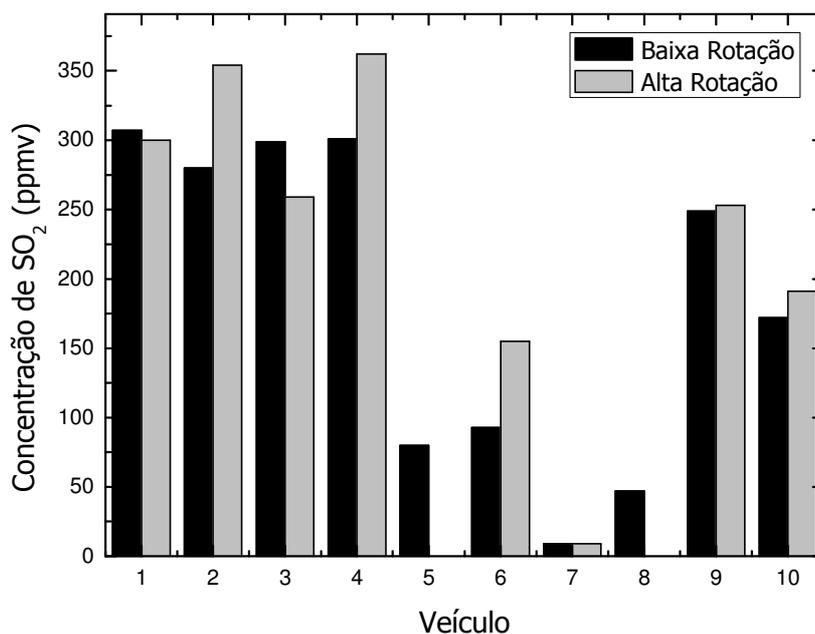


Figura 23: Concentrações de SO<sub>2</sub> (ppmv) para veículos do transporte coletivo de Campos dos Goytacazes nos regimes de baixa rotação e alta rotação do motor.

Na tabela 6 são apresentados os 10 caminhões que transitaram pelo trecho da rodovia BR101 que passa pela cidade de Campos dos Goytacazes, abastecidos com diesel de regiões metropolitanas (S500) e que foram analisados quanto a suas emissões de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>. Os caminhões foram fabricados entre os anos 1975 a 2010.

Tabela 6: Veículos que transitaram pela BR101 em Campos dos Goytacazes, abastecidos com diesel de regiões metropolitanas.

	<b>Veículo</b>	<b>Ano</b>
11	Caminhão	1975
12	Caminhão	1977
13	Caminhão	1991
14	Caminhão	2002
15	Caminhão	2005
16	Caminhão	2006
17	Caminhão	2006
18	Caminhão	2009
19	Caminhão	2009
20	Caminhão	2010

Para as emissões do NO<sub>2</sub> houve uma tendência de maior emissão na operação em alta rotação do motor do que em baixa rotação do motor (Figura 24), possivelmente devido ao maior consumo de combustível em alta rotação. Porém os veículos 18, 19 e 20 apresentaram comportamento diferente do esperado. As concentrações emitidas para este gás estão numa faixa de 2 a 286 ppmv.

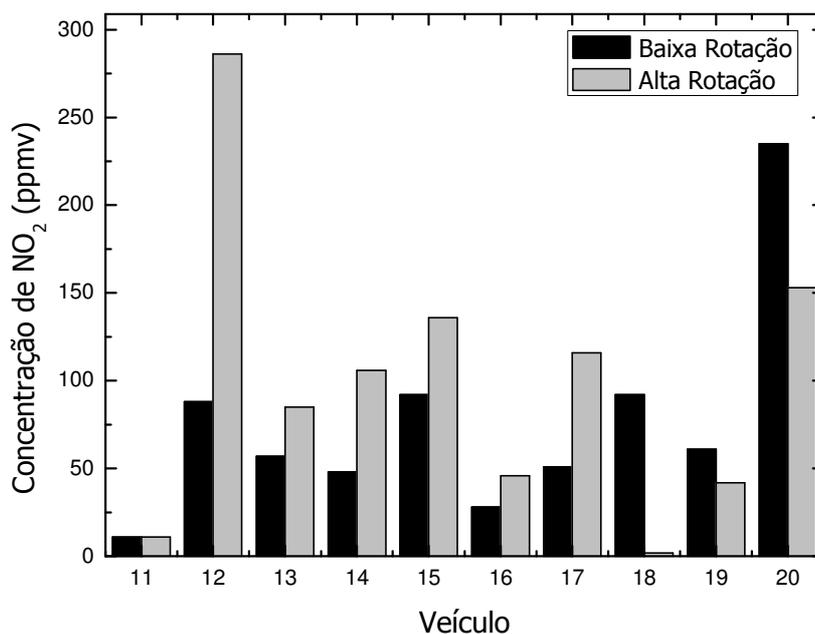


Figura 24: Concentrações de NO<sub>2</sub> (ppmv) para veículos que transitaram pela BR101 em Campos dos Goytacazes nos regimes de baixa rotação e alta rotação do motor.

Para SO<sub>2</sub>, Figura 25, somente os caminhões 11 e 14 foram observados valores de concentrações maiores nas emissões em alta rotação do motor, os demais apresentaram comportamento diferente do esperado. As concentrações emitidas pelos caminhões para este gás estão numa faixa de 2 a 104 ppmv e, assim como nas emissões dos ônibus, em alguns veículos não foi possível determinar a concentração deste gás.

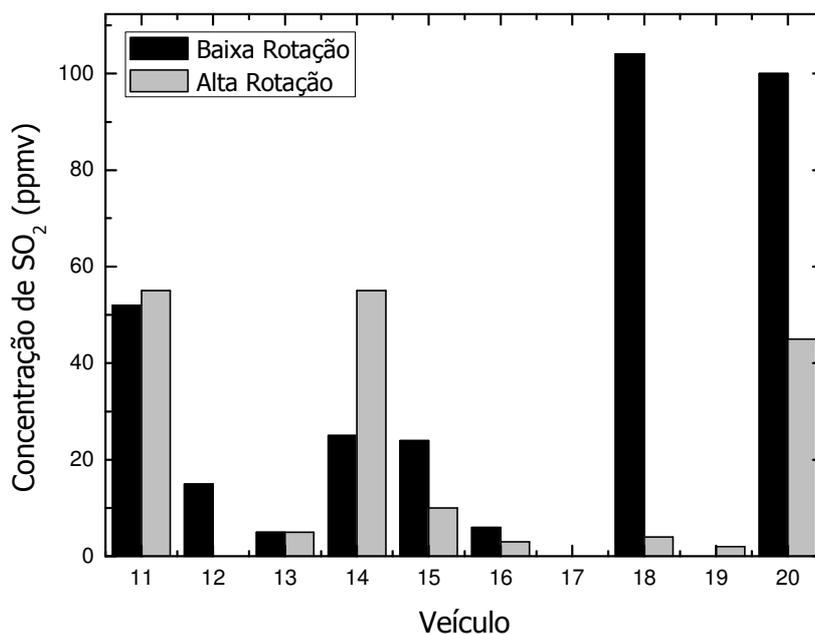


Figura 25: Concentrações de  $\text{SO}_2$  (ppmv) para veículos que transitaram pela BR101 em Campos dos Goytacazes nos regimes de baixa rotação e alta rotação do motor.

Os ônibus e caminhões não apresentaram um padrão regular em suas emissões. Esta dificuldade em estabelecer correlações entre emissões de veículos diferentes e a presença de algum comportamento diferente do esperado pela literatura pode estar relacionada a fatores subjetivos como a procedência do combustível, o ano fabricação do veículo, a marca do veículo, a manutenção adequada, as condições de operação, dentre outros fatores.

Nota-se também que as emissões do gás  $\text{SO}_2$  são maiores nos ônibus do que nos caminhões, este fator está possivelmente ligado ao uso do combustível já que os ônibus analisados fazem parte da frota do transporte coletivo municipal e foram abastecidos com o diesel da Petrobras padrão interior (S2000), enquanto que os caminhões analisados trafegavam pela rodovia BR101 vinham das regiões metropolitanas e foram abastecidos com diesel da Petrobras padrão metropolitano (S500). O comportamento também foi percebido para gás  $\text{NO}_2$  onde os ônibus emitem esse gás em concentrações maiores que os caminhões.

Os gases  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$  foram detectados em altas concentrações (ppmv), como mostradas nas tabelas 5 e 6, levando a um grave problema ambiental e social brasileiro, pois são gases formadores de chuva ácida, precursores de ozônio troposférico, principais constituintes do smog fotoquímico, moduladores e precursores de gases estufa ( $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_3$ ), redutores da camada de ozônio e danosos a saúde humana.

Em se tratando da emissão de material particulado, esta está relacionada com a queima do combustível diesel e do óleo lubrificante e com o desgaste dos rolamentos e materiais do motor. Na Tabela 7 são apresentados os vários elementos constituintes da fuligem acumulada nos filtros coletores provenientes da exaustão de motores diesel para o grupo dos ônibus e o grupo dos caminhões. Estas amostras foram acumuladas durante as coletas dos gases nos caminhões e ônibus.

Tabela 7: Análise elementar por EDS-XRF amostra de particulado

<b>Elemento</b>	<b>Concentrações por amostra de particulado (wt%)</b>	
	<b>Ônibus</b>	<b>Caminhões</b>
<b>S</b>	52,67	30,08
<b>Fe</b>	16,51	22,24
<b>Si</b>	11,83	7,63
<b>Ca</b>	9,00	23,82
<b>Zn</b>	2,95	12,10
<b>P</b>	1,85	2,11
<b>Ni</b>	1,37	0,29
<b>Cr</b>	0,69	0,56
<b>Ti</b>	0,62	0,44
<b>Mn</b>	0,31	0,49
<b>Cu</b>	0,18	0,24

Elementos como Fe, Zn, Ni e Cu, provavelmente são provenientes da degradação das partes metálicas estruturais dos motores e são metais perigosos ao serem inalados por seres humanos. Elementos como Mn, Cr e Fe, originaram-se provavelmente das corrosões internas de peças de aço inoxidável, sendo, principalmente o cromo, um metal pesado bastante tóxico

para humanos. Elementos como o Si pode ser possível contaminação da amostra com a poeira do ambiente, o P contaminação ambiental de resíduos de detergente e aditivos de lubrificantes, o K e o Ca de resíduos de catalisadores como o KOH e o CaOH, respectivamente.

Como podemos observar na Tabela 7, foi possível detectar uma diferença na composição do enxofre (S) particulado emitido em ônibus e caminhões. Foi identificada na fuligem da exaustão dos caminhões menor concentração do que na fuligem da exaustão dos ônibus, provavelmente esta diferença se dá devido ao fato do combustível utilizado pelos ônibus ter maior concentração de enxofre (S2000) do que o combustível utilizados pelos caminhões (S500), o que reforça a necessidade de políticas públicas de redução dos poluentes.

## CAPÍTULO 6. Estudo de emissões gases provenientes do uso do diesel tipo S 2000, S10 e S10 podium.

Nesta etapa do trabalho são apresentados os resultados das análises dos gases poluentes provenientes da combustão das amostras de diesel S 2000, S10 e S10 podium, num motor de bancada. Os resultados consolidados representam uma média de cinco repetições do mesmo procedimento experimental, para cada amostra. A barra de erro presente nos gráficos representa o desvio padrão, considerando as cinco repetições.

### 6.1 Resultados e Discussão

A figura 26 apresenta os níveis de concentração em ppm das emissões do CO, oriundas da exaustão do motor de bancada, para os 3 tipos de diesel, no modo de alta e baixa rotação.

