

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS NO ESTUDO DE
MATERIAIS DE INTERESSE TECNOLÓGICO E AMBIENTAL**

MARCENILDA AMORIM LIMA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

FEVEREIRO - 2019

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS NO ESTUDO DE
MATERIAIS DE INTERESSE TECNOLÓGICO E AMBIENTAL**

MARCENILDA AMORIM LIMA

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

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Priscila Pessanha de Castro

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

FEVEREIRO – 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

L732

Lima, Marcenilda Amorim.

Aplicação de técnicas fototérmicas no estudo de materiais de interesse tecnológico e ambiental / Marcenilda Amorim Lima. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2019.

117 f. : il.

Bibliografia: 89 - 100.

Tese (Doutorado em Ciências Naturais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2019.

Orientador: Marcelo Silva Sthel.

Coorientadora: Maria Priscila Pessanha de Castro.

1. biodiesel. 2. nanopartículas. 3. espectroscopia fotoacústica. 4. lente térmica. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 500

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS NO ESTUDO DE MATERIAIS DE INTERESSE TECNOLÓGICO E AMBIENTAL

MARCENILDA AMORIM LIMA

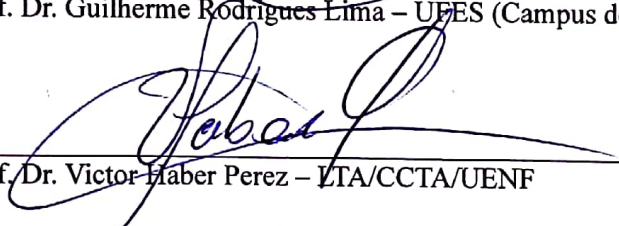
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutora em Ciências Naturais.

Aprovada em 21 de Fevereiro de 2019

Comissão Examinadora:



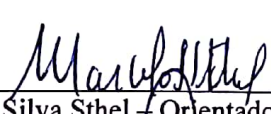
Prof. Dr. Guilherme Rodrigues Lima – UFES (Campus de Alegre)



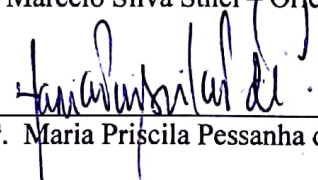
Prof. Dr. Victor Haber Perez – LTA/CCTA/UENF



Prof. Dr. Leonardo Mota de Oliveira – LCFIS/CCT/UENF



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



Prof.^a Dr.^a Maria Priscila Pessanha de Castro – Coorientadora – LCFIS/CCT/UENF

Dedico esse trabalho a minha Família, meus pais (Adelaide e Joaquim), meus irmãos (Marciana, Marina e Ivanildo), ao meu cunhado (Josecley) e minha sobrinha (Helena).

“A persistência é o caminho do êxito.”

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela dom da vida, amor incondicional e proteção nos momentos difíceis.

Aos meus pais, por me ensinarem os valores familiares e apoiarem meus estudos.

Aos meus irmãos Marciana, Ivanildo e Marina pelas palavras de incentivo e força para jamais desistir e buscar melhores oportunidades na vida por meio dos estudos.

À minha madrinha Rita, pelas conversas, orações e exemplo de pessoa batalhadora.

Ao meu namorado Francisco, por toda inspiração, incentivo profissional, carinho, amor, compreensão nos momentos de ausência e apoio nos momentos de dificuldades.

Ao professor Marcelo Silva Sthel, por ter sido um excelente orientador de doutorado, um amigo e um exemplo de dedicação à pesquisa. Sou eternamente grata por todo o conhecimento científico adquirido durante a trajetória acadêmica, e principalmente pelas sábias palavras de ética, moral, incentivo, persistência, motivação, ânimo, alegria e esperança.

À professora Maria Priscila Pessanha de Castro (coorientadora) pela paciência e alegria em transmitir o conhecimento, por mostrar a importância da pesquisa, ter me incentivado a fazer o doutorado sanduíche e principalmente por acreditar em minha capacidade durante os experimentos no laboratório.

Aos demais professores do PPGCN, pela amizade e contribuição em minha formação durante as disciplinas.

Ao professor Aristides Marcano Olaizola, por ter me recebido na Delaware State University durante o período de doutorado sanduíche e colaboração no aprendizado da técnica de lente térmica modo descasado otimizado.

Ao professor Victor Haber Perez por disponibilizar seu Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA/CCTA/UENF) para as medidas de viscosidade e densidade do biodiesel estudado neste trabalho, e discussões dos resultados.

A professora Cibele Maria Stivanin de Almeida do Laboratório de Ciências Químicas (LCQUI/CCT/UENF) pelas explicações sobre a análise estatística multivariada de PCA.

À minha amiga Geysa, por toda a convivência e alegria, desde a época de graduação até a Pós-graduação, e por me aguentar durante todos esses anos juntas.

Aos amigos Fernanda, Marcelo, Marcelita, Livia, Sâmylla, Geórgia, Thallis, Wellington, Ellen, Elaine, Sônia, Leonardo, Daniel, Liana, Clébio, Francine, Hugo, Mila, Laysa e Nathan, por todo o apoio e auxílio durante as etapas do doutorado, com boa vontade e paciência para ensinar, e pelos momentos de descontração.

À Base de Distribuição da Petrobrás de Barueri-SP e à Empresa Minerva S.A por ceder o biodiesel usado nessa pesquisa.

Aos técnicos Luís Antônio, pela atenção, competência e boa vontade em ajudar sempre que possível, e ao Israel pelo desenvolvimento de todos os softwares em Labview e apoio na montagem experimental de fotoacústica.

Aos funcionários de limpeza (Celi, Ivânia, e demais), que sempre mantém limpo os laboratórios e salas para podermos trabalhar em um ambiente agradável.

A toda a população do Estado do Rio de Janeiro, por garantirem a mim a oportunidade de concluir meu doutorado em uma universidade pública de excelência e qualidade científica.

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

À UENF, pela oportunidade concedida para me formar e qualificar nesta Instituição.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	iv
Lista de Tabelas.....	vii
Resumo	viii
Abstract.....	ix
1 Introdução	1
1.1 Objetivos.....	7
1.1.1 Objetivo geral	7
2 Fundamentação Teórica	8
2.1 Biodiesel.....	8
2.2 Nanopartícula.....	11
2.3 Gases poluentes derivados da combustão.....	12
2.3.1 Óxido nitroso - N ₂ O.....	12
2.3.2 Dióxido de Carbono (CO ₂).....	13
2.3.3 Monóxido de carbono (CO).....	14
2.3.4 Óxidos de Nitrogênio - NO _x (NO + NO ₂)	15
2.4 Efeitos da poluição atmosférica.....	15
2.4.1 Efeito estufa.....	15
2.4.2 Chuva ácida	18
2.5 Técnicas Fototérmicas	19
2.5.1 Espectroscopia Fotoacústica (EFA).....	19
2.5.1.1 Laser de Cascata Quântica (LCQ)	22
2.5.2 Óptica de feixes gaussianos	23
2.5.3 Técnica de Lente Térmica (LT)	26
2.5.3.1 Modelo aberrante da Técnica de LT modo descasado	28
2.5.3.2 Técnica de lente térmica modo descasado otimizado.....	33

2.6 Cromatografia gasosa.....	36
2.7 Sensor Eletroquímico	38
3 Materiais e Métodos	41
3.1 Cromatografia do biodiesel de sebo bovino	41
3.2 Medições da Densidade e Viscosidade das amostras de diesel/biodiesel.....	41
3.3 Procedimentos de preparo, combustão e coleta das amostras.....	42
3.4 Espectrômetro fotoacústico acoplado ao Laser de Cascata Quântica	45
3.4.1 Calibração do Espectrômetro Fotoacústico (detecção de N ₂ O).....	47
3.5 Procedimentos experimentais da técnica de lente térmica modo descasado.....	51
3.5.1 Determinação dos parâmetros geométricos do feixe laser	51
3.5.2 Montagem experimental da técnica de lente térmica modo descasado	55
3.5.3 Montagem experimental da técnica de lente térmica modo descasado otimizado	57
3.5.3.1 Determinação número de NPsAu	57
3.5.3.2 Determinação dos Espectros de Absorção das NPsAu	58
3.5.3.3 Detecção de NPsAu em soluções aquosas.....	59
4 Resultados e Discussões.....	61
4.1 Cromatografia do biodiesel.....	61
4.2 Resultados da Viscosidade e Densidade.....	62
4.3 Detecção de óxido nitroso por Espectroscopia Fotoacústica	63
4.4 Detecção dos gases CO₂, CO, NO_x e NO por sensor eletroquímico OPTIMA 7	67
4.4.1 Detecção do dióxido de carbono	67
4.4.2 Detecção do monóxido de carbono	69
4.4.3 Detecção dos óxidos de nitrogênio	71
4.4.4 Detecção do óxido nítrico.....	73
4.5 Discussão sobre análise de PCA	74
4.6 Resultados da técnica de lente térmica modo descasado para misturas diesel/biodiesel.....	76

4.7 Resultados da técnica de lente térmica modo descasado otimizado para as amostras de nanopartículas de ouro (NPsAu)	78
4.7.1 Absorbância dos colóides de NPsAu	78
4.7.2 Experimento Z-scan das amostras de NPsAu	80
4.7.3 Detecção de NPsAu em soluções aquosas	81
5 Conclusão	85
6 Trabalhos Científicos desenvolvidos durante o Doutorado	87
Referências Bibliográficas	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Metas compulsórias anuais do RenovaBio para redução das emissões de gases causadores do efeito estufa para a comercialização de combustíveis.....	3
Figura 2.1 - Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil durante os anos de 2007-2017.....	9
Figura 2.2 - Esquema da oscilação de ressonância plasmônica de superfície de uma nanopartícula.....	11
Figura 2.3 - Produção de óxido nitroso atmosférico pelo Observatório de Mauna Loa.....	13
Figura 2.4 - Produção de dióxido de carbono atmosférico pelo Observatório de Mauna Loa.....	14
Figura 2.5 - Espectro de absorção de moléculas na faixa do infravermelho.....	16
Figura 2.6 - Esquema do mecanismo de efeito estufa.....	17
Figura 2.7 - Tendências das emissões de gases de efeito estufa proveniente de diferentes setores no Brasil, durante 1990-2016.....	18
Figura 2.8 - Esquema dos processos que ocorrem dentro da célula fotoacústica.....	20
Figura 2.9 - a) Diagrama de energia de um laser de cascata quântica (LCQ); b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma porção da estrutura do laser de cascata quântica.....	22
Figura 2.10 - Intensidade normalizada do feixe, $I = I_0$, como função da distância radial ρ para diferentes distâncias axiais: a) $z = 0$; b) $z = z_0$; c) $z = 2z_0$ e d) Intensidade normalizada do feixe, I/I_0 , em pontos do eixo do feixe em que $\rho = 0$ como função da distância ao longo do eixo z	25
Figura 2.11 - A largura do feixe, $\omega(z)$, assume o valor mínimo, ω_0 , em sua cintura ($z=0$), atingindo $\sqrt{2}\omega_0$ em $z = \pm z_0$, e aumenta linearmente com z para z tendendo a infinito.....	26
Figura 2.12 - a) Formação da lente térmica na amostra; b) Variação do índice de refração em função da temperatura.....	28
Figura 2.13 - Configuração de feixe duplo modo descasado.....	29
Figura 2.14 - Esquema da técnica de lente térmica modo descasado otimizado com colóides de nanopartículas de ouro.....	33
Figura 2.15 - Diagrama esquemático de cromatografia gasosa.....	37
Figura 2.16 - Funcionamento do sensor eletroquímico.....	39

Figura 2.17 - Membrana Hidrofóbica.....	40
Figura 3.1 - Amostras de blendas diesel/biodiesel de sebo bovino.....	42
Figura 3.2 - Motor Toyama - TD70FE.	43
Figura 3.3 - Esquema da coleta de gases poluentes (CO ₂ , CO e NO _x) proveniente da combustão das misturas diesel/biodiesel de sebo bovino.....	43
Figura 3.4 - Canister para coleta das amostras gasosas.	44
Figura 3.5 - Esquema experimental do espectrômetro fotoacústico acoplado ao Laser de Cascata Quântica.	45
Figura 3.6 - Desenho esquemático da área interna da célula fotoacústica ressonante diferencial.....	46
Figura 3.7 - Varredura da frequência de ressonância da célula fotoacústica para o N ₂ O.	48
Figura 3.8 - a) Espectro fotoacústico da varredura de temperatura convertido em comprimento de onda para o gás certificado de 10 ppmv de N ₂ O; b) Espectro experimental de absorvância do óxido nitroso obtido do banco de dados Pacific Northwest National Laboratory.	49
Figura 3.9 - Diluição para diferentes concentrações de óxido nitroso em nitrogênio.	50
Figura 3.10 - Curva de calibração da detecção fotoacústica do gás certificado de N ₂ O.	51
Figura 3.11 - Montagem experimental para determinação dos parâmetros geométricos Z _c , Z ₀ , m e V.	52
Figura 3.12 - Distâncias de cada componente durante a varredura do laser.....	52
Figura 3.13 - Desenho esquemático das distâncias focais.....	53
Figura 3.14 - Perfil gaussiano de intensidade do laser Argônio em função da posição.	54
Figura 3.15 - Perfil gaussiano de intensidade do laser He-Ne em função da posição Z.	54
Figura 3.16 - Esquema experimental da montagem da técnica de lente térmica modo descasado.....	56
Figura 3.17 - Montagem experimental do espectrofotômetro de lente térmica usando filtros na faixa de 370 a 730 nm.....	59
Figura 3.18 - Configuração experimental da técnica de lente térmica modo descasado otimizado de alta sensibilidade.....	60
Figura 4.1 - Cromatograma do biodiesel metílico de sebo bovino.....	61
Figura 4.2 - Espectros experimentais de absorção das misturas de diesel S10 e mistura B20 diesel/biodiesel de sebo bovino em comparação com o espectro da mistura certificada com 10 ppmv de N ₂ O em N ₂	64

Figura 4.3 - Concentração de óxido nítrico para diferentes misturas binárias.....	66
Figura 4.4 - Concentração de dióxido de carbono para diferentes misturas binárias.....	68
Figura 4.5 - Concentração de monóxido de carbono para diferentes misturas binárias.....	70
Figura 4.6 - Concentração de óxidos de nitrogênio para diferentes misturas binárias.....	72
Figura 4.7 - Concentração de óxido nítrico para diferentes misturas binárias.....	74
Figura 4.8 - Projeção das variáveis (emissões de gases) e misturas binárias no plano PC1×PC2.....	75
Figura 4.9 - Transiente de lente térmica para o biodiesel de sebo bovino e diesel S10.....	76
Figura 4.10 - Valores θ obtidos a partir do ajuste de diesel (B7), biodiesel (B100), e misturas de diesel/biodiesel (B25 e B50) para diferentes potências de excitação nas amostras.....	77
Figura 4.11 - Absorbância espectral para diferentes diâmetros de nanopartículas de ouro.....	78
Figura 4.12 - Medidas da absorbância e sinal de lente térmica: a) NPsAu 10 nm; b) NPsAu 50 nm.....	79
Figura 4.13 - a) Experimento de Z-scan das soluções originais de nanopartículas de 10 nm, 50 nm e 100 nm, medidas usando um laser DPSS de 532 nm, com potência de 10 mW. b) Experimento de Z-scan da amostra de 10 nm medida usando um laser de diodo de 445 nm, com potência de 36 mW.....	80
Figura 4.14 - a) Sinal LT versus tempo para 1 μ l de colóide $6,2 \times 10^{-3}$ mg/ml Au 10 nm; b) Sinal após subtração da contribuição de água.....	81
Figura 4.15 - Sinal de LT versus concentração e número de NPs para a amostra NPsAu com diâmetro de 10 nm usando fonte de radiação em 445 nm com potência de 220 mW e uma cubeta de comprimento 1 cm. O ponto zero representa o sinal LT para água pura.....	82
Figura 4.16 - a) Sinal de LT versus concentração e número de partículas para solução de NPs de 50 nm usando uma cubeta de 1 cm. O ponto zero representa o sinal LT para água pura; b) Sinal de LT versus concentração e número de NPs para soluções de NPs de 100 nm usando uma cubeta de comprimento 1 cm.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição da atmosfera.....	16
Tabela 3.1 - Parâmetros experimentais para determinação da cintura do laser.....	55
Tabela 3.2 - Características das nanopartículas esféricas de ouro para diferentes diâmetros...	57
Tabela 4.1 - Resultados da análise de densidade e viscosidades do diesel, biodiesel, e misturas diesel/biodiesel.....	62
Tabela 4.2 - Concentração de N ₂ O para as diferentes misturas binárias (ppmv).	65
Tabela 4.3 - Concentração de CO ₂ para as diferentes misturas binárias (ppmv),.....	67
Tabela 4.4 - Concentração de CO para as diferentes misturas binárias (ppmv).	69
Tabela 4.5 - Concentração de NO _x para as diferentes misturas binárias (ppmv).....	71
Tabela 4.6 - Concentração de NO para as diferentes misturas binárias (ppmv).....	73
Tabela 4.7 - Valores de difusividade térmica das misturas binárias.	78
Tabela 4.8 - Parâmetros das soluções de nanopartículas de ouro para diferentes diâmetros (parâmetros ópticos para 445 nm).	84

RESUMO

LIMA, M. A. **Aplicação de técnicas fototérmicas no estudo de materiais de interesse tecnológico e ambiental**. 2019. 116 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 2019.

A poluição atmosférica é na atualidade um dos mais graves problemas ambientais. O uso dos combustíveis fósseis (petróleo, carvão, e gás natural) têm produzido quantidades consideráveis de gases estufa, que conseqüentemente provocam mudanças climáticas. O setor de transporte é apontado como um dos principais poluidores do meio ambiente a nível mundial, devido ao uso intensivo de combustíveis fósseis a partir da revolução industrial. Portanto, tem-se discutido no Brasil o papel do uso de biocombustíveis (biodiesel e etanol) no setor de transporte, a fim de minimizar os riscos provocados ao ambiente global. Desta forma, o estudo dos gases provenientes da combustão de motores com misturas diesel/biodiesel é de extrema importância para se avaliar a sustentabilidade ambiental desses combustíveis no país. Sendo assim, essa pesquisa teve como objetivo avaliar as emissões de gases poluentes (N_2O , CO_2 , CO , NO_x e NO) provenientes da combustão em motor diesel de bancada. Este motor foi abastecido com misturas binárias (blendas) de diesel/biodiesel de sebo bovino para diferentes concentrações volumétricas B7, B15, B20, B25, B35 e B50. Para a caracterização e detecção das emissões gasosas foi utilizada a espectroscopia fotoacústica e sensores eletroquímicos. Além disso, foram obtidas as propriedades de difusividade térmica dessas misturas binárias via técnica de lente térmica modo descasado. Também utilizou-se a técnica de lente térmica modo descasado otimizado que é uma variante da técnica convencional, porém com maior sensibilidade. Essa técnica foi usada durante o estágio de doutorado sanduíche no exterior para a realização de medidas de diferentes soluções de nanopartículas de ouro. O estudo das nanopartículas tem interesse científico e comercial para uma ampla variedade de aplicações em: biomedicina, sensores de detecção química e biológica, terapias fototérmicas em câncer e aplicações farmacêuticas, e também usada em estudos com biodiesel. Os resultados obtidos para as emissões de gases poluentes mostraram que houve emissão de N_2O em todas as amostras para os dois modos de rotação. A mistura B15 apresentou a menor emissão com valor de 5,3 ppmv, no modo em baixa rotação. Enquanto a mistura B7 teve a maior emissão deste gás no valor de 7,4 ppmv, para alta rotação. Já os níveis da concentração de CO_2 em baixa rotação variou entre os valores mínimo e máximo de 2,1 a 2,4%, e alta rotação, variando de 2,2 a 2,5%. Para as emissões de CO , com o motor no modo de baixa rotação obteve valores mínimo e máximo de 866,7 a 1333,3 ppmv, e em alta rotação, variando de 666,7 a 1000,0 ppm, respectivamente. As concentrações de NO_x das amostras no modo de baixa rotação obteve uma variação de 87,0 a 114,5 ppmv e para alta rotação foram de 85,7 a 103,7 ppmv, respectivamente. As emissões de NO das amostras no modo de baixa rotação obteve uma variação de 83,0 a 109,5 ppm e para alta rotação foram de 81,7 a 98,7 ppm, respectivamente. Os resultados de difusividade térmica para as diferentes misturas, apresentaram valores variando entre $(1,03 \pm 0,03) \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ e $(0,87 \pm 0,06) \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$. Com a técnica de lente térmica modo descasado otimizado diferentes concentrações de nanopartículas de ouro foram estudadas, que ao adicionar 1 μL da solução $1,95 \times 10^{-4} \text{mg/ml}$ de NPsAu 50 nm em uma cubeta de 0,1 cm com 0,24 ml de água desionizada, detectou-se 1 NP de Au, demonstrando assim a forte sensibilidade desta técnica de lente térmica no modo otimizado.

Palavras-chave: biodiesel, nanopartícula, espectroscopia fotoacústica, lente térmica.

ABSTRACT

LIMA, M. A. **Application of photothermal techniques in the study of materials of technological and environment interest.** 2019. 116 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 2019.

Air pollution is currently one of the most serious environmental problems. The use of fossil fuels (oil, coal, and natural gas) has produced considerable amounts of greenhouse gases, which consequently causes climate change. The transport sector is considered one of the main polluters of the environment worldwide, due to the intensive use of fossil fuels from the industrial revolution. Therefore, the role of the use of biofuels (biodiesel and ethanol) in the transport sector has been discussed in Brazil in order to minimize the risks caused to the global environment. In this way, the study of gases from the combustion of diesel/biodiesel blends engines is extremely important to evaluate the environmental sustainability of these fuels in the country. Therefore, this research has the objective of evaluating the emission of pollutant gases (N_2O , CO_2 , CO , NO_x and NO) from the combustion in bench engine diesel. This engine is supplied with binary blends of diesel/biodiesel from bovine tallow for different volumetric concentrations B7, B15, B20, B25, B35 and B50. For the characterization and detection of gaseous emissions, the photoacoustic spectroscopy and electrochemical sensors were used. In addition, the thermal diffusivity properties of these binary mixtures were obtained by thermal lens technique. Also, was used thermal lens technique optimized mode, which is a variant of the conventional technique, but with greater sensitivity. This technique was used during the internship abroad to perform measurements of different solutions of gold nanoparticles. The study of nanoparticles has scientific and commercial interest to a wide variety of applications in biomedicine, chemical and biological detection sensors, photothermal therapies in cancer and pharmaceutical applications, and also used in biodiesel studies. The results obtained for the emissions of pollutant gases showed that there was emission of N_2O in all the samples for the two modes of rotation. Mixture B15 showed the lowest emission with a value of 5.3 ppmv, in low spin mode. While the B7 mixture had the highest emission of this gas in the value of 7.4 ppmv, for high rotation. On the other hand, the levels of CO_2 concentration in low rotation varied between the minimum and maximum values of 2.1 to 2.4%, and high rotation, ranging from 2.2 to 2.5%. For CO emissions, with the engine in the low speed mode, it obtained minimum and maximum values of 866.7 to 1333.3 ppmv, and in high rotation, ranging from 666.7 to 1000.0 ppm, respectively. The NO_x concentrations of the samples in the low-rotation mode varied from 87.0 to 114.5 ppmv and for high rotation were 85.7 to 103.7 ppmv, respectively. The NO emissions of the samples in the low rotation mode obtained a variation from 83.0 to 109.5 ppm and for high rotation were from 81.7 to 98.7 ppm, respectively. The results of thermal diffusivity for the different mixtures presented values ranging from $(1.03 \pm 0.03) \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ and $(0.87 \pm 0.06) \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$. With the optimized thermal lens mode optimized different concentrations gold nanoparticles were studied, which when adding 1 μL of the solution $1.95 \times 10^{-4} \text{mg/ml}$ of 50 nm NPsAu in a 0.1 cm cuvette with 0.24 ml of deionized water, 1 Au NP was detected, thus demonstrating the strong sensitivity of this thermal lens technique in the optimized mode.

Keywords: biodiesel, nanoparticle, photoacoustic spectroscopy, thermal lens.

1 Introdução

A poluição atmosférica tornou-se um dos mais graves problemas ambientais que a sociedade moderna enfrenta, estando diretamente relacionada com fenômenos atmosféricos, tais como: chuva ácida, smog fotoquímico, destruição da camada de ozônio e o aquecimento global (HANSEN et al., 2008; HANSEN; SATO; RUEDY, 2012; IPCC, 2013). Segundo Demirbas (2011) cerca de 80% da energia utilizada na sociedade são proveniente do uso dos combustíveis fósseis (petróleo, carvão, e gás natural). Isto gera grandes quantidades de emissões dos gases de efeito estufa (GEE), bem como enormes impactos ambientais (EKENER-PETERSEN; HÖGLUND; FINNVEDEN, 2014; NICOLETTI et al., 2015; TIAN et al., 2016).

O setor de transporte tem sido apontado como um dos principais poluidores do meio ambiente a nível mundial (UHEREK et al., 2010). O mesmo utiliza combustíveis fósseis intensivamente desde a revolução industrial, sendo considerado o setor que mais contribui nas emissões de gases estufa (IPCC, 2007). O aumento da população mundial também tem contribuído no uso em larga escala desses combustíveis, o que tem provocado diversos danos à saúde humana devido a poluição atmosférica, tais como doenças respiratórias e as que afetam o sistema nervoso (MADRONICH et al., 2015) e também impactos no sistema cognitivo humano (ZHANG; CHEN; ZHANG, 2018).

No Brasil, o setor de transporte é majoritariamente rodoviário e utiliza óleo diesel em larga escala. A recente greve dos caminhoneiros mostrou a fragilidade socioeconômica diante da opção por esta forma de transporte e a dependência por combustíveis fósseis (EXAME, 2018). Desta forma, torna-se viável estudos de combustíveis alternativos e seus possíveis substitutos (MOKA et al., 2014). Em 2007, o relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC, 2007) indicou o uso de fontes renováveis de energia como uma possível solução para reduzir as emissões de gases estufa. Isto levou ao desenvolvimento de diversas pesquisas, conciliando desenvolvimento sustentável com a eficiência energética (BASHA; GOPAL; JEBARAJ, 2009; CHATTOPADHYAY; SEN, 2013; HASEEB et al., 2011). Desta forma, torna-se necessário uma consciência mundial de que a energia renovável e sua eficiência são fundamentais não só para combater as alterações climáticas, como também criação de novas oportunidades econômicas (REN, 2015).

Com isto, tem-se discutido no Brasil o papel do uso dos biocombustíveis (biodiesel e etanol) no setor de transporte, a fim de minimizar os riscos provocados ao ambiente. Em 2005 foi instituída a Lei nº. 11.097, elaborada pelo Programa Brasileiro de Biodiesel (Agência

Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP), que determinou a adição obrigatória de porcentagens de biodiesel no diesel formando uma mistura binária denominada BXX, onde XX corresponde a porcentagem de biodiesel em diesel de petróleo. O biodiesel é definido como um combustível renovável derivado de óleo vegetal ou gordura animal, obtido a partir do processo químico denominado transesterificação (ANP, 2018). Neste processo, os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, no qual gera éster e glicerina, sendo que apenas o primeiro pode ser comercializado como biodiesel, e destinado à aplicação em motores de ignição por compressão (ciclo diesel). A produção e o uso deste propicia o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social, além de trazer a perspectiva de redução das importações de óleo diesel (DEMIRBAS, 2009).

Recentemente o governo brasileiro lançou uma nova Política Nacional de Biocombustíveis denominada “RenovaBio” (lei nº 13.576/2017) (MME, 2018). O objetivo do mesmo é expandir a produção de biocombustíveis no Brasil, baseada na previsibilidade, na sustentabilidade ambiental, econômica e social, compatível com o crescimento do mercado. Foi definida uma meta específica de expansão da bioenergia renovável, assumindo-se o valor de 18% de participação na matriz energética em 2030. Isto envolve a expansão do etanol e do biodiesel, assim como a ampliação do uso comercial de novos biocombustíveis. A partir desta expansão, almeja-se uma importante contribuição dos biocombustíveis na redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE) no país, já que o país se comprometeu em reduzir suas emissões de carbono na conferência climática em 2015, COP21 (TOLLEFSON, 2016; INDC, 2017). O RenovaBio prevê uma redução das emissões de 10,1% até 2028, Figura 1.1, o que equivale a redução da intensidade de carbono no setor de combustíveis de 73,55 gCO₂/MJ (2018) para 66,75 gCO₂/MJ até 2028 (MME, 2018).

Diante disto, o CO₂ é considerado um poderoso gás de efeito estufa e o CO é um gás modulador do metano na atmosfera (BRÜHL; CRUTZEN, 1999), o que influencia de modo indireto neste efeito. O gás NO quando liberado na atmosfera transforma-se em NO₂, que é um gerador de chuva ácida (ZHIQING et al., 2009). Os motores a diesel são considerados uma fonte primária de emissões, dentre essas, tem-se as emissões de NO_x e material particulado que produzem enormes impactos ao meio ambiente. Os óxidos de nitrogênios NO_x (NO + NO₂) em contato com os compostos orgânicos voláteis (COVs) na atmosfera e na presença radiação solar formam o ozônio tropoférico (O₃) (ATKINSON, 2000; SHAHZAD; RAZZAK; HOSSAIN, 2016), que é o principal constituinte do smog fotoquímico (DEMIRBAS, 2009) além de ser considerado um importante gás estufa (IPCC, 2013).

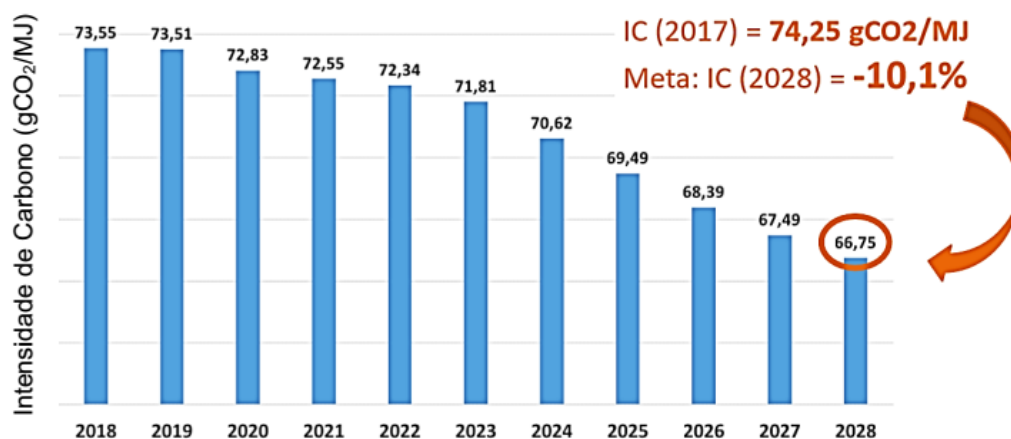


Figura 1.1 - Metas compulsórias anuais do RenovaBio para redução das emissões de gases causadores do efeito estufa para a comercialização de combustíveis. Fonte: MME, 2018.

Os veículos com motores a diesel convencionais permitem apenas o uso de misturas com no máximo 20% de biodiesel no diesel sem modificações no motor. Os experimentos desta pesquisa foram conduzidos usando um motor de bancada diesel, pois permite a combustão de misturas com até 50% de biodiesel em diesel (B50). Desta forma, foi possível simular um número maior de amostras e analisar o comportamento das emissões gasosas em maiores percentuais de biodiesel. Além disso, a simulação em escala laboratorial mostra uma tendência de liberação de gases poluentes, enquanto que a realidade da poluição cotidiana é maior. Deste modo, diversos gases de interesse ambiental podem ser detectados em nível de traço por técnicas fototérmicas e sensores eletroquímicos (CRESPO, 2013; HARREN; MANDON; CRISTESCU, 2012).

Um importante gás analisado nas emissões de motores é o N₂O, devido ser considerado um potente gás estufa. Para a detecção deste gás será utilizada a espectroscopia fotoacústica (EFA) (SIGRIST, 1995) que é baseada no efeito fotoacústico. Este efeito está relacionado com a absorção de radiação por moléculas que passam de um estado de menor energia para o estado excitado (maior energia), e ao retornarem ao estado inicial, ocorre o processo não radiativo, que gera calor e se difunde por toda amostra gasosa. Desta forma, há uma transferência de energia para outras moléculas adjacentes, gerando ondas de pressão que são detectadas por microfones. A espectroscopia fotoacústica utiliza uma fonte de radiação na faixa do infravermelho, que emite no comprimento de onda de absorção de diversas moléculas de interesse ambiental. Isto a torna uma ferramenta poderosa para detecção de concentrações baixas da ordem de partes por bilhão em volume (ppbv). Também foi utilizado um analisador eletroquímico (Optima 7) para detecção de outras espécies gasosas, tais como: CO₂, CO, NO_x e NO em concentrações na faixa de ppmv.

Além disso, usou-se a técnica de lente térmica para avaliar a difusividade térmica das misturas binárias, que é uma das propriedades físicas do material diretamente associada com a estrutura e a composição química do fluido (LIMA et al., 2008; SADROLHOSSEINI et al., 2015). Outra técnica utilizada foi a de lente térmica modo descasado otimizado que é uma variante da técnica convencional, porém com maior sensibilidade. A mesma foi usada durante o estágio no exterior, cujo projeto desenvolvido (“High Sensitivity Mode-Mismatched Photothermal Lens Spectroscopy”) para medidas de diferentes soluções de nanopartículas de ouro na Universidade Estadual de Delaware, Dover, EUA, sob a orientação do professor Aristides Marcano Olaizola. O objetivo deste trabalho foi aprender esta metodologia e que possivelmente poderá ser implantada no laboratório de ciências físicas (LCFIS), para medidas de diferentes materiais.

Neste trabalho foi feita uma análise das concentrações dos gases provenientes do processo de combustão das misturas diesel/biodiesel de sebo bovino. Avaliou-se as emissões de óxido nitroso (N_2O), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e óxido nítrico (NO). Kumar e Subramanian (2017) mostraram que estas concentrações dependem da quantidade de carbono, oxigênio e eficiência de combustão. O biodiesel de sebo bovino tem participação considerável (16,3%) na matriz brasileira de biodiesel (ANP, 2018).