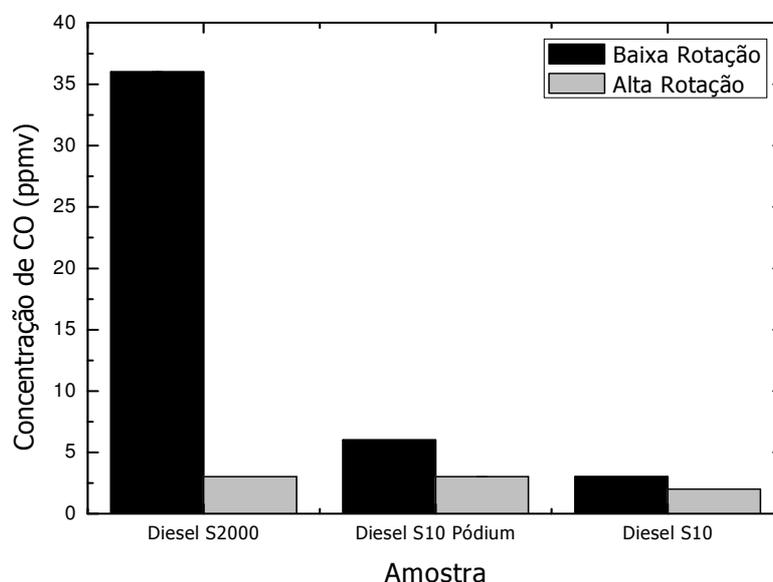


Figura 26: Concentrações de CO (ppm) nas emissões provenientes do motor de bancada em baixa rotação e alta rotação, para três tipos de diesel.

A figura 26 mostra que as emissões do gás CO foram maiores para o diesel S2000 no modo baixa rotação, indicando que o teor de enxofre provavelmente dificulta a combustão completa no motor, já que as emissões CO estão vinculadas a uma combustão incompleta do diesel. No modo de alta rotação, as emissões de CO foram semelhantes nos três tipos de diesel.

O diesel S10 Podium é exclusividade da Petrobras (postos) contém aditivos especiais é o único com um sistema de dupla de filtragem, o que remove as partículas sólidas e a água na hora do abastecimento. Estes fatores provavelmente melhoraram a eficiência da combustão, o que reduziu as emissões de CO.

Podemos observar também que para os três diesel em estudo as emissões de CO foram maiores para modo de baixa rotação, isto devido a uma diminuição da eficiência da combustão para este modo de operação, quando comparado ao de alta rotação.

São apresentados na figura 27 as concentrações em % das emissões do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) oriundas da exaustão do motor de bancada para os 3 tipos de diesel, para ambos os modos de rotação (alta e baixa).

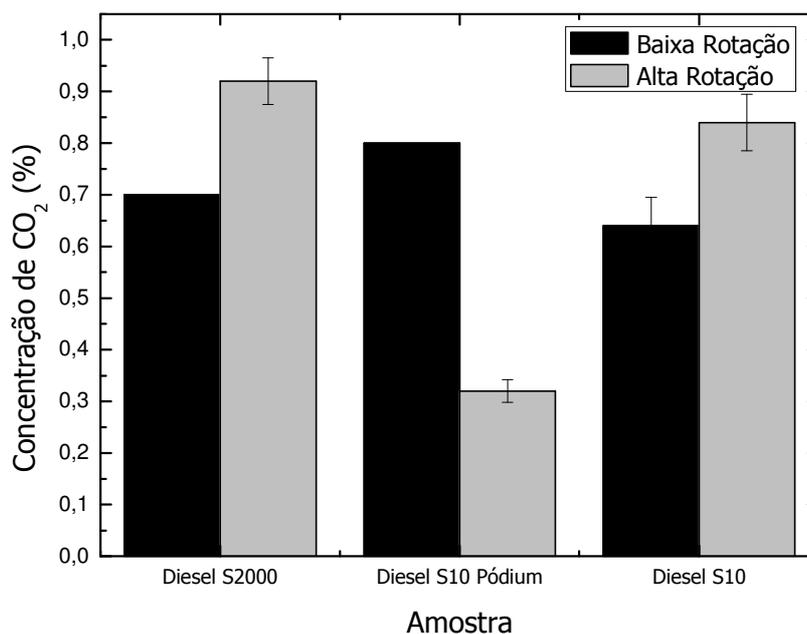


Figura 27: Concentrações de CO<sub>2</sub> (%) nas emissões provenientes do motor de bancada em baixa rotação e alta rotação, para três tipos de diesel.

Na Figura 27 pode-se observar que a emissão de CO<sub>2</sub> foi superior para diesel S2000 e o diesel S10, para o modo de alta rotação. Isso é justificado, uma vez que no modo de alta rotação do motor, mais combustível está sendo queimado, gerando, portanto, o CO<sub>2</sub>, que é produto da combustão completa. Porém o diesel S10 Podium apresentou um comportamento anômalo que pode está relacionado com tipo de motor utilizado. O maior valor das emissões do CO<sub>2</sub> foi detectado para o diesel S2000 indicando que o uso deste não seria ambientalmente recomendado para medidas de redução das emissões deste gás. É importante o monitoramento desse gás, pois ele é o principal causador do efeito estufa.

São apresentadas na figura 28 as concentrações em ppmv das emissões do óxido nítrico NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) oriundas da exaustão do motor de bancada para os 3 tipos de diesel, no modo de alta e baixa rotação.

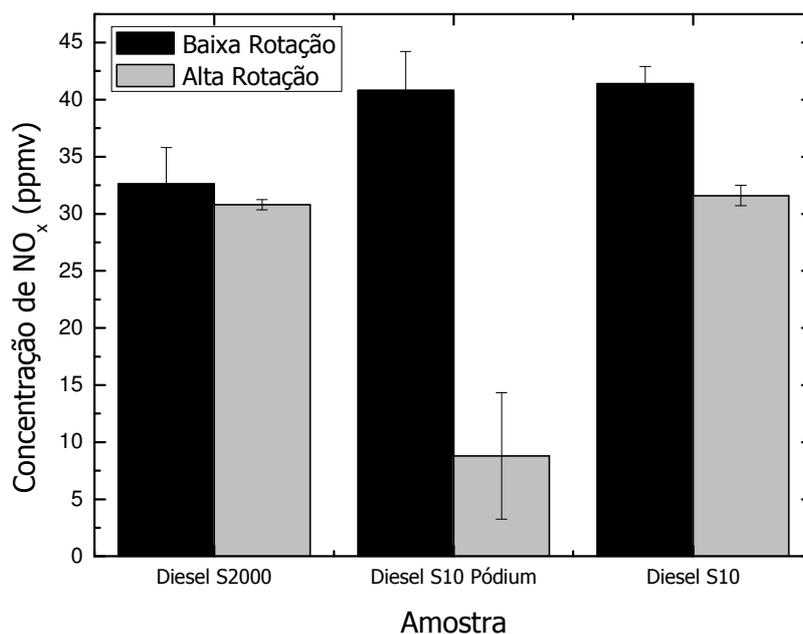


Figura 28: Concentrações de  $\text{NO}_x$  (ppm) nas emissões provenientes do motor de bancada em baixa rotação e alta rotação, para três tipos de diesel.

Na figura 28 pode-se observar que as emissões de  $\text{NO}_x$  são maiores para modo de baixa rotação, não é um comportamento padrão para diesel em motores veiculares, pois o  $\text{NO}_x$  é gerado pela reação do oxigênio e nitrogênio presentes no ar quando submetido a elevada temperatura. As maiores temperaturas dentro de um motor veicular são alcançadas no regime de alta rotação. Uma possível explicação para este resultado e o tipo de motor (bancada) que foi utilizado neste experimento ser de potencia muito baixa quando comparada aos motores veiculares. Isto poderia não gerar diferenças de temperaturas acentuadas entre os dois modos, não sendo para este tipo de motor um fator preponderante na geração do  $\text{NO}_x$ . Além disso são misturados os diesel (S10 Podium) e o (S10) substancias para melhorar seu desempenho (aditivos) que podem conter nitrogênio em sua composição em concentração diferente, já que a Petrobras não divulga qual composição destes aditivos, então estes podem influenciar na formação de maiores ou menores concentrações das emissões do  $\text{NO}_x$ . Para caso do diesel (S 2000), sem presença de aditivos, e quanto usados em motores veiculares que geralmente

dispõem catalisadores (filtros), a presença de altos teores de enxofre (S2000) na combustão contribui para denominado envenenamento do catalisador, não propiciando um desempenho satisfatório do mesmo nas reduções  $\text{NO}_x$ . Como o motor aqui utilizado não tem a presença de catalisadores, o que possivelmente proporcionou uma emissão considerável de  $\text{NO}_x$  neste estudo.

São apresentadas na figura 29 as concentrações em ppmv das emissões do óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) oriundas da exaustão do motor de bancada para os 3 tipos de diesel, no modo de alta e baixa rotação.

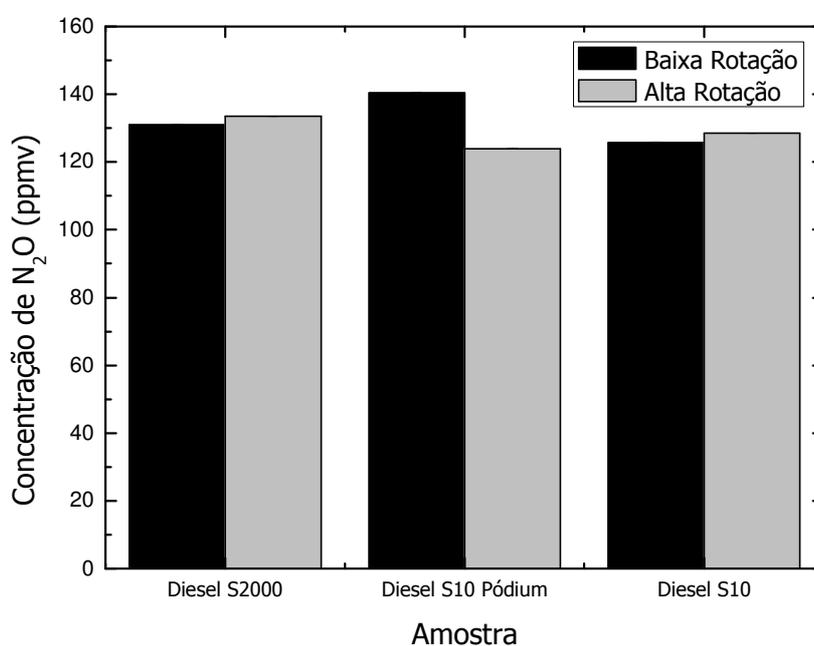


Figura 29: Concentrações de  $\text{N}_2\text{O}$  (ppm) nas emissões provenientes do motor de bancada em baixa rotação e alta rotação, para três tipos de diesel.

Na figura 29 pode-se observar que as emissões de  $\text{N}_2\text{O}$ . Para o caso do diesel (S2000) a emissão do  $\text{N}_2\text{O}$  no modo de alta rotação foi ligeiramente maior do que as emitidas para o modo de baixa rotação. O que não permite afirmar com certeza que a variação de temperatura influenciou ou se foi a composição do diesel, já que o mesmo é hidrocarboneto e possivelmente não possui nitrogênio em sua formulação. Para os diesel (S10 Podium) e (S10) vemos que apenas para (S10) a emissão do  $\text{N}_2\text{O}$  foi ligeiramente maior para

modo de alta rotação do que para modo de baixa rotação. E para (S10 Podium) este comportamento foi invertido no que se concerne a comparação entre emissões no modo de alta e baixa rotação. Esta pequena diferença na emissão do  $N_2O$  nos modos de operação do motor para o diesel (S10 Podium) e o (S10) podem ainda esta relacionadas com os aditivos neles colocados pela Petrobras, que poderiam fornecer mais do nitrogênio na hora da combustão.

Seria interessante neste estudo determinar as concentrações emitidas do gás  $SO_2$  da combustão do motor de bancada para os 3 diesel, já que as concentrações no teor de enxofre foram alteradas pela Petrobras, para reduzir as emissões SO gases e material particulado, cujas composições são constituídas de enxofre. Mas o equipamento que dispúnhamos para detecção do  $SO_2$  (analísadores eletroquímicos) tem um limite de detecção na faixa de ppmv e além disso pode ocorrer que o enxofre gerado pela combustão reaja com vapor d'água e parte deste seja transformado em ácido sulfúrico, ocasionando uma redução na formação do  $SO_2$ . Portanto, as concentrações de  $SO_2$  possivelmente estavam abaixo da capacidade de detecção dos analisadores.

Os gases detectados neste estudo, tais como: CO,  $NO_x$ ,  $CO_2$  e  $N_2O$  são potentes poluidores ambientais. Os gases  $CO_2$  e o  $N_2O$  são poderosos gases estufa e o  $N_2O$  também é considerado um destruidor da camada de ozônio estratosférico. O gás CO é altamente nocivo a saúde humana, sendo considerado um modulador do metano (estufa) na atmosférica, devido ao fato dele reagir com o grupo  $OH^-$  disponível na atmosfera. O gás  $NO_x$  em contato com os VOCs (voláteis orgânicos), que são emitidos em grande quantidade na combustão do diesel e na presença de radiação solar, formam o temido ozônio troposférico, principal constituinte do smog fotoquímico, além ser potente gás estufa e altamente danoso a saúde humana. Portanto o  $NO_x$  pode ser considerado com precursor do ozônio. Portanto o uso do diesel, mesmo com a redução dos teores de enxofre que é uma atitude correta ambientalmente, continua a ser um terrível poluidor ambiental, além não ser um combustível não renovável. O problema da poluição atmosférica é grave no Brasil, devido ao intenso uso de diesel em nossa matriz de transporte, que é eminentemente rodoviária e que nos últimos anos vem priorizando os transporte

individualizados em detrimento a transporte coletivos, o que leva aos transtornos dos grandes engarrafamentos nos nossos principais centros urbanos. Isto acarreta enormes prejuízos econômicos e um agrava um problema de saúde pública, isto aumenta as doenças causadas pelas emissões de gases tóxicos.

## CAPÍTULO 7. Estudo de emissões de gases provenientes da queima da palha e do bagaço (cogeração de energia) da cana-de-açúcar.

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para as emissões de gases poluentes e de material particulado provenientes da queima da palha e do bagaço da cana-de-açúcar. As queimas foram realizadas no laboratório de Zootecnia e Nutrição Animal (LZNA) da UENF em um forno do tipo Pallemax (modelo E-148 da Palley Industrial Ltda) e as amostras gasosas coletadas diretamente da sua exaustão. Como produto da queima, obteve-se um material semelhante à fuligem, o qual foi analisado no espectrômetro de fluorescência de raios-X do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV), também da UENF.

### 7.1 Resultados e Discussão para a Palha

O uso do etanol no setor de transporte é crescente no Brasil. Entretanto, é preciso levar em consideração que a emissão de gases devido à utilização deste biocombustível não ocorre somente durante a sua combustão nos veículos em rodovias, mas também em diversas etapas de sua cadeia produtiva, principalmente na agrícola. A palha, por exemplo, é queimada durante o processo de extração da cana-de-açúcar nos canaviais, ao passo que o bagaço é queimado nas usinas sucroalcooleiras, nos processos de cogeração de energia.

A figura 30 apresenta os resultados obtidos para as emissões do gás monóxido de carbono (CO), com concentrações em ppmv, oriundas da queima da palha nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C.

Verifica-se que para uma temperatura de 250 °C as medidas das emissões foram de 11.000 ppmv. A concentração deste gás elevou-se até o valor máximo de 18.000 ppmv na temperatura de 350 °C. Em seguida, houve

uma redução da emissão de CO, alcançando uma concentração de 11.500 ppmv na temperatura de 400 °C.

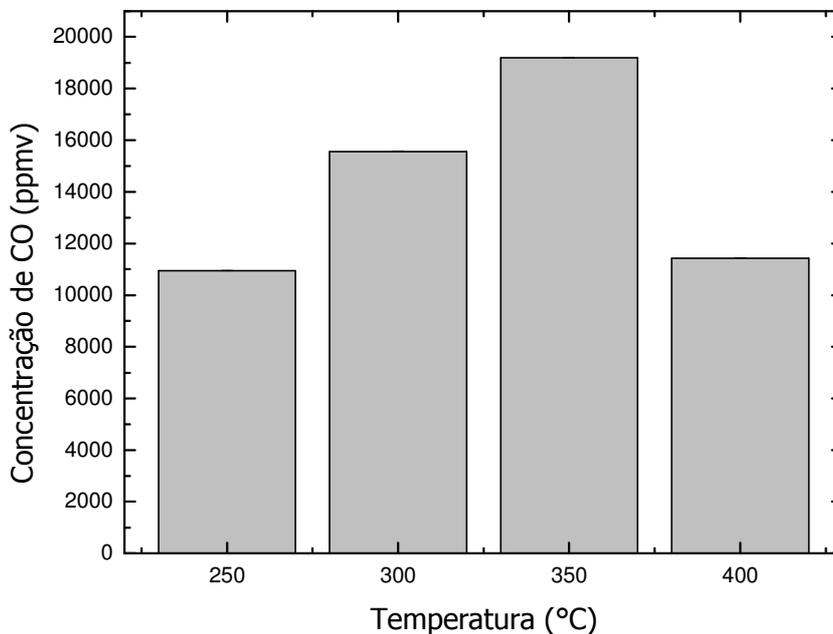


Figura 30: Concentrações de CO (ppmv) nas emissões provenientes da queima da palha nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C.

A partir da temperatura de 400 °C observa-se uma redução abrupta nos valores das emissões do gás e o material residual apresentou uma aparência de fuligem. Este mesmo comportamento foi observado para todas as amostras estudadas.

Os resultados obtidos para as emissões do gás dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), com concentrações em %, oriundas da queima da palha nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C, são apresentados na figura 31.

Observa-se que as emissões de  $\text{CO}_2$  também apresentaram valores crescentes desde a temperatura de 250 °C até a temperatura de 350 °C, onde alcançou o valor máximo de 6,0 %. A partir de então, as emissões de  $\text{CO}_2$  reduziram e chegaram a 5,5 % na temperatura de 400 °C

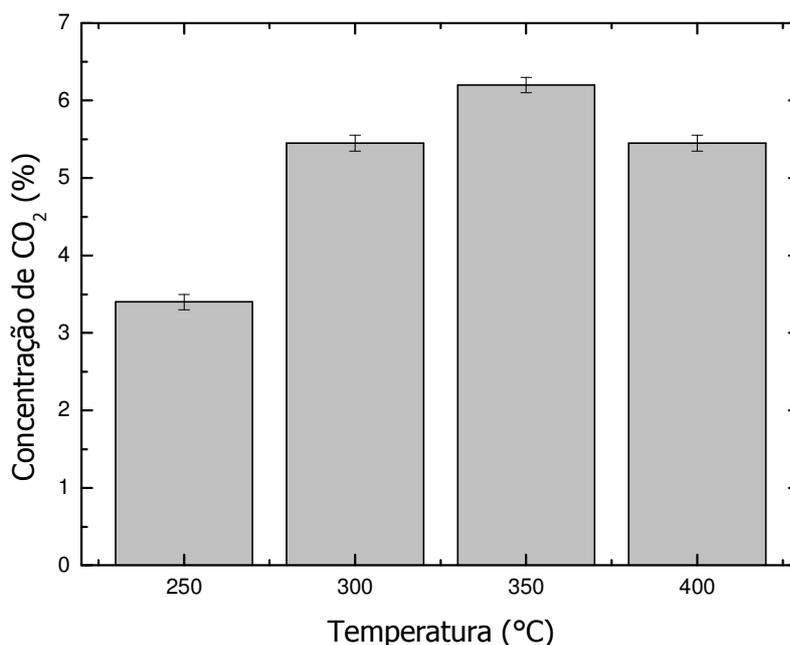


Figura 31: Concentrações de CO<sub>2</sub> (%) nas emissões provenientes da queima da palha nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C

A figura 32 mostra os resultados obtidos para as emissões dos óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub> que equivale a NO + NO<sub>2</sub>), com concentrações em ppmv, obtidas a partir da queima da palha nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C.

Na temperatura de 250 °C obteve-se uma concentração de 80 ppmv de NO<sub>x</sub> e, aproximadamente, 100 ppmv na temperatura de 300 °C. O máximo da emissão ocorreu na temperatura de 350 °C apresentando uma concentração de 110 ppmv. Em seguida, houve uma redução da emissão de NO<sub>x</sub>, alcançando uma concentração de 70 ppmv na temperatura de 400 °C.

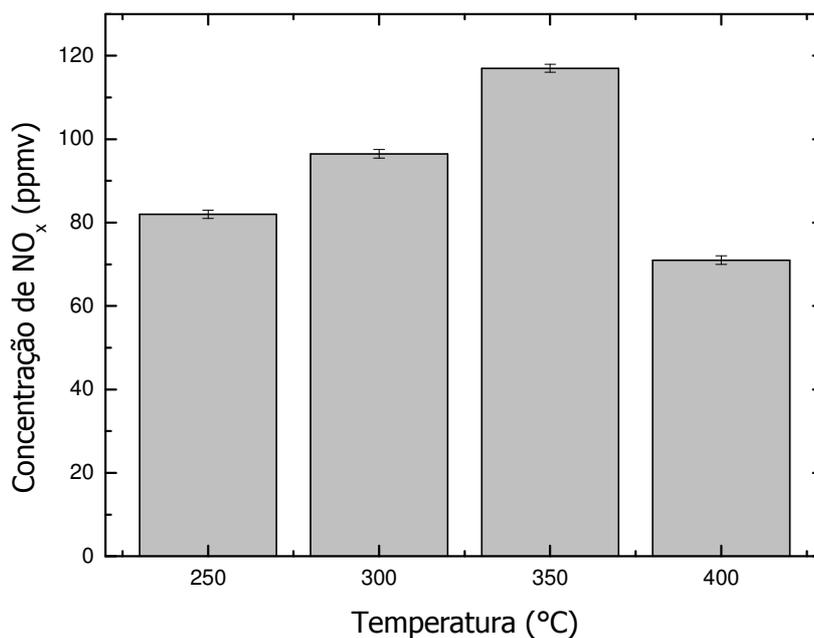


Figura 32: Concentrações de NO<sub>x</sub> (ppmv) nas emissões provenientes da queima da palha nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C.

Os resultados obtidos para as emissões de dióxido enxofre (SO<sub>2</sub>), com concentrações em ppmv, provenientes da queima da palha nas temperaturas de 250, 300, 350, 400 °C, são apresentados na figura 33.