Concluindo, o estudo dos gases provenientes da combustão de motores com misturas diesel/biodiesel é de extrema importância avaliar a sustentabilidade ambiental desses combustíveis, bem como as características das emissões e seus impactos econômicos e ambientais (HASAN; RAHMAN, 2017). Para países de economia emergente, como o Brasil este estudo apresenta um perfil de grande relevância, uma vez que o biodiesel se tornou um projeto de interesse científico, tecnológico, político e econômico.

Além das amostras de biodiesel, também foram analisadas nesta tese, outras amostras de interesse tecnológico. Os colóides e partículas metálicas dissolvidas em água ou outros solventes, têm-se tornado um forte campo de estudo para pesquisadores, devido seu potencial em aplicações de biofotônica e biomedicina (CARLOS; SRA; GAO, 2009; KHLEBTSOV et al., 2006; PENN; HE; NATAN, 2003; SALATA, 2004; SPERLING, 2008). As nanopartículas metálicas apresentam um fenômeno denominado ressonância plasmônica de superfície (RPS), no qual os elétrons livres condutores sofrem ressonância coletivamente com a incidência de radiação eletromagnética, resultando em picos de absorção da mesma, bem como sua dispersão (JIANG; SMITH; PINCHUK, 2013).

A utilização das nanopartículas tem interesse científico e comercial para uma ampla

variedade de aplicações biomédicas (LIN et al., 2012), tais como diagnóstico molecular *in vitro* (ZHOU et al., 2015), sensores de detecção química e biológica (DYKMAN; KHLEBTSOV, 2012; SAHA et al., 2012), terapias fototérmicas em câncer (ABADEER; MURPHY, 2016; HUANG; EL-SAYED, 2010; KIM; LEE, 2017) e aplicações farmacêuticas e biológicas (OTSUKA et al., 2012; REDDY et al., 2012; ZIJLSTRA; PAULO; ORRIT, 2012). Pesquisas tem revelado que usando nanopartículas de prata (NPsAg) biosintetizadas e nanopartículas de óxido de alumina adicionadas em misturas diesel/biodiesel, influencia diretamente no desempenho da combustão de motor a diesel para determinação das emissões gasosas (AROCKIASAMY; ANAND, 2015; EL-SEESY; ATTIA; EL-BATSH, 2018; NIREEKSHA et al., 2017). As nanopartículas de ouro, prata e óxido de ferro geralmente exibem baixa toxicidade, baixo custo, elevada absorção de radiação, ligação às propriedades de proteínas em aplicações na área de biologia e medicina (MAGRO et al., 2018; NISKA et al., 2018).

As nanopartículas de ouro (NPsAu) tem sido objeto de análise devido ao potencial como agentes sensibilizantes na fototerapia. Isto ocorre devido suas propriedades tais como: tamanho, composição, alto coeficiente de absorção, síntese e biocompatibilidade (HUANG et al., 2007; SPERLING, 2008). As NPsAu agem como agentes fototérmicos para o tratamento de terapia de câncer, pois apresentam eficiente aquecimento local após a excitação das oscilações plasmônicas de superfície (HWANG et al., 2014).

Diversos estudos em diferentes áreas foram realizados para a determinação das propriedades ópticas, elétricas e térmicas das nanopartículas de ouro em soluções aquosas (MACEICZYK et al., 2017; PAULO et al., 2009; YORULMAZ et al., 2015). Consequentemente, existe uma demanda por técnicas sensíveis capazes de detectar, identificar e quantificar a concentração destas partículas individuais (CRUT et al., 2014). Dentre estas técnicas utilizadas, destaca-se a espectroscopia de lente térmica (LT) modo descasado devido a sua alta sensibilidade.

O efeito de lente térmica ocorre devido a absorção da radiação pela amostra, o que, consequentemente, gera mudanças locais de temperatura e induz uma variação do índice de refração, que produz a lente térmica. Assim, o efeito fototérmico é acumulado devido ao processo de difusão térmica, que são relativamente lentos. Os átomos absorvem fótons e convertem sua energia em calor por um período de 10^{-8} a 10^{-12} s (CRUT et al., 2014). A difusão térmica remove este calor retornando ao equilíbrio no período por cerca de 10^{-2} s. Além disso, um único átomo pode armazenar energia nas moléculas do solvente circundante de 10^6 a 10^{10} fótons.

Shahriari et al. (2016) utilizaram a técnica de lente térmica para investigar a difusividade térmica usando amostras de soluções de polivinilpirrolidona com nanopartículas de ouro para diferentes concentrações das mesmas. Eastman et al. (2004) e Paulo et al. (2009) estudaram o transporte de calor através das suspensões diluídas de partículas sólidas devido a variação de condutividade térmica. Diversos estudos foram desenvolvidos usando a técnica de lente térmica para medir a absorvância óptica e caracterização de colóides com nanopartículas metálicas (BIALKOWSKI; MANDELIS, 1996; BRUSNICHKIN et al., 2007; HLEB; LAPOTKO, 2008).

Marcano et al. (2001) propuseram uma configuração otimizada da técnica de lente térmica modo descasado, no qual um feixe de prova é colimado e o feixe de excitação focado na amostra. Este novo procedimento aumenta a sensibilidade das medidas de absorção da ordem de 10^{-8} cm^{-1} para líquidos (MARCANO; LOPER; MELIKECHI, 2002). Brusnichkin et al. (2007) estudaram a detecção de nanopartículas de ouro com a técnica de lente térmica. Hlaing et al. (2016) utilizaram a técnica de lente térmica modo descasado otimizado para determinação da absorção e dispersão de nanopartículas de prata. Este trabalho, teve como objetivo o desenvolvimento de dois espectrofotômetros de lente fototérmica modo descasado otimizado, onde uma montagem experimental possibilitou a obtenção dos espectros de absorvância das NPsAu, e outro aparato para detectar as nanopartículas de ouro com diferentes diâmetros em soluções aquosas.

Para melhor compreensão, este trabalho foi dividido em 6 capítulos. O capítulo 1 faz uma introdução do tema proposto e elenca os objetivos desta pesquisa. O capítulo 2 mostra a fundamentação teórica sobre biodiesel, nanopartículas, gases poluentes, técnicas fototérmicas, cromatografia e sensor eletroquímico. Já o capítulo 3 apresenta os materiais e métodos usados durante o desenvolvimento desse trabalho, abordando os procedimentos experimentais das diferentes montagens de caracterização (espectroscopia fotoacústica e técnica de lente térmica) das amostras de interesse tecnológico. O capítulo 4 mostra os resultados e discussões obtidos de todos os experimentos realizados. O capítulo 5 será apresentada a conclusão e perspectivas futuras, e no capítulo 6 menciona os trabalhos científicos produzidos durante a pesquisa.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Caracterizar a partir de Técnicas Fototérmicas amostras de interesse tecnológico, misturas diesel/biodiesel de sebo bovino para diferentes concentrações volumétricas B7, B15, B20, B25, B35 e B50 e detecção de nanopartículas de ouro.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a qualidade da viscosidade e densidade do biodiesel de sebo bovino, com relação às especificações propostas pela ANP e utilizar a técnica de Cromatografia Gasosa (CG) para determinação do teor de ésteres presente no biodiesel, e medições da difusividade térmica das misturas produzidas;
- Quantificar o gás óxido nitroso (N_2O) da combustão das misturas coletadas no motor diesel, através da técnica de Espectroscopia Fotoacústica (EFA), utilizando laser de cascata quântica;
- Usar analisador eletroquímico Optima 7, para avaliar a detecção das espécies gasosas, dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e óxido nítrico (NO) provenientes da combustão das misturas;
- Aprender a montagem experimental da técnica de lente térmica do modo descasado otimizado na Delaware State University com o professor Aristides Marcano, e como perspectiva realizar a montagem da mesma no LCFIS e utilizá-la para medições do coeficiente de absorção óptica das misturas com diferentes biocombustíveis;
- Realizar a calibração do espectrômetro de lente térmica modo descasado otimizado para os experimentos de Z-scan das nanopartículas de ouro, a fim de obter a posição da cintura dos lasers onde ocorre a máxima absorção das amostras;
- Avaliar a sensibilidade deste método de caracterização para detecção de nanopartículas com diferentes diâmetros.

2 Fundamentação Teórica

2.1 Biodiesel

Por volta do século XIX, em 1895, Rudolf Christian Karl Diesel desenvolveu o motor diesel de combustão interna para operar com óleo mineral (Augsburg, Alemanha), onde a queima do combustível ocorre através do aumento de temperatura provocado pela compressão do ar (SILITONGA et al., 2011). De acordo com Knothe et al. (2006), para Rudolf a utilização de óleos vegetais poderia contribuir para a sustentabilidade dos países. Em 1937, o cientista belga G. Chavanne propôs pela primeira vez o uso do biodiesel, o que resultou em uma patente da transformação de óleos vegetais (ésteres etílicos do óleo de palma) que seria usado como combustível (KNOTHE, 2010).

As duas crises do petróleo nas décadas de 1973 e 1979 fizeram com que o valor do petróleo fosse mais elevado, motivando assim novos experimentos com gorduras e óleos (FRIEDRICH, 2004). Desde então, muitos países importadores de combustíveis fósseis, dentre eles o Brasil, passaram a investir em outras fontes energéticas de forma a reduzir sua dependência com relação ao uso do petróleo e de seus derivados, bem como necessidade de reduzir a poluição ambiental. Com base nisto, o biodiesel passou a ser utilizado em adição ou em substituição ao diesel em vários setores de transportes e geração de energia no mundo, a fim de minimizar os impactos ambientais gerados pelo uso dos combustíveis fósseis (KNOTHE; SHARP; RYAN, 2006).

Em 2003, iniciaram-se os primeiros estudos relacionados à criação de uma política do biodiesel no Brasil. O governo lançou em 2004 o Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB), de forma a introduzir este na matriz energética, que teve como foco a inclusão social, geração de emprego e desenvolvimento regional. Com isto, o PNPB institucionalizou normas para a produção e comercialização do biodiesel no país.

O biodiesel é definido pela ASTM (American Society for Testing and Materials) como sendo um tipo de combustível constituído por mono-ésteres de alquilo de ácidos graxos, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100 (KNOTHE; RAZON, 2017). De acordo com Hasan e Rahman (2017) existem algumas desvantagens de usar o biodiesel como substituto do diesel, devido sua maior viscosidade cinemática e densidade. Ao contrário do diesel, os óleos vegetais não podem ser usados diretamente no motor a diesel, devido a elevada viscosidade (geralmente de 28-40 mm²/s), menor volatilidade e presença de compostos poli-insaturados, na qual provoca problemas operacionais do motor

(SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). Portanto, para usar os óleos vegetais como combustível nos motores a diesel, é necessário reduzir as viscosidades desses líquidos através do processo de transesterificação (AZAD et al., 2015).

Diversos tipos de matérias-primas a partir dos óleos vegetais podem ser utilizados na produção de biodiesel, tais como: óleo de amendoim, babaçu, dendê (palma), girassol, mamona, pinhão manso, soja, gorduras animais (aves, suínos, bovinos, ovinos, entre outros) e óleo de fritura (FETRANSPOR, 2011). A Figura 2.1, apresenta as principais culturas utilizadas atualmente para esta produção. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2018) observa-se que o óleo de soja ainda continua sendo a principal matéria-prima na produção de biodiesel (B100), que equivale um total de 71,6% e com um aumento de 1,7% em relação a 2016. Já a produção de gordura animal (referente a gordura bovina, frango e porco) alcançou um total de 16,8% após aumento de 15,6% com relação a 2016, e logo em seguida mostra outros materiais graxos com 11,3% do total e o óleo de algodão obteve um total de 0,3%. Os materiais graxos estão relacionados com os óleos de palma, amendoim, nabo-forrageiro, girassol, mamona, sésamo, óleo de fritura e outros materiais graxos.

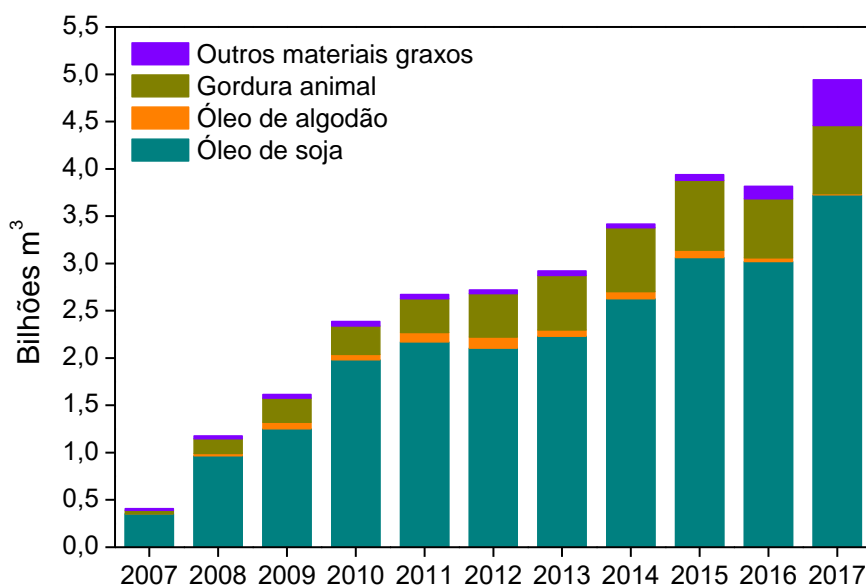


Figura 2.1 - Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil durante os anos de 2007-2017. Fonte: ANP, 2018.

O biodiesel pode ser utilizado puro ou misturado nos motores, cuja nomenclatura para as misturas refere-se a blenda (B) que corresponde ao percentual de biodiesel em volume na

mistura (FETRANSPOR, 2011). Desta forma, a mistura B20 significa 20% de biodiesel e 80% de diesel e B100 é o biodiesel puro. Também, existe a classificação dos tipos de diesel encontrados no mercado, que estão relacionados ao teor de enxofre, sendo chamado de S-10 o combustível com 10 ppm de enxofre, S-500 com 500 ppm de enxofre e assim sucessivamente.

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) considera a lei 9.478 de 1997, alterada pela lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005 e baseada na resolução de março de 2008, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira com uso obrigatório de 2% (B2) em diesel comercial, em todo o território nacional. De acordo com esta lei, esse combustível é usado nos motores de combustão interna com ignição por compressão (ciclo diesel), além de ser renovável, biodegradável e proveniente de óleos vegetais ou de gorduras animais. Diante disso, para evitar possíveis adulterações nos combustíveis e seu mau funcionamento dos motores, a ANP tornou-se o órgão responsável por regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, especificação, e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel/biodiesel (BXX) no país.

Em janeiro de 2010 tornou-se obrigatório o uso do B5 e em novembro de 2014, teve um aumento para 7% (B7) estabelecido pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) como percentual obrigatório. Em março de 2018, foi proposto uma adição de 10% de biodiesel em diesel (lei nº 13.263/2016) (ANP, 2018). Isto mostra que a contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel tem conseguido sucesso por meio do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, fortalecendo assim a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional e a valorização da diversidade de fontes energéticas no País. O CNPE é o órgão responsável por estabelecer as normas e especificações quanto à produção e ao percentual na mistura óleo diesel/biodiesel, e sua adequação ao uso como combustível em motores a diesel.

Desta forma, diversos estudos têm sido realizados com diferentes misturas a fim de prever e compreender os possíveis impactos ambientais que estes novos combustíveis terão sobre as emissões veiculares no decorrer dos anos (KARAVALAKIS et al., 2012). No trabalho de Rocha et al. (2014) foram analisadas as emissões de óxido nitroso (N₂O) para diferentes misturas binárias de diesel/biodiesel de soja em um motor de bancada, e observaram que existe menor emissão deste gás para a mistura B5 e maiores emissões para a mistura B50.

Segundo Linhares (2015) a combustão de blendas produzidas a partir do diesel de cana com adição do biodiesel de sebo (B10, B15, B20, B25, B35 e B50) apresentaram emissões de

N₂O para dois modos de funcionamento do motor, em baixa rotação BR (próximo de 3500 rpm) e alta rotação AR (em torno de 7000 rpm). As emissões de óxido nitroso foram mais elevadas a partir das misturas de B20 até B50 para o modo de BR e AR.

2.2 Nanopartícula

O estudo de nanopartículas (NPs) têm-se tornado frequente em vários ramos da pesquisa científica devido as suas propriedades físicas e químicas, bem como suas aplicações em diferentes materiais tecnológicos de nanociência e nanotecnologia (SHOKOUFI; ABBASI-AHD; MADARSHAHIAN, 2018). Além disso, avaliações da estabilidade de colóides metálicos em misturas diesel/biodiesel tem sido realizadas, de modo a verificar as possíveis influências destes compostos na viscosidade cinemática das diferentes misturas, e seus efeitos no desempenho dos motores de combustão (HERRERA et al., 2017).

A interação da radiação com as nanopartículas de ouro (NPsAu) pode provocar absorção e espalhamento. Isto ocorre devido aos elétrons de condução na superfície da nanopartícula metálica sofrerem uma oscilação coletiva ao serem excitados por determinados comprimentos de onda da radiação. Essa oscilação é denominada de ressonância plasmônica de superfície (RPS), e faz com que as intensidades de absorção e espalhamento das nanopartículas de ouro sejam mais elevadas (Figura 2.2). As NPsAu apresentam essa propriedade de ressonância plasmônica de superfície, e fornece a conversão eficiente de energia óptica em térmica, ocorrendo na faixa de picosegundos (HLEB; LAPOTKO, 2008). Isto depende do tamanho das partículas, forma e o índice de refração local próximo à superfície das mesmas.