Diferente do que foi observado para os gases CO, CO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>, as emissões de SO<sub>2</sub> diminuíram com o aumento da temperatura de queima. Verificou-se que o pico de emissão deste gás ocorreu na temperatura de 250 °C, onde atingiu uma concentração de, aproximadamente, 140 ppmv, reduzindo gradativamente até atingir o valor de 15 ppmv, na temperatura de 400 °C.

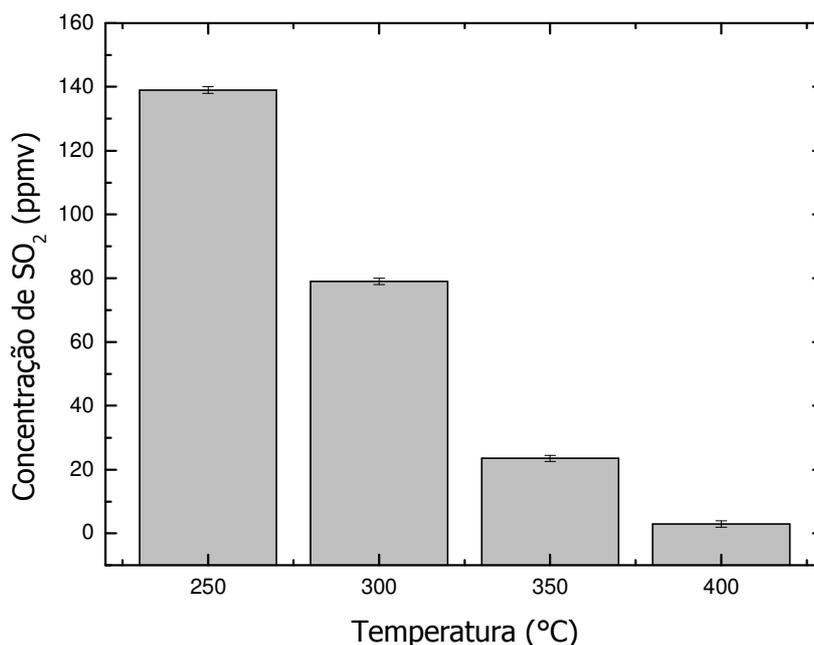


Figura 33: Concentrações de SO<sub>2</sub> (ppmv) nas emissões provenientes da queima da palha nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C.

A figura 34 mostra os resultados obtidos para as emissões óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), em níveis de ppmv, obtidas a partir da queima da palha nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C.

Verifica-se que as emissões do gás N<sub>2</sub>O não apresentaram um padrão regular. Em 250 °C as emissões atingiram uma concentração de 4,8 ppmv e com o aumento da temperatura em 50 °C o valor de emissão do gás passou para uma concentração de 10,5 ppmv, onde atingiu o seu máximo. Na temperatura de 350 e 400 °C houve, então, a redução da emissão do gás N<sub>2</sub>O alcançando o valor de 6,0 e 8,0 ppmv, respectivamente.

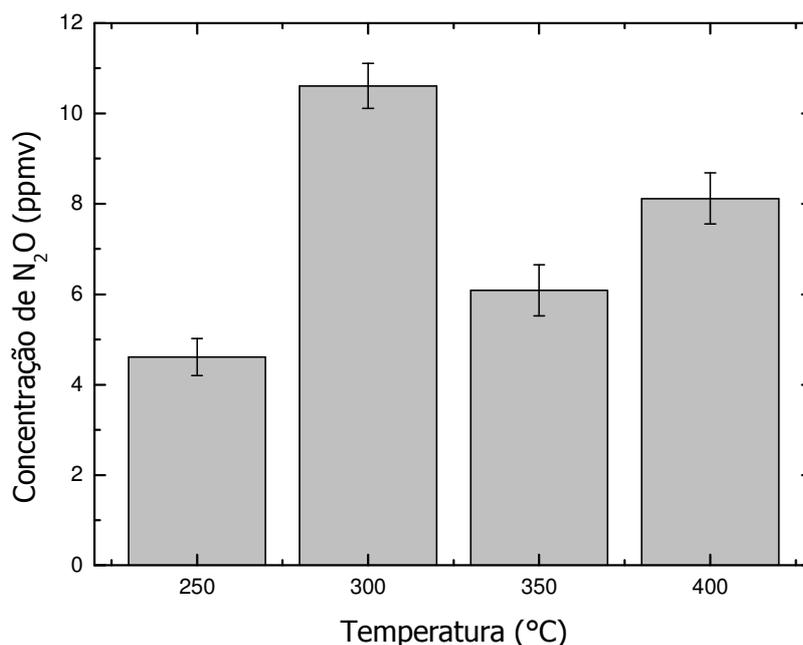


Figura 34: Concentrações de N<sub>2</sub>O (ppmv) nas emissões provenientes da queima da palha nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados obtidos para a fuligem, oriunda da queima da palha, em fluorescência de raios-X. Os elementos químicos aqui apresentados são formadores do material particulado que é lançado na atmosfera durante a queima da palha. A queima é realizada em fazendas produtoras de cana-de-açúcar, presentes em diversas regiões brasileiras que possuem indústria sucroalcooleira, como por exemplo, o município de Campos dos Goytacazes.

Elementos como Si, Fe, Ti e Ca podem ser atribuídos a contaminação da palha pelo solo durante manejo das queimadas. A presença do P e S é um indicativo de componentes bio-orgânicos no material particulado. Elementos químicos como P, S, K, Mn, Zn, Cu, Sr são essenciais para a planta e absorvidos do solo durante seu crescimento, sendo liberados na queima das folhas [54, 113-116].

Os elementos citados acima podem reagir e formar espécies mistas que causam sérios danos à saúde humana. A emissão de material particulado

formado por espécies mistas de minerais de aluminossilicatos e de matéria de origem orgânica pode estar relacionada ao fato de a maior parte das folhas da cana-de-açúcar serem cobertas com uma camada espessa de solo e poeira. Recentemente, alguns autores relataram que a poeira inalada do solo é retida nos pulmões e provoca irritação e danos, o que pode resultar em doenças como bronquite, fibrose (pneumoconiose) e câncer [117-121]. Portanto, a inalação de espécies mistas de aluminossilicatos no material particulado pode estar relacionada ao aumento na incidência internação hospitalar durante o período de queimada da cana-de-açúcar[119-123].

Tabela 8: Resultados de análises de fluorescência de raios X em fuligem procedente da queima da palha da cana, com o percentual de alguns elementos formadores.

<b>Elemento</b>	<b>%</b>
Si	46,738
Ca	20,463
K	18,583
Fe	6,157
S	4,611
P	1,337
Ti	1,261
Mn	0,620
Cu	0,100
Zn	0,066
Sr	0,035

Conclui-se que a prática corriqueira no Brasil de queima da palha da cana-de-açúcar é uma significativa fonte de poluição atmosférica, uma vez que foram detectados e mensurados emissões gasosas de CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub> e identificado a presença de elementos como Si, Ca, K, Fe, S, P, Ti, Mn, Cu, Zn e Sr no material particulado. Principalmente para as populações que habitam o entorno das regiões sucroalcooleiras, as queimadas se mostram altamente danosa à saúde. Além disso, diversos estudos científicos enfatizam o grande impacto ambiental que as regiões produtoras de açúcar e etanol têm sofrido devido às queimadas, como por exemplo, o ocorre no estado de São Paulo, maior produtor nacional [119-123].

## 7.2 Resultados e Discussão para o Bagaço

A cana-de-açúcar possui grande potencial energético. 1.000 Kg da cana-de-açúcar podem gerar até 276 Kg de bagaço, o que equivale a 598.000 Kcal de energia. O bagaço pode ser utilizado para produção de etanol celulósico, ou etanol de 2<sup>a</sup> geração, como também é chamado. Porém, atualmente, a grande utilização do bagaço é o seu aproveitamento como combustível das caldeiras, gerando vapor para aquecimento e para geração de energia elétrica que pode ser utilizado para consumo na própria usina ou para venda às concessionárias. O grau de eficiência do sistema de cogeração ou geração depende da tecnologia empregada em cada usina. [124, 125]

São apresentados na figura 35 os resultados obtidos para as emissões do monóxido carbono (CO), com concentrações em ppmv, procedentes da queima do bagaço nas temperaturas de 250, 300, 350, 400 °C.

Observa-se que as emissões do CO cresceram gradativamente com o aumento da temperatura. Em 250 °C obteve-se um valor de concentração de 2.500 ppmv, a menor concentração registrada. Na temperatura de 300 °C a concentração deste gás aumentou para 8.500 ppmv, alcançando o valor de 21.000 ppmv nas temperaturas de 350 e 400 °C.

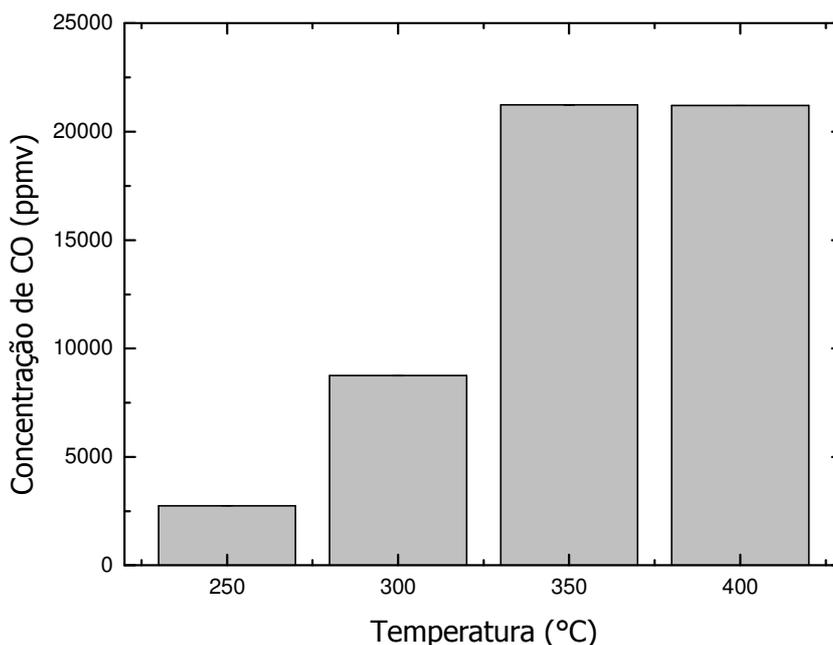


Figura 35: Concentrações de CO (ppmv) nas emissões provenientes da queima do bagaço nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C.

Os resultados obtidos para as emissões do gás dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), com concentrações em %, oriundas da queima do bagaço nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C, são apresentados na figura 36.

Verifica-se que as emissões de  $\text{CO}_2$  apresentaram o mesmo comportamento observado para o CO. A concentração deste gás aumentou gradativamente com o aumento da temperatura. Em 250 °C obteve-se a menor concentração, 3,0%. Na temperatura de 300 °C atingiu 3,8 % e para 350 °C a concentração do  $\text{CO}_2$  aumentou para 8,0 %. Em 400 °C alcançou o valor máximo de 8,2 %.