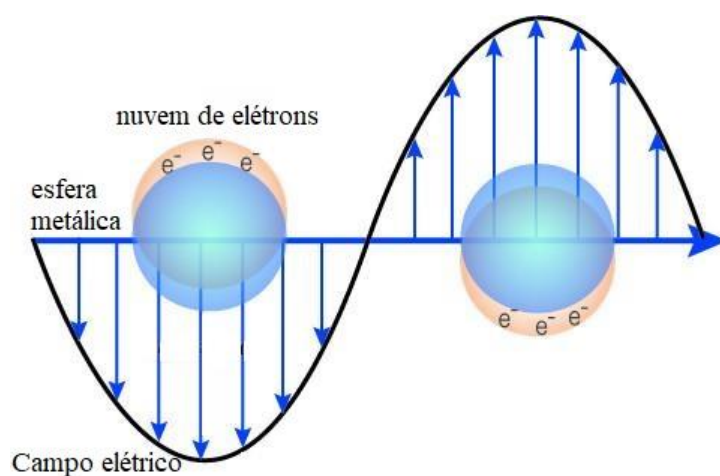


Figura 2.2 - Esquema da oscilação de ressonância plasmônica de superfície de uma nanopartícula. Disponível em: <https://nanocomposix.com/pages/the-science-of-plasmonics>. Acesso em: 16 de dezembro de 2018.

2.3 Gases poluentes derivados da combustão

De acordo com o Painel Intergovernamental das Alterações Climáticas - (IPCC, 2007) os problemas de poluição atmosférica foram intensificados a partir da revolução industrial, devido ao crescimento populacional e a crescente demanda por mobilidade da população. O uso dos combustíveis fósseis (diesel e gasolina) no setor de transporte emite poluentes gasosos, tais como: CO₂, CO e NO_x, e também SO_x, que conseqüentemente tem se tornado a principal fonte antrópica para a deterioração da qualidade do ar urbano (CORRÊA; ARBILLA, 2008; DATTA; MANDAL, 2016).

2.3.1 Óxido nítrico - N₂O

O óxido nítrico (N₂O) é um importante gás estufa, encontrado em menores concentrações na atmosfera terrestre, onde sua faixa de absorção de radiação está na região do infravermelho centrada em torno de 7,8 μm (BAIRD; CANN, 2011). A molécula deste gás possui um potencial de aquecimento global (GWP) 298 vezes maior do que o CO₂ (HUAI et al., 2004; IPCC, 2013) em produzir calor.

Cerca de 40% das emissões atuais são provenientes de fontes antropogênicas. Assim, a maior parte das emissões naturais de N₂O para o meio ambiente é proveniente dos oceanos e de processos que ocorrem nos solos e florestas das regiões tropicais (RAPSON; DACRES, 2014). Este gás resulta do subproduto do processo de desnitrificação biológica em ambientes aeróbios (ricos em oxigênio) e processo de nitrificação nos ambientes anaeróbios (pobres em oxigênio) (BAIRD; CANN, 2011).

A concentração de N₂O na atmosfera tem aumentado desde a revolução industrial no século XIX, e atualmente está em torno de 330 ppbv (BUTLER; MONTZKA, 2018). A Figura 2.3, mostra o crescimento dos níveis de N₂O no decorrer dos anos. De forma global, esse efeito está relacionado com as atividades humanas, principalmente o aumento do uso de fertilizantes nitrogenados na agricultura, considerado como a maior fonte de emissão antropogênica do N₂O (BAIRD; CANN, 2011; RAPSON; DACRES, 2014). Em um estudo realizado por Couto et al. (2014) utilizando diferentes tipos de fertilizantes no solo cultivado com cana-de-açúcar, mostrou-se que as concentrações de N₂O obtidos para o solo não fertilizado foram menores em relação ao solo com fertilizante.

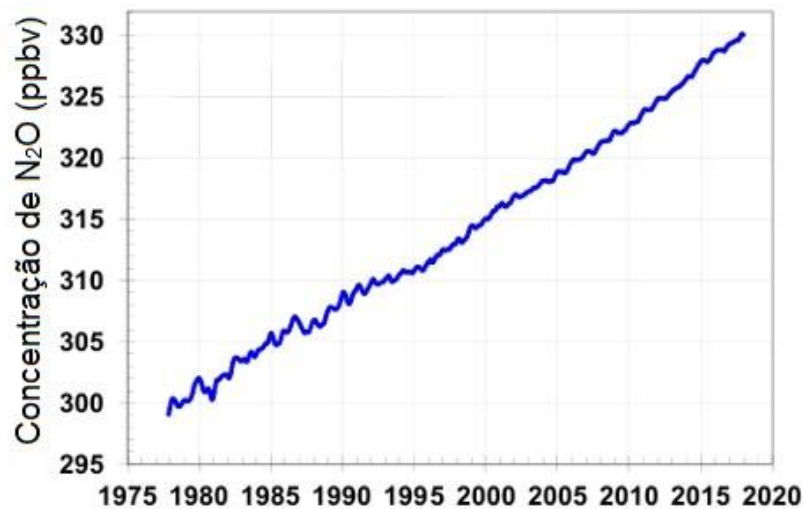


Figura 2.3 - Produção de óxido nitroso atmosférico pelo Observatório de Mauna Loa. Fonte: BUTLER; MONTZKA, 2018.

Outra importante fonte de N₂O é formada quando o combustível contém nitrogênio, como no caso do carvão e da biomassa. Assim, com a queima destes em automóveis, parte do óxido nítrico (NO) produzido a partir do N₂ atmosférico é convertido em N₂O nos conversores catalíticos, e depois liberado para o ar (BAIRD; CANN, 2011). Como não existem sumidouros para o óxido nitroso na troposfera, essa substância na atmosfera absorve a radiação ultravioleta (UV) e se decompõe em gás nitrogênio e oxigênio atômico, como mostra a Equação 2.1.



Sendo h a constante de Planck, $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ e ν é a frequência do fóton absorvido.

Outro fato que também pode ocorrer, é o óxido nitroso reagir com o oxigênio excitado, e produzir NO, que conseqüentemente é o responsável por destruir o ozônio estratosférico.



2.3.2 Dióxido de Carbono (CO₂)

O dióxido de carbono (CO₂) é um dos principais gases estufa, sendo considerado o principal regulador das alterações climáticas e da temperatura na troposfera (GONG et al., 2015). As atividades antropogênicas contribuem de forma significativa para o aumento das emissões de CO₂ no ar, como por exemplo, a queima dos combustíveis fósseis, incêndios

florestais, queima de biomassa e desmatamento (BAIRD; CANN, 2011). Estas emissões vêm aumentando desde o século XVIII, onde passou de 340 ppmv na década de 1985 para aproximadamente 406 ppmv em 2018 como pode ser observado a seguir, na Figura 2.4.

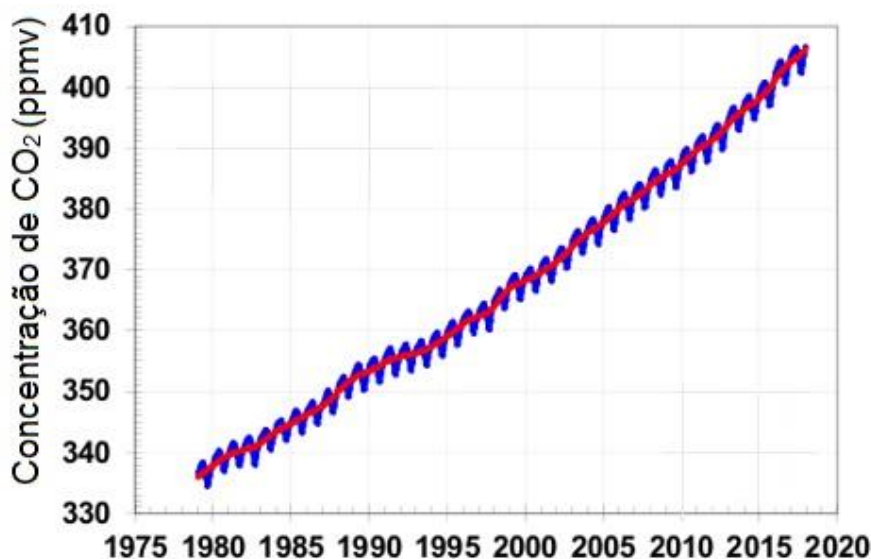


Figura 2.4 - Produção de dióxido de carbono atmosférico pelo Observatório de Mauna Loa.
Fonte: BUTLER; MONTZKA, 2018.

Existe uma complexidade em se estabelecer o tempo de vida da molécula de CO₂ na atmosfera, devido a mesma não ser decomposta química ou fotoquimicamente. No entanto, após alguns anos, essa molécula pode se dissolver na superfície do mar ou ser absorvida pelas plantas em fase de crescimento, podendo voltar para o ar atmosférico em poucos anos. Há um sumidouro permanente do CO₂, quando ocorre deposição em águas profundas do oceano ou a precipitação na forma de carbonato de cálcio (BAIRD; CANN, 2011).

2.3.3 Monóxido de carbono (CO)

O monóxido de carbono (CO) resulta da combustão incompleta dos combustíveis fósseis, que são emitidos em grande parte pelo escapamento dos veículos automotores. A emissão de CO pelos motores a etanol, não é considerada um gás de efeito estufa direto, entretanto, é capaz de influenciar na produção de metano e ozônio troposférico, que são importantes gases estufa (DATTA; MANDAL, 2016). Nas áreas urbanas das grandes cidades, que apresentam intenso congestionamento de veículos, principalmente em horários de pico, as concentrações deste poluente podem chegar a 50-100 ppmv (MANAHAN, 2001). Em condições naturais, sua concentração na atmosfera é de, aproximadamente 0,01 ppm.

Segundo Goldemberg (2008) o CO além de ser um poluente atmosférico, também contribui para a formação de smog fotoquímico. Este gás apresenta elevada toxicidade, sendo prejudicial a saúde, pois ao atingir os pulmões, pode entrar na corrente sanguínea e formar um composto denominado de carboxihemoglobina (COHb). Isto inibe a capacidade do sangue em transportar oxigênio para os demais órgãos e tecidos do corpo humano, podendo levar o indivíduo à morte.

2.3.4 Óxidos de Nitrogênio - NO_x (NO + NO₂)

O NO_x é uma mistura de gases que consiste em óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂), essenciais para a formação de chuva ácida e ozônio troposférico. Além disso, o óxido nítrico (NO) e os hidrocarbonetos provenientes da queima incompleta dos motores de combustão interna estão associados com a formação do smog fotoquímico (BAIRD; CANN, 2011).

Nas emissões de NO_x proveniente da combustão dos motores diesel, o gás predominante é o NO, enquanto que o NO₂ é encontrado em concentrações menores (HOEKMAN; ROBBINS, 2012). A formação de NO_x pode está relacionada com o nitrogênio (N₂) presente no ar durante a combustão ou ao nitrogênio presente no próprio combustível.

2.4 Efeitos da poluição atmosférica

2.4.1 Efeito estufa

A superfície da Terra e a atmosfera são aquecidas devido à emissão de radiação solar a uma temperatura de aproximadamente 5.800 K. O espectro de emissão do sol encontra-se na faixa de comprimento de onda (λ) entre 0,12 e 3 μm , atingindo um λ máximo cerca de 0,5 μm . Dentro desta região temos a luz ultravioleta (UV) menor que 0,4 μm , visível em 0,4 e 0,7 μm (400 a 700 nm), e a radiação infravermelha (IV) em torno de 0,7 a 3 μm . Do total dessa energia irradiada, 50% alcança a Terra e é absorvida pela água, solo, vegetação; 20% são absorvidos pelas gotículas de água presente no ar e pelas moléculas de gases na atmosfera (UV pelo ozônio e IV pelo CO₂ e H₂O) e 30% da luz solar são refletidas de volta para o espaço pelas nuvens, gelo, neve, partículas em suspensão, sem serem absorvidos (BAIRD; CANN, 2011).

A quantidade de energia absorvida pela superfície deve ser igual a energia liberada para que sua temperatura permaneça constante. Como a temperatura média da Terra é em

cerca de 14 °C, a radiação absorvida será reemitida na forma de infravermelho térmico com comprimento de onda da ordem de 4 a 50 μm , alcançando um λ máximo em torno de 10 μm . Esta energia é absorvida por alguns gases que compõem a atmosfera, tais como, o dióxido de carbono (CO_2) que absorve em 15 μm , o metano (CH_4) em 7,7 μm ; e o óxido nitroso (N_2O) em torno de 8,6 μm (BAIRD; CANN, 2011). A Figura 2.5 mostra a radiação emitida pela Terra e as regiões específicas de absorção destes constituintes gasosos.

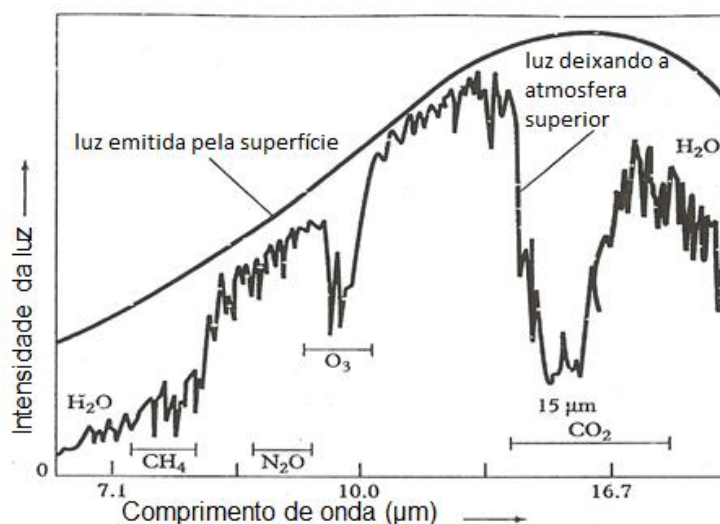


Figura 2.5 - Espectro de absorção de moléculas na faixa do infravermelho. Fonte: BAIRD; CANN, 2011.

A presença desses gases na atmosfera mantém a temperatura terrestre próxima a 14 °C. Este fato se deve ao efeito estufa natural, pois caso não existisse esse efeito, teríamos uma temperatura de -18 °C, inviabilizando assim a existência do ser humano, vegetais e animais na superfície (BAIRD; CANN, 2011). Os principais gases constituintes da atmosfera são o nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2) e argônio (Ar) (Tabela 2.1), no entanto eles não absorvem luz infravermelha, mas outros gases podem absorver dentro desta faixa, como o CO_2 , CH_4 , e N_2O , que também são denominados de gases estufa (MANAHAN, 2013).

Tabela 2.1 - Composição da atmosfera. Fonte: BAIRD; CANN, 2011.

Gás	Porcentagem (%)	Partes por Milhão (ppm)
Nitrogênio	78,1	781.000
Oxigênio	20,9	209.000
Argônio	0,934	9.340
Dióxido de Carbono	0,039	390
Metano	0,00018	1,8
Óxido Nitroso	0,000032	0,32
Hexafluoreto de Enxofre	0,0000000067	0,0000067

Os gases estufa possuem uma estrutura molecular que permite absorver radiação na faixa do infravermelho (4 a 50 μm), influenciando assim no aumento dos movimentos vibracionais e rotacionais das moléculas. Deste modo, os gases se tornam instáveis e podem reemitir o fóton de IV ou redistribuir a energia associada a este fóton, na forma de calor para moléculas vizinhas por processos colisionais. Esse fenômeno é conhecido como efeito estufa, visualizado com mais detalhes na Figura 2.6. A grande preocupação mundial está relacionada com a intensificação do efeito estufa natural, pois o aumento da concentração dos gases absorvedores de IV na atmosfera ocasiona maior retenção da radiação na superfície, impedindo sua saída para o espaço. Com isto, gera mais aquecimento, o que pode elevar a temperatura média do planeta e provocar alterações climáticas (MANAHAN, 2013).

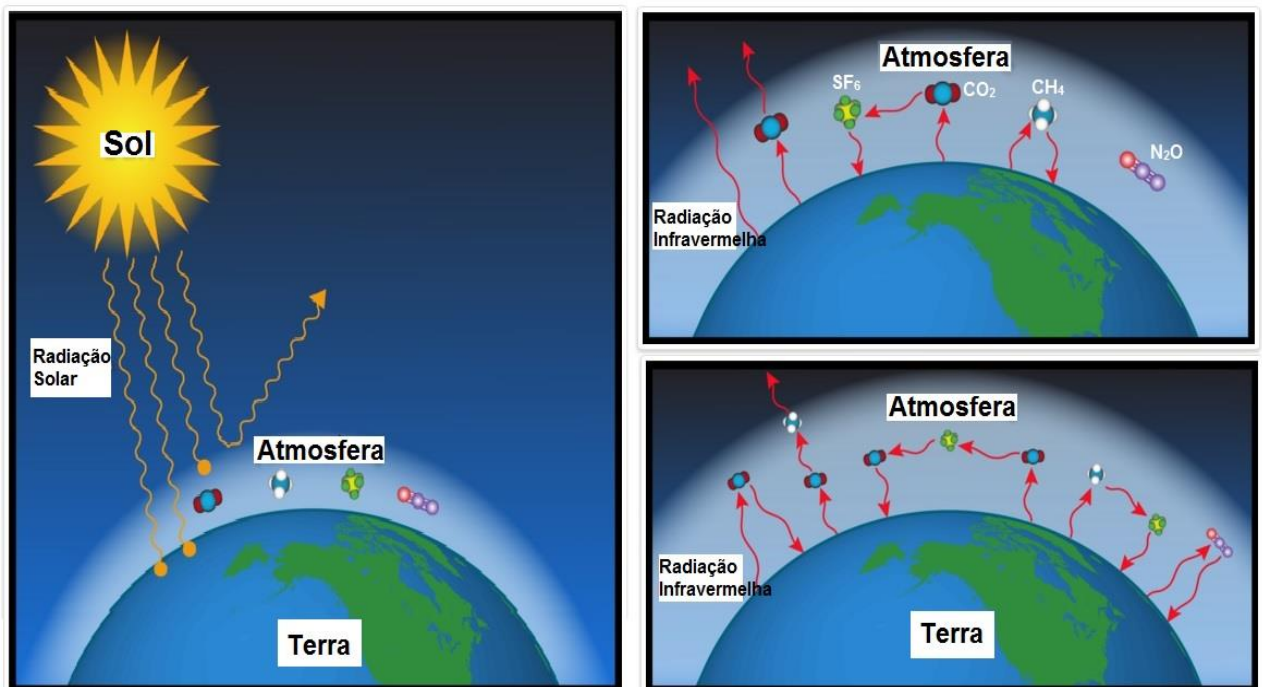


Figura 2.6 - Esquema do mecanismo de efeito estufa. Fonte: Disponível em <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/basics.html>; Acesso em: 16 de janeiro de 2016.

O aumento das concentrações gasosas se deve as diversas atividades econômicas realizadas pelo ser humano, como o uso intensivo de fertilizantes nitrogenados na agricultura, queima de combustíveis fósseis (carvão e diesel) e a queima de biomassa (BAIRD; CANN, 2011).

De acordo com a SEEG (2017), durante os anos de 2000-2010 as perdas de florestas foram estimadas em 13 Mha (comparado com 16 Mha referente a década anterior), devido principalmente à conversão de áreas florestais em agricultura. Além disso, as emissões de CO_2 neste setor devem diminuir, entre 2010 até 2050. O Brasil obteve uma redução das

emissões de CO₂ relacionados com o desmatamento. A Figura 2.7 mostra que as emissões de gases estufa no país aumentaram em praticamente todos os setores de forma constante durante 1990-2016, com exceção apenas do setor de mudança e uso da terra que está associado com os desmatamentos provocados. O dióxido de carbono equivalente (CO₂eq) expressa uma medida da quantidade de gases de efeito estufa emitidos em termos equivalentes de CO₂, baseada no potencial de aquecimento global de cada gás poluente.

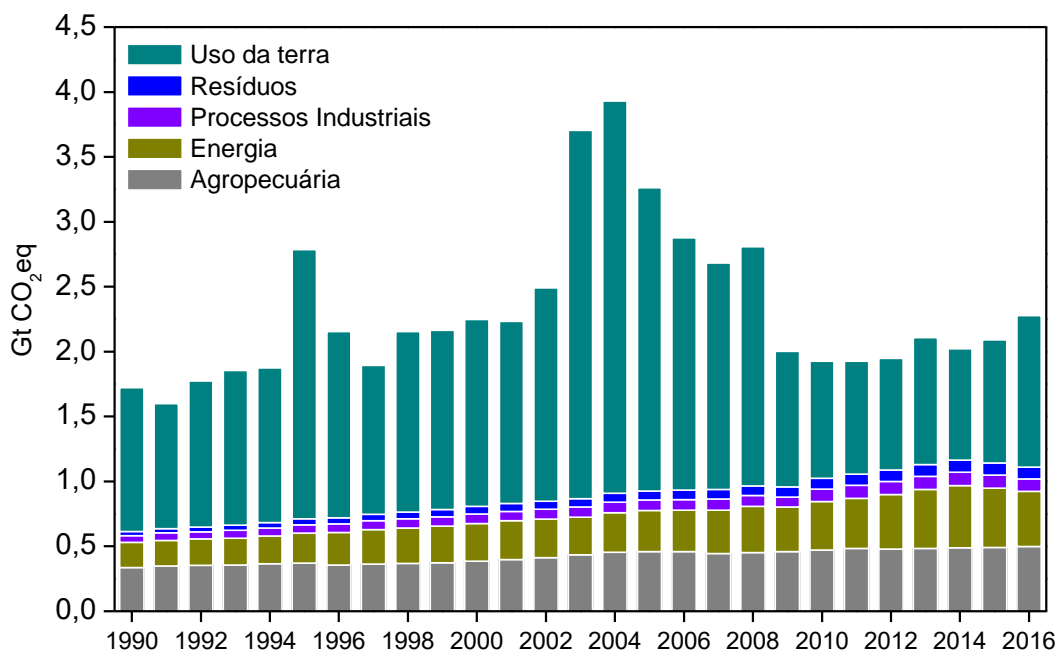


Figura 2.7 - Tendências das emissões de gases de efeito estufa proveniente de diferentes setores no Brasil, durante 1990-2016. Fonte: SEEG, 2017.

2.4.2 Chuva ácida

O fenômeno de chuva ácida é um dos principais problemas ambientais causados pelos gases tóxicos, óxido de nitrogênio e o dióxido de enxofre, resultantes da queima de combustíveis fósseis (carvão, óleo diesel, gasolina entre outros). Este fenômeno consiste na redução do pH, ou seja, o aumento da acidez. Em função da emissão de poluentes, são gerados os óxidos, que posteriormente reagem com a água formando ácidos que chegam a atmosfera, e precipitam sobre os ecossistemas (BAIRD; CANN, 2011). A chuva “natural” (não-poluída) é ácida devido à presença do dióxido de carbono atmosférico dissolvido na forma de ácido carbônico, com pH cerca de 5,6.



Entretanto, apenas a chuva com pH inferior a 5 é considerada chuva ácida e tem como principais ácidos o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido nítrico (HNO_3) (MANAHAN, 2013), cujas reações são mostradas abaixo.



Estes compostos ao cair em forma de chuva ou neve, provocam danos no solo, plantas, construções históricas, animais marinhos e terrestres. Além disso, esses 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 (BAIRD; CANN, 2011).

2.5 Técnicas Fototérmicas

As técnicas fototérmicas são conhecidas por englobar métodos e fenômenos baseados na conversão de energia luminosa periódica ou pulsada em calor, devido ao processo de desexcitação não-radiativa que resulta no aquecimento do material (PATEL, 1996). A absorção de radiação eletromagnética pela amostra (sólido, líquido ou gás), provoca a excitação das moléculas e transições eletrônicas (faixa de luz visível e ultravioleta) ou vibracionais (infravermelho) (CURL et al., 2010). Após a excitação, a tendência do elétron é retornar ao estado fundamental, ou pode haver a emissão de um novo fóton (luminescência) e reação fotoquímica, dependendo do tipo de amostra. As técnicas fototérmicas se diferenciam uma das outras pela forma de detecção, sendo possível obter parâmetros ópticos e térmicos para diferentes materiais.

2.5.1 Espectroscopia Fotoacústica (EFA)

O efeito fotoacústico inicialmente foi descoberto por Alexander Graham Bell em 1880. Este efeito consiste na absorção de energia luminosa modulada ou pulsada que é convertida

em som. Esse processo ocorre devido a excitação dos níveis vibracional, rotacional e eletrônico da amostra (líquida, sólida ou gasosa) localizada dentro de uma célula fechada e que possui um microfone acoplado como detector. Assim, ao incidir uma fonte de radiação modulada na amostra localizada dentro da célula fotoacústica, esta absorve energia, passando do estado fundamental (E_0) para um estado excitado (E_1), de modo que $E_1 - E_0 = h\nu$ onde h corresponde à constante de Planck, $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s e ν é a frequência do fóton absorvido.

A modulação da radiação em ciclos periódicos, aumenta a temperatura média da amostra, provocando assim uma expansão e contração do gás. Como este gás está confinado em um volume constante da célula fotoacústica, com a variação de temperatura, surgem as ondas de pressão que oscilam na mesma frequência de modulação da radiação incidente. Isto produz ondas acústicas que são detectadas por microfones localizados no tubo ressonante da célula fotoacústica (Figura 2.8).

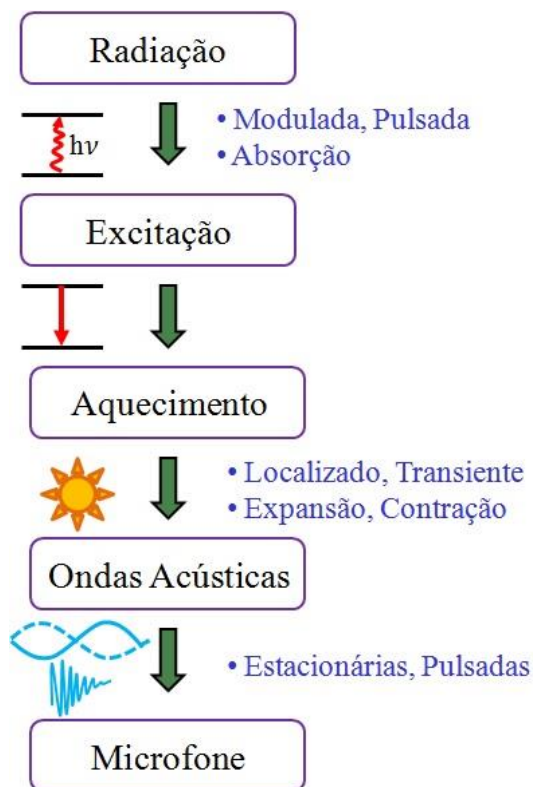


Figura 2.8 - Esquema dos processos que ocorrem dentro da célula fotoacústica.

Desta forma, quando as moléculas absorvem a radiação, seus níveis de energia internos vibracional, rotacional e eletrônico são excitados e liberam essa energia através dos processos de relaxamento radiativo e não-radiativo, ou através das reações fotoquímicas que podem ocorrer dependendo do tipo de amostra e energia do fóton. Durante o processo de

relaxação radiativa, a radiação é liberada de forma espontânea ou estimulada que leva em torno de 10^{-1} a 10^{-3} segundos, enquanto que no processo de decaimento não-radiativo, ocorre aproximadamente 10^{-6} a 10^{-9} segundos, no qual a energia absorvida é convertida em calor (energia térmica) através das colisões entre as moléculas (SIGRIST; WINEFORDNER; KOLTHOFF, 1994).

Portanto, como o processo de relaxação radiativa é longo, e o não-radiativo ocorre de forma rápida, este é o que predomina no efeito fotoacústico, onde praticamente toda a energia absorvida pela amostra será convertida em calor (MIKLÓS; HESS; BOZÓKI, 2001). Cada tipo de molécula absorve energia em determinado comprimento de onda da região espectral da fonte laser usada. Isto faz com que a técnica de espectroscopia fotoacústica seja uma técnica seletiva para analisar diferentes amostras gasosas.

A amplitude do sinal fotoacústico $S(\lambda)$ produzido por uma única espécie gasosa absorvedora diluída em um gás não absorvedor pode ser determinada utilizando a Equação 2.6 (SIGRIST, 1995).

$$S(\lambda) = CP(\lambda)N_{tot}c\sigma(\lambda) \quad (2.6)$$

onde C corresponde à constante de acoplamento da célula fotoacústica usada para a medida (V.cm/W), $P(\lambda)$ é a potência do laser emitindo em determinado comprimento de onda (W), N_{tot} é a densidade total de moléculas (para uma pressão de 1013 hPa e temperatura de 20 °C, $N_{tot} \approx 2,5 \cdot 10^{19}$ moléculas/cm³), c é a concentração molar do gás usado e $\sigma(\lambda)$ corresponde a seção de choque de absorção das moléculas gasosas (cm²). Observa-se nesta equação que o sinal obtido é diretamente proporcional à concentração do gás. Dessa forma, é possível obter a concentração em função do sinal gerado (SIGRIST et al., 2001). Utilizando a Equação 2.7, determina-se a concentração mínima detectável do gás com o espectrômetro fotoacústico.

$$c_{\min} = \frac{S_{\min}(\lambda)}{N_{total}CP(\lambda)\sigma(\lambda)} \quad (2.7)$$

Sendo que $S_{\min}(\lambda)$ é o sinal mínimo detectável para um gás não absorvedor inerte (ar sintético ou nitrogênio), normalmente chamado de sinal do ruído eletrônico.

2.5.1.1 Laser de Cascata Quântica (LCQ)

Os lasers de Cascata Quântica (LCQ) geralmente são usados como fonte de radiação no espectrômetro fotoacústico, onde a região ativa dessa classe de laser é composta por materiais semicondutores que realizam as transições quânticas entre subbandas dentro da banda de condução. No caso dos lasers semicondutores convencionais, eles possuem bandas de condução e de valência que estão separadas por uma região proibida, denominada *gap*. Assim, para que ocorra a emissão de fótons (emissão da luz laser), é necessário que os elétrons da banda de condução atravessem essa região de *gap* para se recombinar com “buracos” presentes na banda de valência.

No caso dos LCQ, o princípio de funcionamento independe do *gap* de energia. Nesse tipo de laser semiconductor existem as bandas de condução e de valência, mas as transições quânticas ocorrem apenas na banda de condução, no qual elétrons realizam saltos quânticos entre níveis de energia E_n e E_{n-1} para criar fótons com frequência $(E_n - E_{n-1})/h$. Entretanto, esses níveis de energia não existem naturalmente nos materiais constituintes da região ativa, mas podem ser criados artificialmente por estruturação de camadas finas de diferentes materiais semicondutores, formando assim espessuras nanométricas, conhecidos como poços quânticos (CURL et al., 2010). Para melhor compreensão destas camadas, a Figura 2.9 ilustra um diagrama de energia do laser de cascata quântica, e cada estágio (região injetora e ativa) possui espessura de cerca de 55 nm.

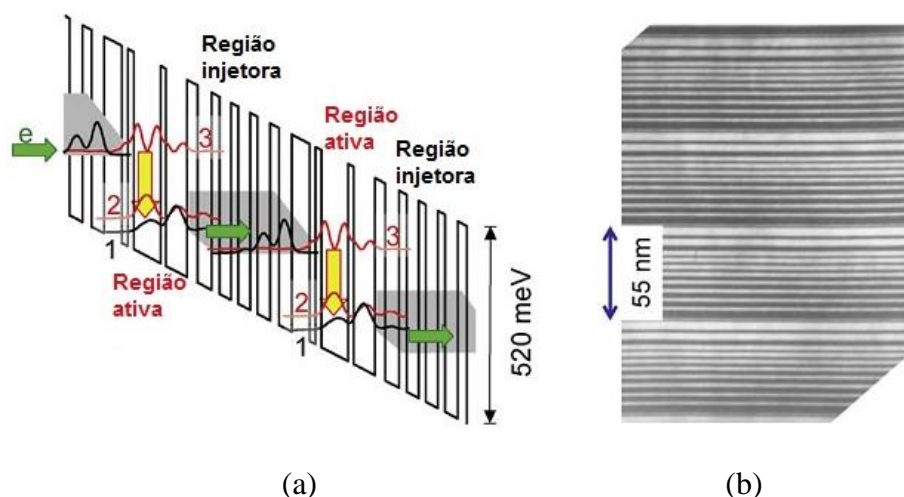


Figura 2.9 - a) Diagrama de energia de um laser de cascata quântica (LCQ); b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma porção da estrutura do laser de cascata quântica. Fonte: CURL et al., 2010.

Em LCQs, o movimento dos elétrons ocorre de forma perpendicular entre as camadas de semicondutores, ou seja, os elétrons saltam de um nível energético para outro e tunelam de uma camada para a próxima através das barreiras de energia que separam os poços quânticos. No momento em que os elétrons saltam, eles liberam energia e o elétron de menor energia deixa o primeiro poço. Assim, o elétron permanece na banda de condução depois de emitir um fóton, sendo reutilizado novamente ao ser injetado em uma região ativa adjacente, onde emite outro fóton e assim sucessivamente, e como as regiões ativas são intercaladas, ocorre o efeito cascata (CURL et al., 2010). Esse processo ocorre devido o movimento do elétron ser quantizado e caracterizado pelos níveis de energia, cuja diferença é determinada pela espessura dos poços e altura das barreiras de energia que separam cada material semiconductor constituinte do laser de cascata quântica.

A variação de temperatura do LCQ produz uma mudança na espessura da camada semicondutora que forma o laser, provocando dilatação ou contração do poço quântico, o que possibilita alterar o comprimento de onda do laser de acordo com a temperatura estabelecida. Desta forma, através de uma rede de difração, é possível selecionar o comprimento de onda que a molécula irá absorver, conferindo ao laser uma alta seletividade (CURL et al., 2010).

Os lasers de cascata quântica possuem largura de linha de emissão estreita, alta potência (mW), operam em temperatura ambiente e largura de banda na faixa do infravermelho médio (BARBIERI et al., 2002; MIKLÓS; HESS; BOZÓKI, 2001). No caso da detecção fotoacústica de gases, como cada molécula possui um espectro de absorção característico, a luz incidente deverá ter a mesma ordem de comprimento de onda de absorção da amostra, tornando esta técnica seletiva.