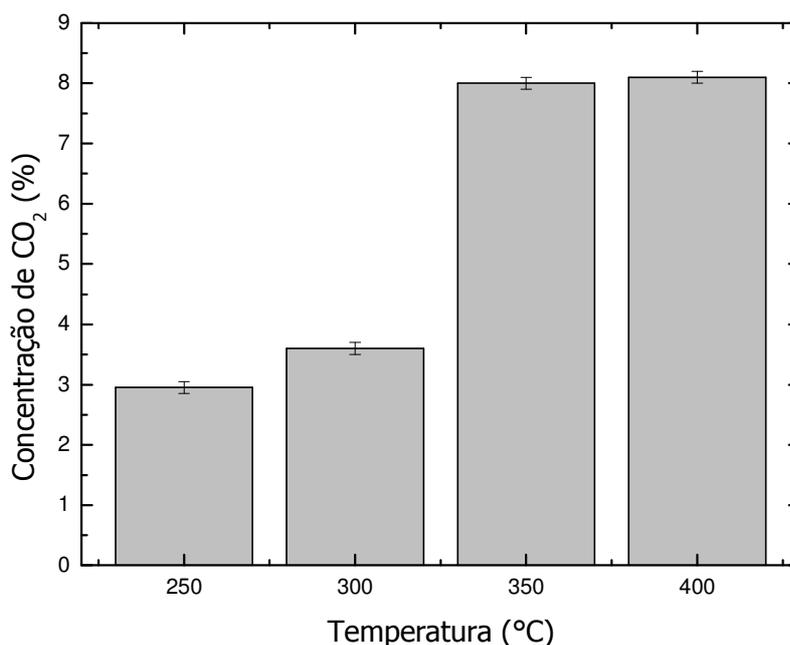


Figura 36: Concentrações de CO<sub>2</sub> (%) nas emissões provenientes da queima do bagaço nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C.

A figura 37 mostra os resultados obtidos para as emissões dos óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub> que equivale a NO + NO<sub>2</sub>), com concentrações em ppmv, obtidas a partir da queima do bagaço nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C.

As emissões de NO<sub>x</sub> para a queima do bagaço apresentou comportamento semelhante ao da queima da palha, porém com concentrações consideravelmente menores. Na temperatura de 250 °C obteve-se uma concentração de 12 ppmv de NO<sub>x</sub> e, aproximadamente, 70 ppmv na temperatura de 300 °C. O máximo da emissão ocorreu na temperatura de 350 °C apresentando uma concentração de 95 ppmv. Em seguida, houve uma redução da emissão de NO<sub>x</sub>, alcançando uma concentração de 80 ppmv na temperatura de 400 °C.

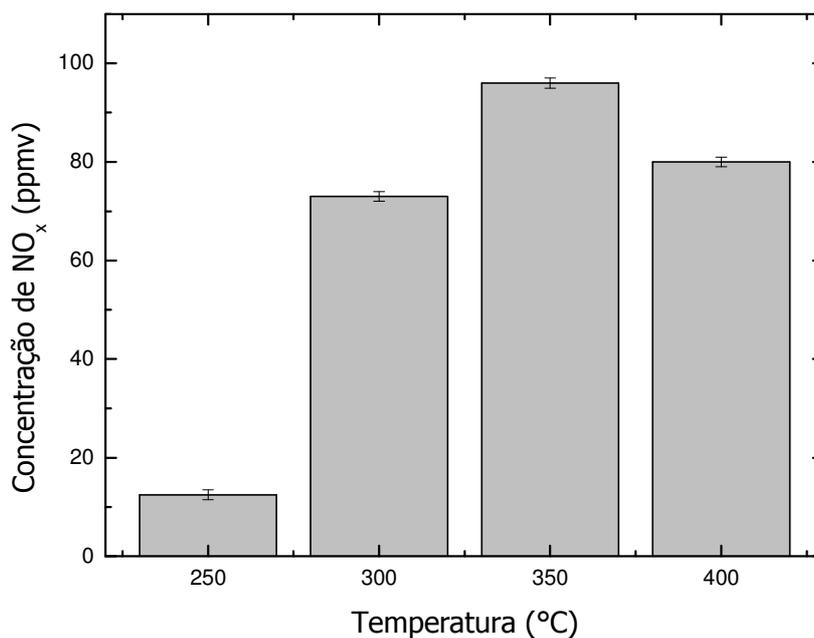


Figura 37: Concentrações de NO (ppmv) nas emissões provenientes da queima do bagaço nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C.

Os resultados obtidos para as emissões de dióxido enxofre (SO<sub>2</sub>), com concentrações em ppmv, provenientes da queima do bagaço nas temperaturas de 250, 300, 350, 400 °C, são apresentados na figura 38.

Verifica-se que para uma temperatura de 250 °C as medidas das emissões foram de 13,5 ppmv. A concentração deste gás elevou-se até o valor máximo de 42,5 ppmv na temperatura de 350 °C. Em seguida, houve uma redução da emissão de SO<sub>2</sub> onde a concentração de 2,5 ppmv foi registrada na temperatura de 400 °C.

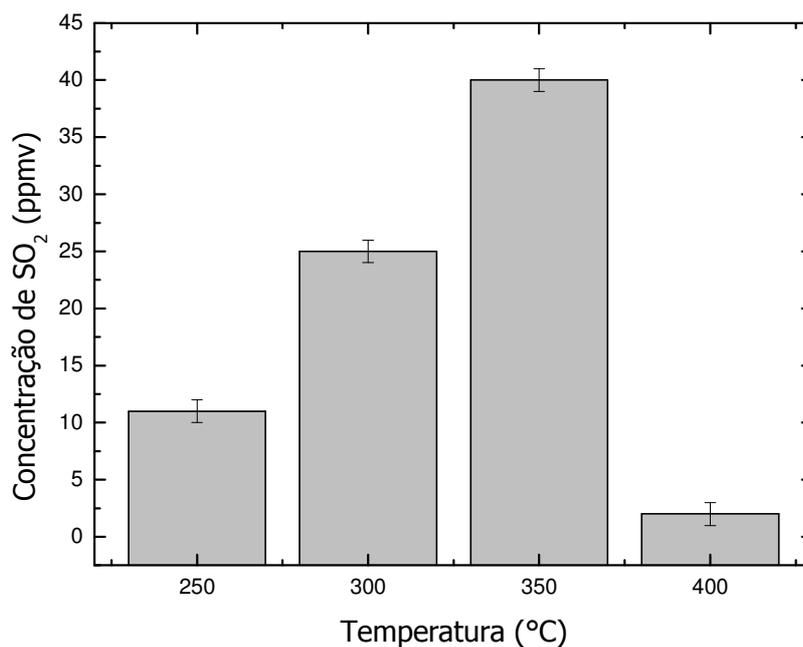


Figura 38: Concentrações de SO<sub>2</sub> (ppmv) nas emissões provenientes da queima do bagaço nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C.

A figura 39 expõe os resultados obtidos para as emissões óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), em níveis de ppmv, obtidas a partir da queima do bagaço nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C.

Verifica-se que as emissões do gás N<sub>2</sub>O oriundos da queima do bagaço não apresentaram um padrão regular, assim como foi observado para as emissões deste gás provenientes da queima da palha. Em 250 °C as emissões atingiram a concentração mínima de 1,2 ppmv. Na temperatura de 300 °C o valor de emissão do N<sub>2</sub>O passou para uma concentração de 7 ppmv. Em 350 °C obteve-se uma concentração de 6,2 ppmv e em 400 °C atingiu seu máximo alcançando o valor de 8,3 ppmv.

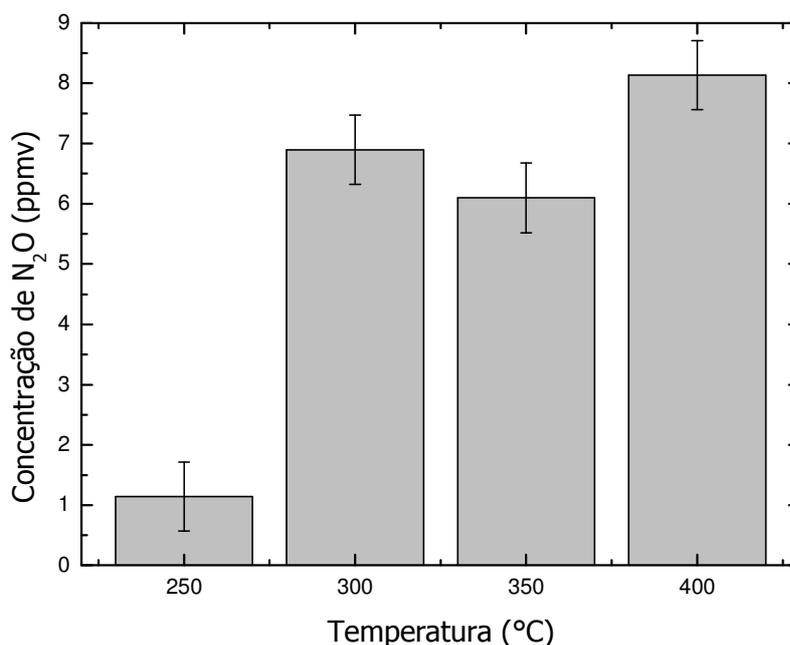


Figura 39: Concentrações de N<sub>2</sub>O (ppmv) nas emissões provenientes da queima do bagaço nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados obtidos para a fuligem, oriunda da queima do bagaço, em fluorescência de raios-X. Os elementos químicos aqui apresentados são formadores do material particulado provenientes da queima do bagaço em usinas de cogeração de energia.

Tabela 9: Resultados de análises de fluorescência de raios X em fuligem da queima do bagaço utilizado para alimentar as caldeiras em usinas de cogeração de energia, com o percentual de alguns elementos formadores

Elemento	%
Si	47,904
Al	16,017
K	13,385
Fe	8,326
Ca	7,696
S	4,019
Ti	1,752
Mn	0,404
Sc	0,204

V	0,128
Cu	0,074
Zn	0,071
Sr	0,020

Elementos como Si, Fe, Ti e Ca podem ser atribuídos a contaminação da amostra pelo solo durante manejo. A presença do S é um indicativo de componentes bio-orgânicos no material particulado. Elementos químicos como S, K, Mn, Zn, Cu, Sr são essenciais para a planta e absorvidos do solo durante seu crescimento, sendo liberados na queima. Os elementos metálicos também podem ser oriundos do desgaste das peças metálicas e de aço inoxidável, utilizadas no processo de moagem [54, 113-116].

De acordo com o Protocolo Agroambiental do Estado de São Paulo [126], a eliminação da queima da palha da cana-de-açúcar deve chegar a 100% até 2017. Entretanto, as emissões decorrentes da queima do bagaço devem continuar a curto e médio prazo, pois o bagaço continuará sendo utilizado como fonte de energia pelas indústrias ou para a geração de energia elétrica [127, 128].

A identificação e quantificação dos gases provenientes da queima da palha e bagaço, assim como as espécies químicas presentes no material particulado, tem grande importância nos aspectos de saúde humana e meio ambiente.

A detecção da emissão de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> assim como a identificação de: Si, S, Al, Ca, Fe, K, Cu, Zn, Mn, P, Ti, Sr, Sc, V constituem um fator de risco para as populações das regiões produtoras. Alguns destes metais são sabidamente nocivos à saúde, especialmente quando inalados. Igualmente prejudiciais são gases como o CO, que pode matar por asfixia, ao se ligar a hemoglobina, e o SO<sub>2</sub> que tem efeito corrosivo em mucosas do trato respiratório.

Do ponto de vista ambiental, gases como o CO<sub>2</sub> e o N<sub>2</sub>O são poderosos gases estufa. O N<sub>2</sub>O também é considerado um destruidor da camada de ozônio estratosférico. O CO é um modulador do metano (gás estufa), devido ao

fato dele reagir com o grupo  $\text{OH}^-$  disponível na atmosfera. O gás  $\text{NO}_x$  em contato com os VOCs (voláteis orgânicos) e na presença de radiação solar, formam o ozônio troposférico, principal constituinte do smog fotoquímico, sendo ainda um potente gás estufa. Os gases  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$  são os principais geradores de chuva ácida.

Nota-se que os impactos ao meio ambiente e à saúde humana, produzidos pelos gases emitidos pela queima da biomassa na cadeia produtiva do etanol, são praticamente os mesmos gerados pelo uso do diesel, discutido anteriormente. Portanto, apesar das emissões de  $\text{CO}_2$  serem compensadas pela captura do mesmo (via fotossíntese) durante o crescimento da cana de açúcar, as emissões dos outros gases e do material particulado identificados neste trabalho não deveriam ser desprezados.

Estes resultados legitimam e motivam a continuidade de estudos nesta área, para que seja possível quantificar a totalidade das emissões proveniente das atividades sucroalcooleira no Brasil. O objetivo final é assegurar a sustentabilidade ambiental desta atividade, principalmente no que se refere ao balanço do carbono, contabilizando as emissões de modo mais realista. Como consequência, confere-se uma maior credibilidade aos inventários nacionais de emissões gases estufa. Adicionalmente, atua-se com maior precisão na quantificação destes poluentes com objetivos de proteção à saúde humana. Isto auxilia no desenvolvimento e aplicação de programas de saúde pública, para a prevenção e combate dos possíveis efeitos causados por estes poluentes.

## CAPÍTULO 8. Considerações Finais

Este trabalho apresentou a análise de gases poluentes e de material particulado. As amostras foram provenientes da combustão do óleo diesel, em suas diferentes composições (diesel S2000, S500, S10 e S10 pódium), e da queima da palha e do bagaço da cana-de-açúcar.

Realizamos medidas experimentais da emissão de  $N_2O$  utilizando espectrômetro fotoacústico associado ao laser de cascata quântica. Foi possível comprovar e quantificar a presença deste gás na combustão do óleo diesel (diesel S2000, S10 e S10 pódium), e na queima da palha e do bagaço. Avaliamos, com o auxílio dos analisadores eletroquímicos, TEMPEST100 e OPTIMA7, a presença de  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO_x$  e  $SO_2$  nestas mesmas amostras. Em todos os casos, os poluentes foram detectados na faixa de ppmv. Com a espectroscopia de fluorescência de raios-X, identificamos no material particulado elementos químicos como S, Fe, Si, Ca, Zn, P, Ni, Cr, Ti, Mn, Cu, K, Sr, Al, Sc e V.

Os resultados apontam a necessidade do aprofundamento de estudos na área, ao se propõem produzir e utilizar biocombustíveis, avaliando cada etapa da cadeia de produção. Os biocombustíveis foram propostos pelo IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) com intuito de reduzir as emissões de gases intensificadores do efeito estufa, buscando a economia do baixo carbono[129, 130].

Visando uma redução na emissão de poluentes atmosféricos, uma opção para substituir os combustíveis derivados do petróleo no setor do transporte seria a utilização de biocombustíveis, por exemplo o etanol. O etanol é um combustível renovável e a sua utilização auxilia na mitigação do gás estufa  $CO_2$ . O perfil de sustentabilidade do etanol, contudo, tem sido recentemente questionado por muitos pesquisadores em relação aos impactos diretos ou indiretos do uso terra, a poluição e consumo de água, da competição energia/alimento, além da queima do bagaço e do uso do óleo diesel em sua cadeia de produção.

Este estudo considera importantes os avanços tecnológicos da Petrobras em relação à fabricação de diesel com menores teores de enxofre em sua composição. Os resultados obtidos mostram que os esforços foram positivos e que políticas públicas de redução de poluentes, de incentivo ao transporte coletivo e ao consumo consciente podem corroborar com a melhoria da qualidade do ar e, conseqüentemente, da saúde pública.

Entretanto, os resultados põem em dúvida a sustentabilidade ambiental da cadeia produtiva de etanol no Brasil. Observamos que o etanol, apesar de mitigar a emissão de CO<sub>2</sub> em relação ao combustível fóssil, gera muitos outros impactos ambientais e sociais, de forma que não pode ser considerado um combustível perfeitamente limpo. O mesmo acontece com qualquer outra opção energética viável na atualidade.

Assim, compreendemos que modificando apenas a fonte energética, as questões ambientais não serão solucionadas. No atual modelo econômico a temática ambiental será inevitavelmente colocada em segundo plano, pois a sociedade é estimulada a consumir cada vez mais produtos e energia. Dessa forma, entendemos que as soluções tecnológicas, como a utilização de novas fontes energéticas, deveriam estar associadas a soluções não tecnológicas (transporte coletivo, consumo consciente), buscando um novo modelo de sociedade, onde haja uma relação mais harmônica entre Energia, Economia e Ecologia e onde a colaboração prevaleça sobre a competição.

Este pesquisa contribui alertando sobre as possíveis conseqüências ambientais decorrentes de não avaliar a questão do biocombustível em sua totalidade, privilegiando o fator econômico em detrimento das questões ambientais e de saúde pública. Devido à importância econômica, social e ambiental para o Brasil, este estudo nos encoraja a propor que novos trabalhos científicos nesta área sejam realizados, pois muitas questões relevantes ainda estão por ser respondidas.

## CAPÍTULO 9. Trabalhos Científicos Produzidos Durante a Tese

### 9.1. Artigos Científicos Publicados

(1) **MOTHÉ, Geórgia Amaral** ; STHEL, Marcelo Silva ; DE CASTRO, Maria Priscila Pessanha ; TOLEDO, Rosane ; STUMBO, Alexandre ; DA SILVA, Marcelo Gomes; ESQUEF, Israel ; VARGAS, Helion. Air Pollution In The Brazilian Road Transport And Its Environmental And Social Consequences. Journal of Environmental Protection, v. 05, p. 1466-1476, nov. 2014.

(2) ROCHA, Aline Martins ; DE CASTRO, Maria Priscila Pessanha ; STHEL, Marcelo Silva ; **MOTHÉ, Geórgia Amaral** ; PÉREZ, Victor Haber ; DA SILVA, Marcelo Gomes ; VARGAS, Helion. Detection Of Gaseous Pollutants Emitted From Engine Powered By Biodiesel And Diesel Mixtures. Renewable Energy & Power Quality Journal (RE&PQJ), v. 12, p. 1-5, abr. 2014.

(3) ROCHA, Aline Martins ; STHEL, Marcelo Silva ; DE CASTRO, Maria Priscila Pessanha ; **MOTHÉ, Geórgia Amaral** ; SILVA, Wellington C. ; PÉREZ, Victor Haber ; DA SILVA, Marcelo Gomes ; MIKLÓS, András; VARGAS, Helion. Evaluation Of Nitrous Oxide Emitted From Diesel/Biodiesel Blends During Combustion In A Diesel Engine At Laboratory Scale By A Photoacoustic Spectroscopy Technique. Energy & Fuels, v. 28, p. 4028-4032, mai. 2014.

(4) ROCHA, Aline Martins ; STHEL, Marcelo Silva ; DE CASTRO, Maria Priscila Pessanha ; PÉREZ, Victor Haber ; **MOTHÉ, Geórgia Amaral** ; BRASIL, Laisa ; VARGAS, Helion. Detection Of Ethylene Emitted By Diesel-Biodiesel Engine Using CO<sub>2</sub> Laser Photoacoustic Sensors. Applied Physics Research, v. 4, p. 16-21, ago. 2012.

## 9.2. Artigos Científicos Submetidos.

(1) TAVARES, Juliana Rocha ; SANGIORGIO, Luiz Fernando Milleri; STHEL, Marcelo Silva ; **MOTHÉ, Geórgia Amaral** ; DA SILVA, Marcelo Gomes ; VARGAS, Helion. Atmospheric pollution: Greenhouse gases emission from the exhaust of gasoline and flex fuel powered motorcycles. ( em Submissão)

(2) CRESPO, Aline. Martins. Rocha. ; **MOTHÉ, Geórgia Amaral** ; DE CASTRO, Maria Priscila Pessanha ; LINHARES, Fernanda Gomes ; SILVA, Wellington C. ; DA SILVA, Marcelo Gomes ; VARGAS, Helion ; PÉREZ, Victor Haber ; STHEL, Marcelo Silva. Correlation between the emissions of nitrogen oxides from the combustion of diesel/biodiesel blends and the thermal and rheological properties using the Thermal Lens technique. Energy & Fuel (Submetido em 2015)

## 9.3. Artigos Científicos em Submissão.

(1) SOUZA JUNIOR, Lucival ; VÁSQUEZ, Héran Maldonado ; STHEL, Marcelo Silva ; DA SILVA, José Fernando C. , **MOTHÉ, Geórgia Amaral**; ROCHA, Aline Martins ; VIEIRA, Carlos Maurício Fontes. The production of biomass briquettes elephant grass: evaluation of the gaseous emissions,.(EmpreparaçãoparaSubmissão)

(2) **MOTHÉ, Geórgia Amaral** ; TAVARES, Juliana Rocha ; LIMA, M. A. ; DE CASTRO, Maria Priscila Pessanha ; DA SILVA, Marcelo Gomes ; VARGAS, Helion ; STHEL, Marcelo Silva. Economic aspects of the production of Ethanol: an energy and environmental perspective. (EmpreparaçãoparaSubmissão)

#### 9.4. Capítulo de Livro Publicado

(1) STHEL, Marcelo Silva ; ROCHA, Aline Martins; TAVARES, Juliana Rocha ; **MOTHÉ, Geórgia Amaral** ; COUTO, Flávio ; DE CASTRO, Maria Priscila Pessanha; PÉREZ, Victor Haber ; DA SILVA, Marcelo Gomes ; VARGAS, Helion. Evaluation of Gaseous Emission in the Use of Biofuels in Brazil. In: FANG, Zhen (editor), Biofuels – Economy, Environment and Sustainability, ISBN 978-953-51-0950-1 (2013)

#### 9.5. Trabalhos Científicos em Conferencias Internacionais

(1) ROCHA, Aline Martins ; Castro, DE CASTRO, Maria Priscila Pessanha ; STHEL, Marcelo Silva ; **MOTHÉ, Geórgia Amaral** ; PÉREZ, Victor Haber ; DA SILVA, Marcelo Gomes ; VARGAS, Helion. Detection of Gaseous Pollutants Emitted From Engine Powered by Biodiesel and Diesel Mixtures. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON RENEWABLE ENERGIES AND POWER QUALITY (ICREPQ'14), 2014, Cordoba, Espanha.

(2) CRESPO, Aline. Martins. Rocha. ; **MOTHÉ, Geórgia Amaral** ; DE CASTRO, Maria Priscila Pessanha ; LINHARES, Fernanda Gomes ; SILVA, Wellington C. ; DA SILVA, Marcelo Gomes ; VARGAS, Helion ; PÉREZ, Victor Haber ; STHEL, Marcelo Silva. Correlation Between the Emissions of Nitrogen Oxides from the Combustion diesel/biodiesel blends and the thermal and rheological properties using the technique of thermal lens. In: 2nd CONFERENCE ON PHOTOACOUSTIC AND PHOTOTHERMAL THEORY AND APPLICATIONS, 2014, Warsaw ,Polonia.

(3) **MOTHÉ, Geórgia Amaral** ; STHEL, Marcelo Silva ; DE CASTRO, Maria Priscila Pessanha ; LINHARES, Fernanda Gomes;

VARGAS, Helion. Detection of nitrous oxide emitted by diesel engine bench by Photoacoustic spectroscopy. In: 2nd CONFERENCE ON PHOTOACOUSTIC AND PHOTOTHERMAL THEORY AND APPLICATIONS, 2014, Warsaw,Polonia.