Portanto, a utilização dos lasers como fontes de excitação na região do infravermelho possibilita a escolha de comprimentos de onda específicos para identificar moléculas que absorvem em determinada faixa espectral. Deste modo, os gases que podem ser detectados por este sistema, absorvem radiação na região do infravermelho médio, tais como: amônia (NH_3), óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO), metano (CH_4), entre outros.

2.5.2 Óptica de feixes gaussianos

O feixe de radiação estreito composto por raios aproximadamente paralelos é denominado de feixe gaussiano, cujo perfil transversal de intensidade é dado por uma função gaussiana, onde ocorre uma modificação do feixe ao longo de sua propagação. Para feixes

gaussianos, a difração alarga o perfil transversal de intensidade do feixe (BORN; WOLF, 1999).

De acordo com Saleh e Teich (2007) para as medidas da largura de um feixe, o raio de curvatura de ondas frontais e a largura da cintura do feixe gaussiano no ponto $z = 0$, são definidas respectivamente como:

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \quad (2.8)$$

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2 \right] \quad (2.9)$$

$$\omega_0(z) = \sqrt{\frac{\lambda z_0}{\pi}} \quad (2.10)$$

Diante disto a intensidade óptica pode ser obtida como uma função das posições radial e axial z e $\rho^2 = x^2 + y^2$, respectivamente:

$$I(\rho, z) = I_0 \left[\frac{\omega_0}{\omega(z)} \right]^2 \exp \left[-\frac{2\rho^2}{\omega^2(z)} \right] \quad (2.11)$$

Para qualquer valor de z , a intensidade do feixe gaussiano é função da distância radial ρ , sendo z o maior valor da função gaussiana, para $\rho=0$ no qual decresce lentamente com o crescimento de ρ . A largura $\omega(z)$ de uma distribuição gaussiana aumenta com a distância axial z (Figura 2.10). No caso do eixo de feixe ($\rho=0$), a intensidade será:

$$I(\rho, z) = I_0 \left[\frac{\omega_0}{\omega(z)} \right]^2 = \frac{I_0}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \quad (2.12)$$

O valor máximo da intensidade inicial I_0 ocorre quando $z = 0$ e decai lentamente com o aumento de z , chegando na metade do valor máximo quando $z = \pm z_0$, conforme ilustrado na Figura 2.10d.

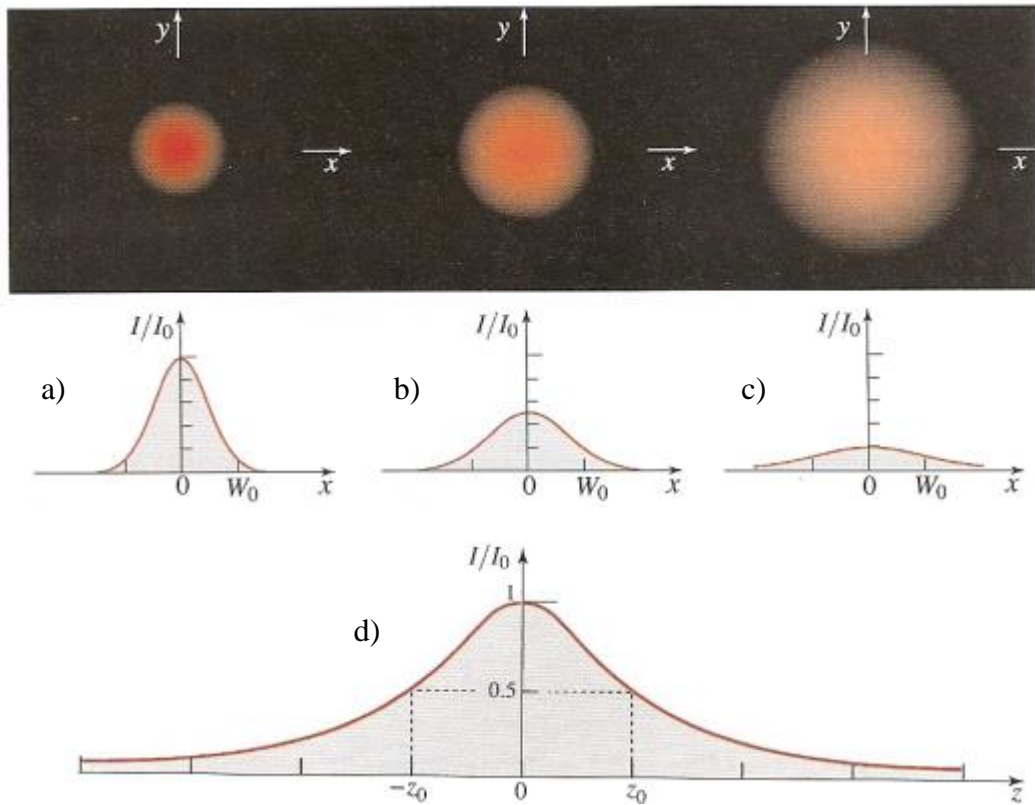


Figura 2.10 - Intensidade normalizada do feixe, $I = I_0$, como função da distância radial ρ para diferentes distâncias axiais: a) $z = 0$; b) $z = z_0$; c) $z = 2z_0$ e d) Intensidade normalizada do feixe, I/I_0 , em pontos do eixo do feixe em que $\rho = 0$ como função da distância ao longo do eixo z . Fonte: SALEH; TEICH (2007).

Os feixes gaussianos são estudados devido sua evolução ser razoavelmente fácil de se prever, cuja função que descreve a amplitude do feixe pode ser deduzida obtendo as condições de fronteira. Assim, em qualquer plano que cruze um feixe de radiação, sua intensidade assume o valor máximo no eixo (z) e decresce com um fator de aproximadamente, $1/e^2 \approx 0,135$ para uma distância radial de $\rho = \omega(z)$. Desta forma, temos o valor mínimo de ω_0 , no plano $z=0$, $\omega(z)$ denominado “cintura” do feixe, ω_0 como “cintura radial”, e o diâmetro da cintura $2\omega_0$ “tamanho pontual”. A largura do feixe aumenta lentamente com relação a z , de tal modo que $\sqrt{2}\omega_0$ em $z = \pm z_0$, ilustrado na Figura 2.11.

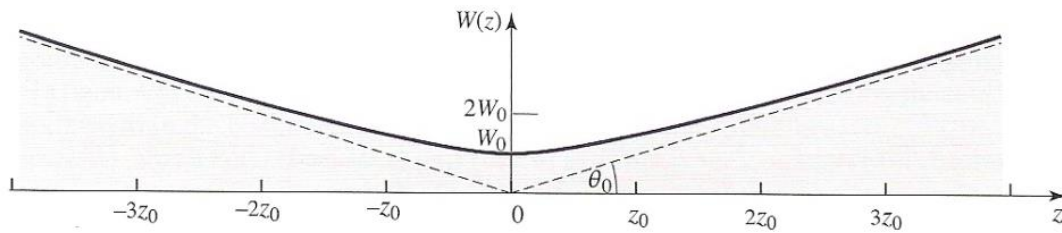


Figura 2.11 - A largura do feixe, $\omega(z)$, assume o valor mínimo, ω_0 , em sua cintura ($z=0$), atingindo $\sqrt{2}\omega_0$ em $z = \pm z_0$, e aumenta linearmente com z para z tendendo a infinito. Fonte: SALEH; TEICH (2007).

2.5.3 Técnica de Lente Térmica (LT)

As técnicas experimentais que envolvem a geração de calor a partir da absorção luminosa constituem um grupo chamado de técnicas fototérmicas. Uma destas técnicas, é a técnica de lente térmica (LT) baseada no efeito de LT. Este efeito foi descoberto em 1965 nos laboratórios da Bell Telephone por um grupo de pesquisadores dentre eles os brasileiros Rogério C. C. Leite e Sérgio P. S. Porto, que ao introduzir amostras orgânicas (corante) na cavidade de um laser de Hélio-Neônio, observaram que a presença dessas amostras induzia uma mudança na intensidade do feixe laser no detector (GORDON et al., 1965). Estes pesquisadores observaram que quando a luz do feixe era absorvida e convertida em calor na amostra, produzia um aquecimento local na região iluminada, de forma que o feixe do laser poderia divergir ou convergir, dependendo do tipo de material analisado.

Entretanto, apesar da configuração com a amostra dentro da cavidade ser sensível para medir amostras transparentes, esse modelo apresentava dificuldades de alinhamento da amostra dentro da cavidade do laser (intracavidade). Hu e Whinnery (1973) demonstraram que o efeito de lente térmica extracavidade (amostra posicionada fora da cavidade do laser) com feixe único, poderia ser simples do ponto de vista teórico, apresentava alta sensibilidade e facilidade de ser realizada em laboratório. Desta forma, o efeito de LT poderia ser amplificado focalizando-se o feixe laser e colocando a amostra na posição confocal do feixe (Z_c).

Estes modelos foram propostos de acordo com uma aproximação segundo a qual o perfil do índice de refração que atua como uma lente na amostra seria parabólico, podendo, a lente formada, ser considerada uma lente perfeitamente fina, ideal e livre de aberrações. O

modelo parabólico fornece uma aproximação do comportamento geral da lente térmica. Entretanto, a mudança do índice de refração fora da área de excitação é não parabólica, e a lente térmica não pode ser considerada como uma lente fina, pois não se previam os anéis de interferência com aberrações esféricas observados experimentalmente na LT (AKHMANOV et al., 1968; FRANKO; TRAN, 2010).

Sheldon et al. (1982) apresentaram o primeiro modelo de lente térmica, denominado modo casado, onde a amostra é posicionada na posição confocal dos feixes de excitação e de prova, sendo os raios dos mesmos aproximadamente iguais ao passar pela amostra. Entretanto, a densidade de potência do feixe de excitação na posição ou distância confocal (Z_c) é reduzida por um fator de dois, relativo ao valor que seria encontrado em sua cintura devido à largura do feixe de excitação, ocasionando uma redução no gradiente de temperatura. A distância confocal Z_c do laser de prova corresponde a posição em torno de sua cintura, no qual o diâmetro deste feixe é aproximadamente constante. Este modelo fundamentou-se na teoria de difração de Fresnel, no qual a LT formada na amostra atua como uma lente de natureza aberrante.

Shen et al. (1992) propôs o modelo de LT modo descasado caracterizado por possuir dois feixes colineares, com diâmetros diferentes na amostra, que por sua vez é colocada na posição da cintura do feixe de excitação. Isto faz com que a densidade de potência e o gradiente do índice de refração induzido termicamente sejam máximos (BERTHOUD; DELORME; MAUCHIEN, 1985), e o raio do feixe de prova, nessa configuração, é maior que o raio do feixe de excitação na posição da amostra.

O efeito de lente térmica consiste na absorção de energia do feixe laser de perfil gaussiano TEM₀₀ (modo transversal de ordem zero com distribuição de intensidade simétrica do feixe gaussiano), pela amostra e produz aquecimento na região iluminada, sendo sua intensidade maior no centro (FRANKO; TRAN, 2010). Isto induz uma distribuição radial da temperatura, produzindo assim uma variação no índice de refração em função do aquecimento (dn/dT), ou seja, uma distribuição espacial gaussiana (Figura 2.12a), e conseqüentemente, uma variação do caminho ótico percorrido pelo laser, provocando uma diferença de fase do feixe de prova. Este fenômeno faz com que a região iluminada se comporte como uma lente, mudando a intensidade do centro do feixe laser de prova ao atingir a amostra, o que justifica o nome dado a técnica. Devido a semelhança entre o fenômeno observado e uma lente esférica convencionou-se chamar o efeito de lente térmica (GORDON et al., 1965).

A formação da LT ocorre através de um transiente da ordem de milisegundos, sendo esse o tempo necessário para que o equilíbrio térmico (estado estacionário), seja alcançado.

Como ΔT é maior no centro do feixe, a amostra se comporta como uma lente, convergente se $dn/dT > 0$ e divergente se $dn/dT < 0$. De acordo com Baesso et al. (1994) na maioria dos líquidos, o índice de refração varia com a temperatura devido à diminuição da densidade dos mesmos na região iluminada. Neste caso, o sinal do gradiente do índice de refração em função da temperatura dn/dT é negativo e a LT formada na amostra provocará divergência do feixe laser. Entretanto, quando dn/dT for positivo, dizemos que é uma lente convergente (Figura 2.12b). Em sólidos, geralmente dn/dT pode ser positivo ou negativo, dependendo do tipo de composição da amostra.

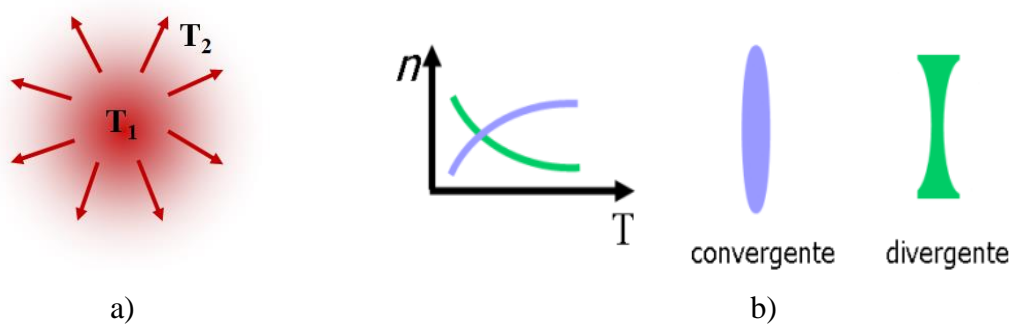


Figura 2.12 - a) Formação da lente térmica na amostra; b) Variação do índice de refração em função da temperatura.

O processo de interação da radiação com a amostra induz mudanças nas propriedades óticas e térmicas do material analisado, tais como: o coeficiente de absorção óptica (A), a variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT), a condutividade (k) e a difusividade térmica (D). A liberação de calor no meio ocorre pelo decaimento não radiativo das moléculas da amostra levadas ao estado excitado.

A Técnica da Lente Térmica (LT) caracteriza-se por ser sensível e permitir detectar pequenas absorções em amostras líquidas, na ordem de 10^{-8} cm^{-1} . Essa técnica pode ser aplicada em medições da difusividade térmica de misturas diesel/biodiesel para diferentes concentrações (SADROLHOSSEINI et al., 2015). A difusividade térmica (D) é uma das propriedades físicas do material que está diretamente associada com a estrutura e composição do mesmo, além de ter relação direta com a viscosidade (LIMA et al., 2008). Esta técnica não é destrutiva e não há necessidade de contato entre a amostra e o detector, o que possibilita a realização de medidas em função da temperatura em tempo real.

2.5.3.1 Modelo aberrante da Técnica de LT modo descasado

Sheldon e colaboradores (1982) propuseram um modelo aberrante da espectroscopia

de lente térmica modo casado, onde o aumento de temperatura é causado pela absorção de energia, que consequentemente provoca uma variação no índice de refração de forma radial, e não somente no centro da amostra. A teoria de difração de Fresnel, permite prever a mudança de intensidade do feixe laser em função do tempo no centro do fotodiodo localizado em um campo distante. Esse modelo é mais preciso quantitativamente do que o modelo parabólico (CARTER; HARRIS, 1984).

A configuração de lente térmica de feixe duplo modo descasado (Figura 2.13), usada neste trabalho, consiste em dois lasers incidindo na amostra, um corresponde ao feixe de excitação (laser de Argônio, Ar^+) com maior intensidade e sua cintura na posição da amostra e o feixe de prova (laser de Hélio-Neônio, He-Ne) de menor intensidade, tem a amostra na posição confocal. Estes dois feixes lasers possuem diâmetros diferentes ao passar pela amostra, sendo que um é pra excitar o material e outro para provar o efeito de lente térmica.

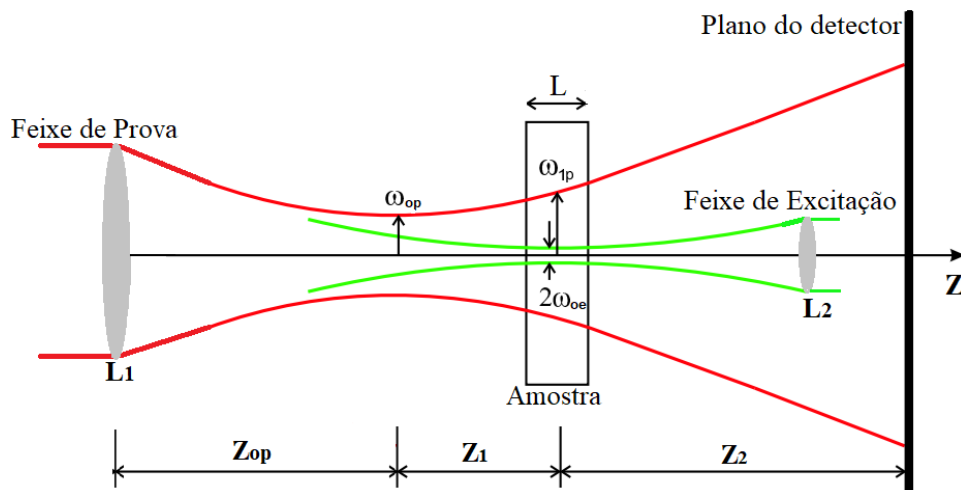


Figura 2.13 - Configuração de feixe duplo modo descasado. Fonte: SILVA et al., 2011.