(4) Detection of Pollutant Gases Released by Motorcycles Using Electrochemical and Photoacoustic Sensor. TAVARES, Juliana Rocha ; SANGIORGIO, Luiz Fernando Milleri ; STHEL, Marcelo Silva ; **MOTHÉ, Geórgia Amaral** ; DA SILVA, Marcelo Gomes, VARGAS, Helion. In: 17 INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHOTOACOUSTIC AND PHOTOTHERMAL PHENOMENA, 2013, Suzhou, China.

(5) ROCHA, Aline Martins ; STHEL, Marcelo Silva ; DE CASTRO, Maria Priscila Pessanha; **MOTHÉ, Geórgia Amaral** ; PÉREZ, Victor Haber ; DA SILVA, Marcelo Gomes ; MIKLÓS, András ; VARGAS, Helion. Photoacoustic Detection With Quantum- Cascade Laser of Nitrous Oxide Emitted From Blend of Biodiesel- Diesel in Diesel Engine. In: 17 INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHOTOACOUSTIC AND PHOTOTHERMAL PHENOMENA, 2013, Suzhou, China.

## CAPÍTULO 10. Referências Bibliográficas

1. Fischer, E. and R. Knutti, *Anthropogenic contribution to global occurrence of heavy-precipitation and high-temperature extremes*. Nature Climate Change, 2015.
2. Stott, P., *ATTRIBUTION Weather risks in a warming world*. Nature Climate Change, 2015. **5**(6): p. 516-517.
3. Sanford, T., et al., *The climate policy narrative for a dangerously warming world*. Nature Climate Change, 2014. **4**(3): p. 164-166.
4. In, I., *Climate change 2013: the physical science basis*. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the IPCC. Stocker TF, et al., editors. IPCC, 2013.
5. Hansen, J., M. Sato, and R. Ruedy, *Perception of climate change*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012. **109**(37): p. E2415-E2423.
6. Meinshausen, M., et al., *Greenhouse-gas emission targets for limiting global warming to 2 C*. Nature, 2009. **458**(7242): p. 1158-1162.
7. Rockström, J., et al., *A safe operating space for humanity*. Nature, 2009. **461**(7263): p. 472-475.
8. Solomon, S., et al., *Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions*. Proceedings of the national academy of sciences, 2009. **106**(6): p. 1704-1709.
9. Hansen, J., et al., *Target atmospheric CO<sub>2</sub>: Where should humanity aim?* arXiv preprint arXiv:0804.1126, 2008.
10. Gillett, N.P., et al., *Attribution of polar warming to human influence*. Nature Geoscience, 2008. **1**(11): p. 750-754.

11. Hof, A.F., *Economics: Welfare impacts of climate change*. Nature Climate Change, 2015. **5**(2): p. 99-100.
12. Lambers, J.H.R., *Extinction risks from climate change*. Science, 2015. **348**(6234): p. 501-502.
13. Pacifici, M., et al., *Assessing species vulnerability to climate change*. Nature Climate Change, 2015. **5**(3): p. 215-224.
14. Stocker, T.F., *The closing door of climate targets*. Science, 2013. **339**(6117): p. 280-282.
15. Cox, P.M., et al., *Sensitivity of tropical carbon to climate change constrained by carbon dioxide variability*. Nature, 2013. **494**(7437): p. 341-344.
16. Beck, J., *Predicting climate change effects on agriculture from ecological niche modeling: who profits, who loses?* Climatic change, 2013. **116**(2): p. 177-189.
17. Mora, C., et al., *The projected timing of climate departure from recent variability*. Nature, 2013. **502**(7470): p. 183-187.
18. Rosenzweig, C., et al., *Attributing physical and biological impacts to anthropogenic climate change*. Nature, 2008. **453**(7193): p. 353-357.
19. Miraglia, S.G.E.K., et al., *Follow-up of the air pollution and the human male-to-female ratio analysis in São Paulo, Brazil: a times series study*. BMJ open, 2013. **3**(7).
20. Fajersztajn, L., et al., *Air pollution: a potentially modifiable risk factor for lung cancer*. Nature Reviews Cancer, 2013. **13**(9): p. 674-678.
21. Maitre, A., et al., *Impact of urban atmospheric pollution on coronary disease*. European Heart Journal, 2006. **27**(19): p. 2275-2284.
22. Brook, R.D., et al., *Air pollution and cardiovascular disease A statement for healthcare professionals from the expert panel on population and*

- prevention science of the American Heart Association. Circulation, 2004. 109(21): p. 2655-2671.*
23. Lee, Y., et al., *Climate, traffic-related air pollutants and allergic rhinitis prevalence in middle-school children in Taiwan*. *European Respiratory Journal*, 2003. **21**(6): p. 964-970.
  24. Pires, B., *Em uma semana, quatro protestos contra aumento da tarifa em São Paulo*, in *ESTADÃO*. 2013.
  25. Teixeira, D., *Protesto Contra Tarifa Acaba em Caos, Fogo e Depredação no Centro*. *Estadão*, 2013.
  26. Lloyd, A.C. and T.A. Cackette, *Diesel engines: environmental impact and control*. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2001. **51**(6): p. 809-847.
  27. Schramm, D., et al., *Application of laser photoacoustic spectroscopy for the analysis of gas samples emitted by diesel engines*. *Infrared physics & technology*, 2003. **44**(4): p. 263-269.
  28. McCulloch, M.T., N. Langford, and G. Duxbury, *Real-time trace-level detection of carbon dioxide and ethylene in car exhaust gases*. *Applied optics*, 2005. **44**(14): p. 2887-2894.
  29. Atkinson, R., *Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>*. *Atmospheric environment*, 2000. **34**(12): p. 2063-2101.
  30. Wolff, G.T. and P.E. Korsog, *Ozone control strategies based on the ratio of volatile organic compounds to nitrogen oxides*. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1992. **42**(9): p. 1173-1177.
  31. Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. 2012: John Wiley & Sons.
  32. Gao, L., M. Zhang, and Z. Han, *Model analysis of seasonal variations in tropospheric ozone and carbon monoxide over East Asia*. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2009. **26**: p. 312-318.

33. Brühl, C. and P. Crutzen, *Reductions in the anthropogenic emissions of CO and their effect on CH<sub>4</sub>*. Chemosphere-Global Change Science, 1999. **1**(1): p. 249-254.
34. Latha, K.M. and K. Badarinath, *Correlation between black carbon aerosols, carbon monoxide and tropospheric ozone over a tropical urban site*. Atmospheric research, 2004. **71**(4): p. 265-274.
35. McGonigle, A., et al., *A simple technique for measuring power station SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> emissions*. Atmospheric Environment, 2004. **38**(1): p. 21-25.
36. Xie, Z., et al., *Effects of precipitation variation on severe acid rain in southern China*. Journal of Geographical Sciences, 2009. **19**(4): p. 489-501.
37. Baird, C., *Química Ambiental, trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera.*— 2002, porto alegre: Bookman.
38. Petrobrás. [cited 2014; Homepage oficial da Petrobrás. Mercado do Petróleo Brasileiro]. Available from: <http://www.petrobras.com.br>.
39. Terrestres, A.-A.N.d.T., Brasil, Editor. 2014: <http://www.antt.gov.br>.
40. Rocha, A.M., et al., *Evaluation of Nitrous Oxide Emitted from Diesel/Biodiesel Blends during Combustion in a Diesel Engine at Laboratory Scale by a Photoacoustic Spectroscopy Technique*. Energy & Fuels, 2014. **28**(6): p. 4028-4032.
41. Couto, F., et al., *Quantum cascade laser photoacoustic detection of nitrous oxide released from soils for biofuel production*. Applied Physics B, 2014. **117**(3): p. 897-903.
42. Li, J., W. Chen, and H. Fischer, *Quantum cascade laser spectrometry techniques: a new trend in atmospheric chemistry*. Applied Spectroscopy Reviews, 2013. **48**(7): p. 523-559.

43. Chou, J., *Hazardous gas monitors: a practical guide to selection, operation and applications*. 2000: McGraw-Hill Professional.
44. Bertin, E.P., *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*. 1975: Plenum Press.
45. NASCIMENTO FILHO, V., *Sistema de fluorescência de raios X por dispersão de energia com excitação radioisotópica*. Anais II ENAN, Caxambu, MG, 1993: p. 85.
46. Moraes, L.M.B.d., *Utilização da técnica de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) na avaliação do material particulado em suspensão na cidade de Limeira-SP*. 2009, Universidade de São Paulo.
47. Nardy, A., et al. *Determinação de Elementos Maiores e Menores em Rochas Silicáticas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X: Resultados Preliminares*. in *Congresso Brasileiro de Geoquímica*. 1997.
48. Transporte, C.-C.N.d., *A Importância do Setor de Transporte, Brasil*, Editor. 2012: <http://www.cnt.org.br>.
49. Leite, R.C.d.C. and M.R.L. Leal, *O biocombustível no Brasil*. Novos estudos-CEBRAP, 2007(78): p. 15-21.
50. Freedman, B., *Environmental ecology: the ecological effects of pollution, disturbance, and other stresses*. 1995: Academic Press.
51. PEREIRA, R.C. and A. Soares-Gomes, *Biologia marinha*. Rio de Janeiro: Interciência, 2002. 1: p. 382.
52. Bento, D.M., *Análise química da degradação dos hidrocarbonetos de óleo diesel no estuário da Lagoa dos Patos–Rio Grande/RS*. 2005, Universidade Federal do Rio Grande.
53. Yamamoto, C.I., T.d. SOUZA, and M.d.B. GRÖTZNER, *Identificação do óleo diesel interior e metropolitano no estado do Paraná através de "Análise de Componentes Principais"*. Trabalho apresentado, 2007(4º).

54. Silva, M.F.d., *Emissão de metais por veículos automotores e seus efeitos à saúde pública*. 2007, Universidade de São Paulo. Faculdade de Saúde Pública. Departamento de Saúde Ambiental.
55. Braun, S., L.G. Appel, and M. Schmal, *A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel—A questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras*. Química Nova, 2003. **27**(3): p. 472-482.
56. Schafer, A.N., I. Snape, and S.D. Siciliano, *Soil biogeochemical toxicity end points for sub-Antarctic islands contaminated with petroleum hydrocarbons*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2007. **26**(5): p. 890-897.
57. Schäfer, F. and R. Van Basshuysen, *Reduced emissions and fuel consumption in automobile engines*. 2013: Springer Science & Business Media.
58. Mothé, G.A., *Detecção e Análise de gases poluentes emitidos na exaustão de motores diesel através de espectroscopia fotoacústica e análise eletroquímica*, in *Centro de Ciência e Tecnologia - CCT*. 2011, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.
59. DO PARANÁ, U.S.F. and T.B. DE SOUZA, *REVISÃO DA EQUAÇÃO DE CÁLCULO DE ÍNDICE DE CETANO PARA AS CARACTERÍSTICAS DO DIESEL COMERCIALIZADO NO PARANÁ*. 2008.
60. Bosch, R., *Manual de tecnologia automotiva*. 2005: Edgard Blucher.
61. Koebel, M., M. Elsener, and M. Kleemann, *Urea-SCR: a promising technique to reduce NO<sub>x</sub> emissions from automotive diesel engines*. Catalysis today, 2000. **59**(3): p. 335-345.
62. Koebel, M., M. Elsener, and T. Marti, *NO<sub>x</sub>-reduction in diesel exhaust gas with urea and selective catalytic reduction*. Combustion Science and Technology, 1996. **121**(1-6): p. 85-102.

63. Kleeman, M.J., J.J. Schauer, and G.R. Cass, *Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from motor vehicles*. Environmental science & technology, 2000. **34**(7): p. 1132-1142.
64. Souza, O.S., *Aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar pelos ruminantes*. 2002: Embrapa Tabuleiros Costeiros.
65. MATTOS, W. *Utilização de bagaço de cana-de-açúcar na alimentação de ruminantes*. in *CONGRESSO PAULISTA DE AGRONOMIA*. 1987. Fundação de Estudos Agrários Luiz de Queiroz Piracicaba.
66. Bressan Filho, A., *A geração termoelétrica com a queima do bagaço de cana-de-açúcar no Brasil*. 2011.
67. Resende, F., *Poluição atmosférica por emissão de material particulado: avaliação e controle nos canteiros de obras de edifícios*. 2007, Universidade de São Paulo.
68. De Almeida, S.C., et al., *Performance of a diesel generator fuelled with palm oil*. Fuel, 2002. **81**(16): p. 2097-2102.
69. Ileri, E. and G.n. Koçar, *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. **23**(10): p. 5191-5198.
70. Romão, R., *Relação entre baixo peso ao nascer e a poluição do ar no município de Santo André, SP*. Universidade de São Paulo.
71. Rocha, J.C., A.H. Rosa, and A.A. Cardoso, *Introdução à química ambiental*. 2004: Artmed.
72. Medeiros, A. and N. Gouveia, *Relação entre baixo peso ao nascer e a poluição do ar no Município de São Paulo*. Rev Saúde Pública, 2005. **39**(6): p. 965-72.

73. Houghton, J., et al., *IPCC 2001: Climate Change 2001. The Climate change Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2001. **159**.
74. Nascimento, K.H., *Determinação de compostos orgânicos no aerossol atmosférico em sítios da América do Sul*. 2006, Universidade de São Paulo.
75. CETESB. *COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO* <http://www.cetesb.sp.gov.br/>. 2000.
76. CASTANHO, A.D.d.A., *A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1999.
77. Miraglia, S.G.E.K., P.H.N. Saldiva, and G.M. Böhm, *An evaluation of air pollution health impacts and costs in São Paulo, Brazil*. *Environmental Management*, 2005. **35**(5): p. 667-676.
78. Mendes, J. and L. Silva, *Determinação do Índice de Qualidade do Ar numa Cidade de Média Dimensão*. Engenharia Civil UM. Número, 2006. **27**.
79. Campos, V.P., et al., *Atmospheric passive monitoring of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> in urban areas and in those under industrial influence as an environmental chemistry experiment for undergraduate students*. *Química Nova*, 2006. **29**(4): p. 872-875.
80. Mirlean, N., A. Vanz, and P. Baisch, *Níveis e origem da acidificação das chuvas na região do Rio Grande, RS*. *Química Nova*, 2000. **23**(5): p. 590-593.
81. Organization, W.H., *Environmental Health Criteria 188. Nitrogen Dioxides*. Geneva: WHO, 1997.
82. Folinsbee, L.J., *Human health effects of air pollution*. *Environmental health perspectives*, 1993. **100**: p. 45.

83. Lacerda, A., T. Leroux, and T. Morata, *Efeitos ototóxicos da exposição ao monóxido de carbono: uma revisão*. Pró-Fono Revista de atualização científica, 2005. **17**(3): p. 403-12.
84. Bell, A.G., *On the production and reproduction of sound by light*. American Journal of Science, 1880(118): p. 305-324.
85. Bell, A.G., *Upon the production of sound by radiant energy*. Scientific American, 1881. **11**: p. 4471-4475.
86. Almond, D.P. and P. Patel, *Photothermal science and techniques*. Vol. 10. 1996: Springer Science & Business Media.
87. Elia, A., et al., *Photoacoustic techniques for trace gas sensing based on semiconductor laser sources*. Sensors, 2009. **9**(12): p. 9616-9628.
88. Sigrist, M., et al., *Trace gas monitoring with infrared laser-based detection schemes*. Applied Physics B, 2008. **90**(2): p. 289-300.
89. Sigrist, M.W., *Trace gas monitoring by laser photoacoustic spectroscopy and related techniques (plenary)*. Review of scientific instruments, 2003. **74**(1): p. 486-490.
90. Miklós, A., P. Hess, and Z. Bozóki, *Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology*. Review of scientific instruments, 2001. **72**(4): p. 1937-1955.
91. Yönak, S.H. and D.R. Dowling, *Photoacoustic detection and localization of small gas leaks*. The Journal of the Acoustical Society of America, 1999. **105**(5): p. 2685-2694.
92. Thöny, A. and M. Sigrist, *New developments in CO<sub>2</sub>-laser photoacoustic monitoring of trace gases*. Infrared physics & technology, 1995. **36**(2): p. 585-615.
93. Boschetti, A., et al., *Resonant photoacoustic simultaneous detection of methane and ethylene by means of a 1.63- $\mu$ m diode laser*. Applied Physics B, 2002. **74**(3): p. 273-278.

94. Faist, J., et al., *Quantum cascade laser*. Science, 1994. **264**(5158): p. 553-556.
95. Weidmann, D., et al., *Monitoring of ethylene by a pulsed quantum cascade laser*. Applied optics, 2004. **43**(16): p. 3329-3334.
96. Gmachl, C., et al., *Single-mode, tunable distributed-feedback and multiple-wavelength quantum cascade lasers*. Quantum Electronics, IEEE Journal of, 2002. **38**(6): p. 569-581.
97. Lima, J., et al., *Photoacoustic detection of NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O using quantum cascade lasers*. Applied Physics B, 2006. **85**(2-3): p. 279-284.
98. Beck, M., et al., *Continuous wave operation of a mid-infrared semiconductor laser at room temperature*. Science, 2002. **295**(5553): p. 301-305.
99. da Silva, M.G., et al., *Photoacoustic detection of ozone using a quantum cascade laser*. Applied Physics B, 2004. **78**(6): p. 677-680.
100. Harren, F., et al., *On-line laser photoacoustic detection of ethene in exhaled air as biomarker of ultraviolet radiation damage of the human skin*. Applied physics letters, 1999. **74**(12): p. 1761.
101. Kosterev, A.A., *Chemical sensors based on quantum cascade lasers*. Quantum Electronics, IEEE Journal of, 2002. **38**(6): p. 582-591.
102. da Silva, M.G., et al., *Ammonia detection by using quantum-cascade laser photoacoustic spectroscopy*. Applied optics, 2006. **45**(20): p. 4966-4971.
103. Miklós, A. and A. Lörincz, *Windowless resonant acoustic chamber for laser-photoacoustic applications*. Applied Physics B, 1989. **48**(3): p. 213-218.
104. Gondal, M., A. Dastageer, and M. Shwehdi, *Photoacoustic spectrometry for trace gas analysis and leak detection using different cell geometries*. Talanta, 2004. **62**(1): p. 131-141.

105. Resende, L.C., *Desenvolvimento de um Amplificador Lock-In com DSP operando em Altas Freqüências*. 2008, Dissertação de mestrado. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-CBPF.
106. Ponzoni, F.J. and Y.E. Shimabukuro, *Sensoriamento remoto no estudo da vegetação*. 2007: Parêntese.
107. MELLO, R.R., *Desenvolvimento de Sensores de Gases à base de Ferritas do Tipo MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mn, Zn e Ni)*, in *Dissertação de Mestrado em Física. Universidade Estadual de Maringá*. 2008.
108. TAVARES, J.R., *Avaliação dos Poluentes Emitidos em Veículos Automotivos*, in *Dissertação de Mestrado em Ciências Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense*. 2008.
109. <http://www.keison.co.uk/products/crowcon/tempest100.jpg>.
110. <http://gasanalyser.com.au/wp-content/uploads/2013/02/Optima-7-Gas-Analyser.png>.
111. Jenkins, R., *Quantitative X-ray spectrometry*. 1995: CRC Press.
112. Laboratory, P.N.N. *NorthWest-Infrared Database*. 2015 04/22/2014; Available from: <http://nwir.pnl.gov>.
113. Silva, F.S., et al., *Elemental Composition of PM<sub>2.5</sub> in Araraquara City (Southeast Brazil) during Seasons with and without Sugar Cane Burning*. *Journal of Environmental Protection*, 2015. **6**(05): p. 426.
114. Godoi, R.H., et al., *Characterisation of sugar cane combustion particles in the Araraquara region, Southeast Brazil*. *Microchimica Acta*, 2004. **145**(1-4): p. 53-56.
115. Bowen, J.E., *Absorption of copper, zinc, and manganese by sugarcane leaf tissue*. *Plant physiology*, 1969. **44**(2): p. 255-261.

116. Lara, L., et al., *Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil*. Atmospheric Environment, 2005. **39**(26): p. 4627-4637.
117. Abrahams, P.W., *Soils: their implications to human health*. Science of the Total Environment, 2002. **291**(1): p. 1-32.
118. Le Blond, J.S., et al., *Production of potentially hazardous respirable silica airborne particulate from the burning of sugarcane*. Atmospheric Environment, 2008. **42**(22): p. 5558-5568.
119. Arbex, M.A., et al., *Assessment of the effects of sugar cane plantation burning on daily counts of inhalation therapy*. Journal of the Air & Waste Management Association, 2000. **50**(10): p. 1745-1749.
120. Cançado, J.E., et al., *The impact of sugar cane-burning emissions on the respiratory system of children and the elderly*. Environmental health perspectives, 2006: p. 725-729.
121. Silva, F.S., et al., *PM 2.5 and PM 10: the influence of sugarcane burning on potential cancer risk*. Atmospheric Environment, 2010. **44**(39): p. 5133-5138.
122. Ribeiro, H., *Sugar cane burning in Brazil: respiratory health effects*. Revista de Saúde Pública, 2008. **42**(2): p. 370-376.
123. Tsao, C., et al., *Increased estimates of air-pollution emissions from Brazilian sugar-cane ethanol*. Nature Climate Change, 2012. **2**(1): p. 53-57.
124. Novacana. *A cana-de-açúcar como fonte de energia elétrica*. 2015 [cited 2015 22/11/2015]; Available from: <http://www.novacana.com/estudos/a-cana-de-acucar-como-fonte-de-energia-eletrica-241013/>.
125. Schuttel, M. *Bagaço de cana como fonte alternativa de energia*. 2013 [cited 2015 22/11/2015]; Available from:

<http://www.fiepr.org.br/observatorios/biotec-agricola-florestal/sobre-o-blog-1-21852-191583.shtml>.

126. PAULO, S.D.M.A.D.S. *Protocolo Agroambiental*. Available from: <http://www.ambiente.sp.gov.br/etanolverde/protocolo-agroambiental/o-protocolo/>.
127. Torquato, S. and R. Ramos, *Protocolo agroambiental do setor sucroalcooleiro paulista: ações visando à preservação ambiental*. Análises e Indicadores do Agronegócio, São Paulo, 2012. 7(6).
128. Oliveira, E.d. and R. Pereira, *Projeto Etanol Verde: o Protocolo Agroambiental e o compromisso com o meio ambiente no setor sucroenergético da microrregião de Assis (SP)*. XVI SEMEAD–Seminários em Administração. Anais..., São Paulo, FEA-USP, outubro, 2013.
129. IPCC, A., *Intergovernmental panel on climate change*. 2007, IPCC Secretariat Geneva.
130. CHANGE, O.C., *Intergovernmental Panel on Climate Change*. Working Group I: Summary for Policymakers, 2001.