Onde: ω_{op} é o raio da cintura do feixe de prova ou posição focal, ω_{1p} é raio do feixe de prova na posição da amostra, ω_{oe} é o raio da cintura do feixe de excitação na amostra, Z_{op} é a distância entre a lente do feixe de prova, L_1 , e sua cintura, Z_1 corresponde a distância entre a amostra e a cintura do feixe de prova e Z_2 é a distância entre amostra e o plano do detector, e L_1 e L_2 são lentes convergentes dos feixes. Essa configuração apresenta uma sensibilidade significativa em relação ao modo casado, quando $\omega_{op} > \omega_{oe}$.

Nesta configuração o feixe de excitação é modulado e o feixe de prova (não modulado) incide linearmente e continuamente na amostra. O laser de prova que não é absorvido ou fracamente absorvido pela amostra passa pela região iluminada com o feixe de

excitação e interage com o gradiente do índice de refração, ocorrendo divergência ou convergência do mesmo, de acordo com as propriedades térmicas e ópticas da amostra analisada. Este feixe de prova é o que vai “provar” a existência do fenômeno, ao passar no centro da lente formada, e então sofrerá mudança em sua propagação e variação na sua intensidade.

Shen et al. (1992) apresentaram a teoria de feixe duplo modo descasado considerando o modelo aberrante. O procedimento teórico desenvolvido para todos os modelos está de acordo com algumas considerações, dentre elas:

1) A espessura da amostra deve ter dimensão menor do que a distância confocal do laser de prova, a fim de garantir que seu diâmetro se torne constante ao longo da espessura da amostra;

2) A dimensão radial da amostra deve ser maior com relação ao raio do feixe de excitação e de prova, para evitar efeitos de borda;

3) A potência do laser de excitação deve ser tal que a potência absorvida pela amostra seja menor, para evitar correntes de convecção, ou condução térmica que é o principal mecanismo de transferência de calor;

4) O parâmetro dn/dT não deve variar no interior da amostra durante a excitação com o laser, ou seja, tem que permanecer constante;

5) A potência do laser de prova deve ser mínima comparada ao laser de excitação, a fim de evitar a formação de LT estacionária adicional.

6) A intensidade da LT não pode ser suficiente para induzir uma mudança no perfil do feixe de prova dentro da amostra.

Portanto, a dedução do modelo aberrante de LT em duas dimensões (2D) segue três passos principais:

i – Obter a equação de difusão de calor que descreve a distribuição de calor no interior da amostra, para determinar o aumento de temperatura $\Delta T(r,t)$ induzido pela LT.

ii – Determinar o perfil do índice de refração dn/dT , a partir da distribuição de temperatura $\Delta T(r,t)$.

iii – Calcular a intensidade ($I(t)$) do campo elétrico do laser de prova na posição do detector, utilizando a teoria de difração de Fresnel, para descrever a propagação do laser de prova a partir do plano do detector da amostra, após passar pela LT.

A equação da difusão de calor associada com a distribuição espacial e temporal da variação da temperatura descrita na primeira etapa é expressa por:

$$\Delta T(r,t) = \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_{oe}^2} \int_0^t \frac{1}{1 + (2t'/t_c)} \exp\left[-\frac{2r^2 / \omega_{oe}^2}{1 + (2t'/t_c)}\right] dt' \quad (2.13)$$

Onde, P_e é a potência do laser de excitação, c é o calor específico da amostra, ρ é a densidade, A é o coeficiente de absorção, ω_{oe} corresponde o raio da cintura do feixe de excitação, r é a posição radial, e t_c o tempo característico de formação da lente térmica na amostra, D a difusividade térmica, dado pela seguinte Equação:

$$t_c = \frac{\omega_{oe}^2}{4D} \quad (2.14)$$

Desta forma, a dedução desta expressão está relacionada com o calor produzido pela absorção da energia do feixe de excitação, como uma fonte cilíndrica de calor com distribuição radial Gaussiana, cujo eixo está ao longo do eixo Z, e a amostra como um meio infinito em relação ao raio do feixe de excitação ω_{oe} .

A segunda condição é representada pela Equação 2.15, em que a variação da temperatura, espacial e temporal, provocam uma distribuição do índice de refração no espaço e no tempo. Em primeira aproximação n , o índice de refração alterado, pode ser escrito como:

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r,t) \quad (2.15)$$

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_{oe}^2} \int_0^t \frac{1}{1 + (2t'/t_c)} \exp\left[-\frac{2r^2 / \omega_{oe}^2}{1 + (2t'/t_c)}\right] dt' \quad (2.16)$$

Nesta Equação o n_0 corresponde ao índice de refração inicial para uma variação de temperatura inicial. A propagação do laser de prova pela amostra sofrerá mudança no seu caminho ótico devido à variação radial no índice de refração da amostra em função da temperatura. Isto provoca uma alteração nas frentes de onda do feixe de prova, que se propagam através de caminhos óticos diferentes, de maneira que a fase relativa entre elas se altera ao longo do raio da amostra. Essa alteração no índice de refração n mudará a velocidade da luz no meio e, conseqüentemente, tem-se uma diferença de fase das frentes de onda do feixe laser de prova que pode ser obtida por (SHELDON; KNIGHT; THORNE, 1982):

$$\Phi(r,t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + (2t'/t_c)} \exp\left[-\frac{2r^2 / \omega_{oe}^2}{1 + (2t'/t_c)}\right] dt' \quad (2.17)$$

Onde θ é a magnitude da lente térmica formada, ou seja, a amplitude do sinal de LT é proporcional à sua variação de fase (BAESSO; SHEN; SNOOK, 1994). Esta amplitude é definida pela seguinte expressão:

$$\theta = -\frac{P_e A L_{eff}}{\kappa \lambda_p} \frac{dn}{dT} \quad (2.18)$$

Onde P_e (mW) é a potência do feixe de excitação, $L_{eff} = (1 - e^{-AL})/A$ corresponde a espessura efetiva, L (cm) é a espessura da amostra, k a condutividade térmica, λ_p comprimento de onda do feixe de prova e dn/dT a variação do índice de refração em função da temperatura.

O sinal de lente térmica pode ser calculado em modo temporal, determinando assim a variação de sua intensidade no detector, expressa por (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992):

$$I(t) = I(0) \left[1 + \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (2.19)$$

Esta Equação é usada para a realização do ajuste dos dados experimentais de lente térmica modo descasado. Observa-se que θ está relacionado com as propriedades termo-ópticas da amostra usada, enquanto que os parâmetros m e V dependem da geometria da montagem da técnica de LT.

Os parâmetros geométricos m e V podem ser obtidos pelas seguintes expressões:

$$m = \left(\frac{w_p}{w_e} \right)^2 \quad (2.20)$$

$$V = \frac{Z_1}{Z_c} \quad (2.21)$$

Em que m indica a razão entre os raios dos feixes de prova w_p e de excitação w_e na amostra; Z_1 é a distância entre as cinturas dos feixes de excitação e de prova. A distância confocal Z_c do laser de prova corresponde a posição em torno de sua cintura, no qual o diâmetro deste feixe é aproximadamente constante, definido como:

$$z_c = \frac{\pi \omega_{op}^2}{\lambda_p} \quad (2.22)$$

Sendo ω_{op} o raio da cintura do feixe de prova no plano focal, e λ_p é o comprimento de onda do laser de prova.

2.5.3.2 Técnica de lente térmica modo descasado otimizado

A teoria do efeito LT têm sido discutida e usada devido este método está associado com a detecção da quantidade de calor liberada por uma amostra após o processo de absorção da radiação. Nos experimentos de LT modo descasado otimizado, é usada uma lente para focalizar o laser de excitação na amostra gerando um aumento na temperatura local e variação no índice de refração, que produz a lente térmica. A Figura 2.14 apresenta um esquema da técnica de lente térmica modo descasado otimizado. Assume-se que a radiação de excitação e de prova são gaussianas com parâmetros de Rayleigh z_{oe} e z_{op} , posições de cintura z_e e z_p respectivamente. O laser de prova é colimado, resultando em uma larga variação dos parâmetros de Rayleigh ($z_{op} \gg z_{oe}$). A configuração otimiza o experimento LT fornecendo máxima sensibilidade e simplificando o procedimento de alinhamento, a interpretação dos dados e a calibração do espectrofotômetro.

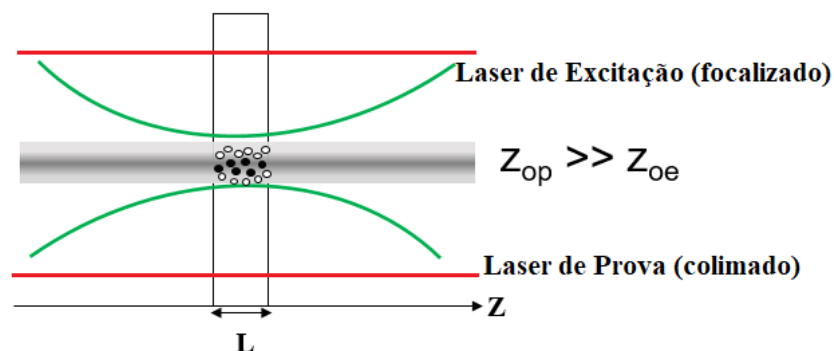


Figura 2.14 - Esquema da técnica de lente térmica modo descasado otimizado com colóides de nanopartículas de ouro.

A presença da LT gerada pelo laser de excitação provoca uma alteração na distribuição espacial do feixe de prova. O sinal LT pode ser definido como a mudança relativa da transmitância desse feixe através de uma pequena abertura localizada no campo distante, no qual possibilita medir a magnitude das distorções do perfil de difração do feixe de prova.

Nesta pesquisa, foi utilizado o modelo desenvolvido por Shen et al. (1992) baseado na difração de Fresnel que apresenta descrição de um experimento modo descasado (MARCANO et al., 2014; SHEN, SOROKA, AND SNOOK, 1995; SHEN; BAESSO; SNOOK, 1994; SHEN; LOWE; SNOOK, 1992). Este modelo considera que a fase do sinal

LT modifica a fase da frente de onda do feixe de prova induzindo variações em seu padrão de difração no campo distante. A aproximação de uma lente térmica fina é considerada devido ao fato das amplitudes dos feixes de radiação não variar significativamente dentro do espessura da cubeta. Esse modelo experimental é aceito devido considerar que os feixes de prova e de excitação são gaussianos (MARCANO; LOPER; MELIKECHI, 2002; SHEN; BAESSO; SNOOK, 1994; WHINNERY, 1974).

O experimento de LT modo descasado otimizado tem o foco dos feixes de excitação e de prova na amostra definido pelas posições da cintura z_e e z_p e os parâmetros Rayleigh z_{oe} e z_{op} , respectivamente, sendo a amostra localizada na posição z . Com isto, realiza-se uma varredura da amostra em torno da região focal do feixe de excitação para gerar o Z-scan. Esta configuração fornece um pico com ordem de grandeza maior que a faixa Rayleigh do feixe, onde z representa a coordenada na direção de propagação do feixe. Os raios dos feixes de excitação e de prova na amostra localizada na posição z , são respectivamente:

$$\omega_e(z) = \omega_{oe} \sqrt{1 + \frac{(z - z_e)^2}{z_{oe}^2}} \quad (2.23)$$

$$\omega_p(z) = \omega_{op} \sqrt{1 + \frac{(z - z_p)^2}{z_{op}^2}} \quad (2.24)$$

onde $\omega_{oe} = \sqrt{\lambda_e z_{oe} / \pi}$ é o raio da cintura do feixe de excitação e λ_e é o comprimento de onda do feixe de excitação, z_{oe} é o comprimento de Rayleigh de excitação; $\omega_{op} = \sqrt{\lambda_p z_{op} / \pi}$ é o raio da cintura do feixe de prova e λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova, z_{op} é o comprimento de Rayleigh de prova. O volume definido (v_0) pelo feixe de excitação no interior da amostra pode ser calculado usando a Equação (2.20), realizando a integração sobre o comprimento de percurso L da cubeta. Considerando $z_e = 0$, obtemos:

$$v_o = L \cdot z_{oe} \cdot \lambda_e \cdot \left(1 + \frac{L^2}{3z_{oe}^2} \right) \quad (2.25)$$

A absorção da radiação no interior da amostra gera uma mudança da temperatura em função da posição da amostra (z), da coordenada transversal (r) e tempo (t). A resolução da

equação de Laplace da difusão de calor fornece a solução como (SHEN; BAESSO; SNOOK, 1994; WHINNERY, 1974):

$$\Delta T(z,t,r) = -\frac{\alpha P_e}{4\pi k} \int_1^{1/(1+2t/t_c(z))} \frac{\exp(-2xr^2 / \omega_e(z)^2)}{x} dx \quad (2.26)$$

Onde $t_c(z) = \omega_e(z)^2 / 4D$ é o tempo característico de formação da lente térmica, ω_e é o raio do feixe de excitação e $D = k / \rho C_p$ é a difusividade térmica, ρ é a densidade da amostra, C_p é o calor específico, κ é a condutividade térmica, P_e é potência do feixe de excitação, r é a coordenada transversal. As variações provocadas no índice de refração são devido ao aumento de temperatura na amostra, que produz mudanças na frente de onda dos feixes de propagação. A distribuição térmica gera uma variação de fase do feixe de prova, calculado pela aproximação da lente fina, como (MARCANO; LOPER; MELIKECHI, 2002):

$$\Phi(z,t,r) = \Phi_0 \int_1^{1/(1+2t/t_c(z))} \frac{1 - \exp(-2xm(z)r)}{2x} dx \quad (2.27)$$

onde a amplitude de fase é $\Phi_0 = \alpha P_e L_{eff} (dn/dT) / (k\lambda_p)$, α é o coeficiente de absorção óptica da amostra, e $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha L)] / \alpha$ corresponde a espessura efetiva da amostra, L é o comprimento da amostra, dn/dT é o variação do índice de refração em função da temperatura e $m(z) = \omega_p(z)^2 / \omega_e(z)^2$ parâmetro correspondente razão entre os raios dos feixes de prova e excitação na posição da amostra.

A variação de fase $\Phi(z, t, r)$ afeta a propagação do feixe de prova. Após a cubeta com a amostra, o feixe de prova se propaga até a posição da abertura do detector. A aproximação de difração de Fresnel fornece a amplitude do campo do feixe no plano de detecção (MARCANO; LOPER; MELIKECHI, 2002; SHEN, J., SOROKA, A.J., AND SNOOK, 1995). Esta aproximação permite o cálculo da magnitude do campo do feixe de prova $E(z,t)$ no centro do detector (SHEN; BAESSO; SNOOK, 1994; SHEN; LOWE; SNOOK, 1992), dado pelas seguintes equações:

$$E(z,t) = \int_0^\infty \exp[-(1 + iV(z))r - i\Phi(z,t,r)] dr \quad (2.28)$$

$$E_0(z,t) = \int_0^\infty \exp[-(1 + iV(z))r] dr \quad (2.29)$$

onde E_0 é a amplitude do campo do feixe de prova na ausência do campo do feixe de excitação, e $i = \sqrt{-1}$. A aproximação da difração de Fresnel fornece a solução, que possui o parâmetro de difração do feixe de prova:

$$V(z) = \frac{z - z_p}{z_{op}} + \left(\frac{z_{op}}{d - z} \right) \left[1 + \frac{(z - z_b)^2}{z_{op}^2} \right] \quad (2.30)$$

Onde d é a distância entre a amostra e o plano de detecção. O sinal LT é definido como a transmissão normalizada do feixe de prova em um campo distante através de uma pequena abertura de raio r_0 , localizada no centro do plano de detecção desse feixe, calculada com base no modelo (SHEN; BAESSO; SNOOK, 1994; WHINNERY, 1974). Esse raio é menor que o raio do feixe de prova, centrado no eixo do feixe localizado a uma distância maior que o parâmetro Rayleigh de excitação. O sinal de LT $S(z,t)$ é definido como a variação relativa da transmitância do feixe de prova na abertura, expressa como:

$$S(z,t) = \frac{(|E(z,t)|)^2 - (|E_0(z,t)|)^2}{(|E_0(z,t)|)^2} \quad (2.31)$$

2.6 Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica de separação de mistura compostos voláteis e termicamente estáveis, devido à interação de seus constituintes com uma fase móvel e uma fase estacionária (HARRIS, 2010). Inicialmente, a amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás denominado de fase móvel (FM), que tem a função de carregar a amostra gasosa através de uma coluna. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (FE), denominada de coluna cromatográfica, onde ocorre a separação da mistura.

A FE pode ser um sólido que retém os analitos por adsorção (cromatografia gás-sólido) ou um filme líquido pouco volátil, retido na superfície de um sólido inerte (cromatografia gás-líquido) cujo fenômeno físico-químico responsável pela interação analito e fase estacionária líquida é a absorção (SKOOG et al., 2012). O tempo de retenção do analito

na coluna depende de sua constante de distribuição, que está relacionada com a natureza química e forças intermoleculares da fase estacionária. A polaridade da coluna determina a capacidade de separação dos componentes polares e apolares. Assim, fases estacionárias polares reterão por mais tempo compostos polares.

As fases estacionárias constituídas de hidrocarbonetos ou dialquil siloxanos são não-polares, enquanto as fases de poliésteres são altamente polares (SKOOG et al., 2012). Os analitos polares incluem os alcoóis, ácidos, aminas, e com polaridade média englobam os éteres, cetonas e aldeídos. Já os hidrocarbonetos são considerados não polares. Desta forma, uma coluna de CG revestida com substratos não polares (por exemplo, silicone), separa seus componentes de acordo com os pontos de ebulição (KIM; JAHAN; KABIR, 2012).

Os principais componentes de um cromatógrafo gasoso são: gás de arraste, sistema de injeção da amostra, coluna cromatográfica, detector e registrador (sistema de análise de dados). Na Figura 2.15 mostra um esquema de cromatografia gasosa, no qual uma amostra de gás é injetada através de um septo de silicone (disco de borracha), cuja entrada é aquecida para evaporar a amostra. No injetador, ocorre a mistura do vapor com a fase móvel, sendo transferida para dentro da coluna. O controle de temperatura do injetador e da coluna possibilita a vaporização das espécies químicas.

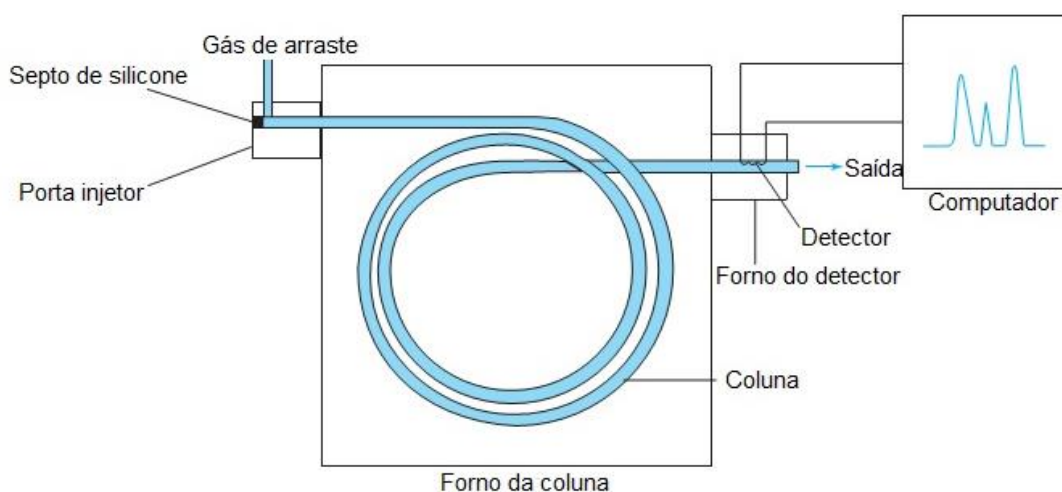


Figura 2.15 - Diagrama esquemático de cromatografia gasosa. Fonte: HARRIS, 2010.

A velocidade de separação dos diferentes componentes químicos da amostra gasosa depende das propriedades físico-químicas dessas espécies em ter maior ou menor interação (adsorção ou absorção) com a fase estacionária, resultando em um tempo de retenção diferente para cada analito (HARRIS, 2010). As substâncias que têm a maior interação pela

fase estacionária são retidas por mais tempo no sistema, separadas daquelas de menor interação. As espécies chegarão à saída da coluna em tempos de retenção distintos.

A determinação do teor de ésteres de ácidos graxos resultante do processo de transesterificação é um parâmetro que permite avaliar a taxa de conversão dos óleos vegetais e/ou animais em biodiesel. A cromatografia gasosa, com detector de ionização por chama tem sido o método mais utilizado para realizar a análise do biodiesel, com a finalidade de determinar e quantificar os ésteres presentes. No Brasil, o controle de qualidade do biodiesel é regulamentado pela Resolução ANP n° 45, de 26 de agosto de 2014, sendo o teor de ésteres um dos parâmetros físico-químicos para caracterização e controle de qualidade deste biocombustível. Este parâmetro é determinado oficialmente por norma técnica europeia, baseada na técnica analítica de cromatografia gasosa convencional.

2.7 Sensor Eletroquímico

As técnicas eletroquímicas funcionam como ferramentas eficazes para detecção de diversas espécies gasosas, devido algumas características inerentes do próprio sistema, como elevada sensibilidade, portabilidade, facilidade de manuseio do equipamento, possibilidade de miniaturização e baixo custo (WINDMILLER; WANG, 2013; ZHU et al., 2015). Estas características possibilitam a realização de medições *in situ*, obtenção e análise das amostras gasosas de forma rápida e simples com relação aos testes tradicionais realizados em laboratórios de pesquisa (WANG, 2002). Os sensores eletroquímicos de gás podem ser divididos em classes de acordo com seu princípio de funcionamento, sendo uma dessas denominados de sensores amperométricos (ELIAZ; GILEADI, 2018; PANDEY; KIM; TANG, 2012).

De forma geral, um sensor eletroquímico consiste de um eletrodo reagente e um eletrodo de detecção separados por uma camada de eletrólito (Figura 2.16). Os sensores amperométricos permitem à passagem de gás, que reage inicialmente com o eletrodo reagente e em seguida com o eletrodo de detecção (eletrodo auxiliar). Desta forma, com a aplicação de uma diferença de potencial entre os dois eletrodos, as espécies gasosas presente no eletrólito sofre processo de oxidação (ânodo) e redução (catodo) na superfície de cada eletrodo. Esta diferença de potencial nos eletrodos interconectados a um resistor, irá gerar uma corrente elétrica proporcional à concentração do gás medido (PONZONI, 2007).

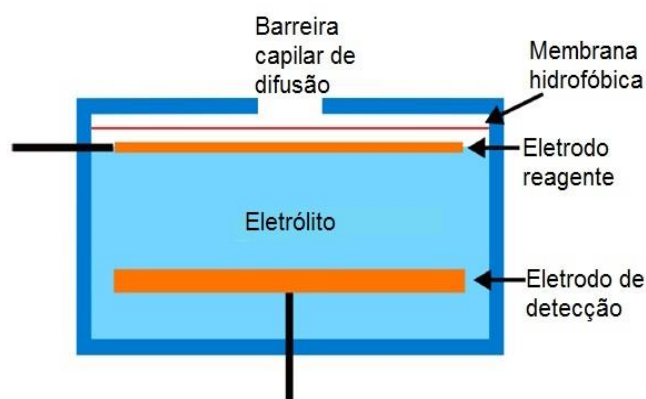
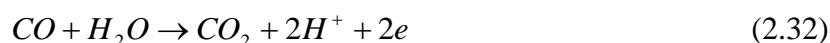


Figura 2.16 - Funcionamento do sensor eletroquímico. Fonte: PONZONI (2007).

Os sensores são normalmente feitos de modo que o fornecimento de gás seja limitado por difusão e a saída do sensor seja linearmente proporcional à concentração de gases. Esta saída linear é uma das vantagens dos sensores eletroquímicos sobre outras tecnologias de sensores que permite a medição precisa em baixas concentrações e simples calibração (GARDINER et al., 2010).

Os elétrons no ânodo ou a falta de elétrons no catodo influenciam no acúmulo de carga na superfície do eletrodo. O número de moléculas reagindo no sistema e a corrente (fluxo de elétrons) no eletrodo está relacionado à taxa das reações eletroquímicas que são proporcionais a concentração do gás (STETTER, 2008). O material que constitui o eletrodo deve ser poroso para permitir a difusão eficiente da fase gasosa pela interface eletrodo/eletrólito, e o mesmo também depende do tipo de gás a ser detectado. Normalmente são escolhidos os metais nobres, como ouro ou platina, pois apresentam excelente estabilidade sob potenciais que podem ser corrosivos para outros metais.

Segundo Stetter (2008) a função do eletrólito é facilitar a reação e transportar a carga iônica através dos eletrodos, melhorando assim sua seletividade devido ao fato de não interagir com outros tipos de moléculas. Para melhor compreender as reações que ocorrem nos eletrodos, consideremos como exemplo o caso da detecção do monóxido de carbono (CO). No ânodo, a reação de oxidação do CO pode ser representada por:



Já no catodo, com o auxílio de moléculas de oxigênio, observa-se a reação de redução, representada por:



As reações de oxidação e redução que ocorrem nos eletrodos são responsáveis pela a geração de corrente elétrica no resistor, o que permite determinar a concentração do gás a ser analisado.

A Figura 2.17 apresenta um modelo da membrana hidrofóbica presente no funcionamento do sensor eletroquímico que tem a função de exercer uma barreira permeável a passagem de gás, retendo assim boa parte da água presente na amostra gasosa. Em outros casos, esta membrana permite controlar a quantidade de moléculas de gás que alcançam a superfície do eletrodo reagente, sendo que esse processo depende do tipo de gás que atravessa a membrana hidrofóbica. Existem vários tipos de filmes ou membranas que são utilizadas para o recobrimento dos eletrodos, dentre eles o material mais utilizado é o Poli Tetra Flúor Etileno (PTFE). A difusão da membrana de gás pode ser aplicada para análises químicas de sensores para monitoramento em tempo real e contínuo de gases traços (por exemplo, CO₂, SO₂, NH₃) na água, solo e ar (LI et al., 2017).

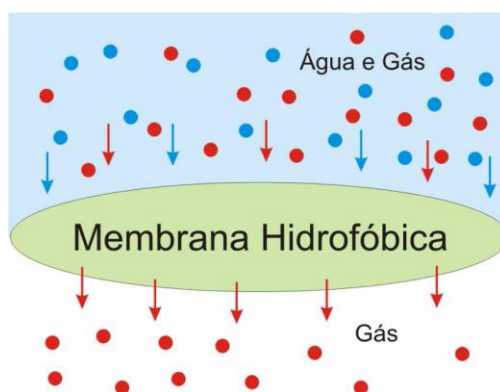


Figura 2.17 - Membrana Hidrofóbica. Fonte: PONZONI, 2007.

Existe na atualidade um aumento na demanda por sensores confiáveis para medições contínuas de monitoramento on-line, *in situ* e em tempo real de espécies gasosas em processos ambientais e industriais. Os mesmos têm sido empregados em várias áreas de pesquisa (LIU et al., 2012), como na detecção das emissões de gases traços (CO, NO_x e SO₂) de motores diesel (MOTHÉ et al., 2010) e de veículos alimentados com etanol e gasolina (TAVARES et al., 2011), qualidade do ar *indoor* (detecção de gases tóxicos, como benzeno, tolueno e metano), agricultura (NH₃ e NO₂) e monitoramento ambiental dos gases de efeito estufa (NEETHIRAJAN; JAYAS; SADISTAP, 2009; ZIMMER; ERZINGER; KUJAWA, 2011). Além disso, também tem sido realizados estudos de dióxido de nitrogênio (NO₂) e dióxido de enxofre (SO₂) presente na poluição do ar devido ao uso de motores diesel

(MOTHÉ et al., 2014) e análises de CO, CO₂ e NO proveniente da combustão de misturas diesel/biodiesel (LIMA et al., 2017).

3 Materiais e Métodos

3.1 Cromatografia do biodiesel de sebo bovino

Nesta pesquisa, para se avaliar a qualidade do biodiesel de sebo bovino cedido pela empresa Minerva S.A, foi usado um cromatógrafo a gás modelo Shimadzu GC-2014, equipado com um sistema de injeção “split” e detector de ionização em chamas (D) operados a 260 °C. O hélio foi usado como gás de arraste com um fluxo de 3 mL/min a uma velocidade linear média de 62 cm/min. A coluna cromatográfica empregada foi BD-ASTM D6584 15 m x 0,10 mm x 0,32 µm. A temperatura inicial da coluna foi mantida à 100 °C por 1 min, em seguida aquecida à 150 °C a 3 °C/min, depois à 200 °C a 7 °C/min e finalmente à 250 °C a 7 °C/min mantida constante por 15 min.

3.2 Medições da Densidade e Viscosidade das amostras de diesel/biodiesel

Inicialmente as amostras de diesel/biodiesel foram colocadas em uma incubadora refrigerada (Marconi, modelo MA 832) para manter a temperatura em 20 °C. Utilizou-se uma micropipeta para obter o volume das mesmas e uma balança analítica (Bel Engineering) calibrada para determinar a massa. A razão da massa pelo volume possibilitou determinar a densidade de todas amostras de acordo com a norma ASTM D1298 para medida da densidade a 20 °C. Após este procedimento, obteve-se os valores da viscosidade dinâmica (μ) a 40 °C utilizando um viscosímetro modelo LVDVII+Pro (Brookfield Viscometer Ltd, USA) tipo cone-placa, CPE 41, seguindo a norma ASTM D445 recomendado pela ANP para especificação do biodiesel.

As medições foram realizadas em triplicatas, sendo usado o banho térmico controlado à 40 °C, empregando 2 mL de amostra no cone. Desta forma, determinou-se a viscosidade cinemática (ν) do biodiesel através da razão entre a viscosidade dinâmica (μ) por sua massa específica ou densidade (ρ), onde geralmente é expressa em unidades de mm²/s (cSt = 1mm²/s, centistokes), segundo a equação:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (3.1)$$

3.3 Procedimentos de preparo, combustão e coleta das amostras

Inicialmente foi realizada a preparação das amostras de blendas binárias (BXX), adicionando as porcentagens de biodiesel de sebo bovino ao diesel S10 (10 ppm de enxofre no máximo), levando em consideração que o diesel padrão brasileiro vendido nos postos de abastecimento contém um percentual obrigatório de 7% (B7) de biodiesel. Assim, obteve-se o volume de um litro da mistura binária, para as seguintes composições: B15, B20, B25, B35 e B50, a fim de avaliar as emissões de gases poluentes, difusividade térmica e viscosidade. A Figura 3.1 apresenta uma amostragem das blendas estudadas nesta pesquisa.



Figura 3.1 - Amostras de blendas diesel/biodiesel de sebo bovino.

A combustão dessas misturas, foram produzidas em um motor de bancada da marca Toyama – TD70FE, 7HP e 296cc, do Laboratório de Ciências Físicas da UENF. Este motor é monocilíndrico com eixo horizontal 4 tempos, e sistema de injeção direta do combustível com sistema de partida elétrica (Figura 3.2). As amostras foram colocadas no motor, mantido em funcionamento durante 15 minutos, para estabilizar-se, e logo em seguida iniciou-se a coleta das amostras gasosas. Deve-se levar em consideração que este motor não possui nenhum tipo de catalisador para tratamento dos gases. Com o auxílio de um tacômetro (marca Minipa, modelo MDT-2238A) possibilitou avaliar dois modos de funcionamento: baixa rotação, em média 3500 rpm (rotações por minuto) e em alta rotação (motor acelerado) 7000 rpm.



Figura 3.2 - Motor Toyama - TD70FE.

Neste experimento foi utilizado o analisador Optima7® (MRU, Air Emissions), para detecção das concentrações gasosas de CO (com limite de detecção de 0-4000 ppm \pm 20 ppm), NO_x (com limite de detecção 0-1000 ppm \pm 5 ppm), NO (com limite de detecção 0-1000 ppm \pm 5 ppm) e calcula o CO₂ (com limite de detecção 0-20% \pm 0,3%). Durante as medições a coleta foi feita diretamente no escapamento do motor (Figura 3.3), por meio de uma sonda (comprimento de aproximadamente 2,5 metros) resistente a temperaturas elevadas de 700 °C. Esta sonda possui um filtro para retenção do vapor d'água e de material particulado. Além disso, o próprio analisador Optima 7® tem um sistema de filtros de polietileno para evitar a entrada do vapor d'água. As medidas foram realizadas em triplicatas e os gases detectados são obtidos pelo equipamento em tempo real (ordem de segundos). A calibração desse analisador é realizada anualmente pela empresa Confor Instrumentos de Medição Eirele (São Paulo - SP, Brasil) utilizando gases certificados (Gama Gases ou Air Products).

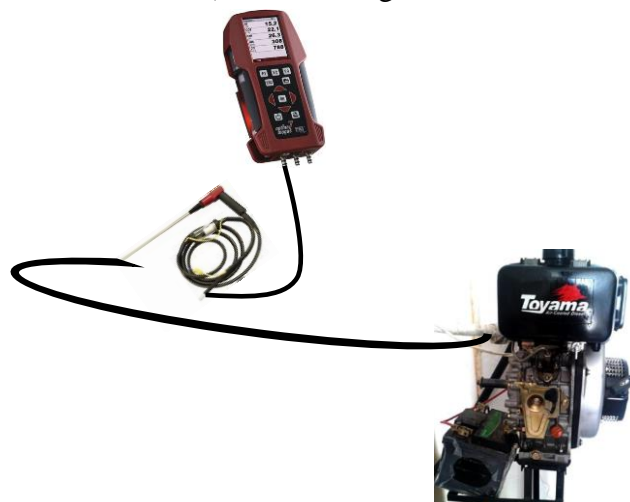


Figura 3.3 - Esquema da coleta de gases poluentes (CO₂, CO e NO_x) proveniente da combustão das misturas diesel/biodiesel de sebo bovino.

Para a coleta e armazenamento dos gases emitidos pela combustão das diferentes misturas diesel/biodiesel utilizou-se um conjunto de recipientes metálicos de aço inoxidável, cuja a parte interna é revestida com teflon, que são chamados de canisters (SUMMA Andersen Instruments), Figura 3.4. Após a coleta, estes recipientes eram transportados ao laboratório afim de que fossem realizadas as medidas de detecção do gás N_2O empregando sensor fotoacústico cuja fonte de radiação utilizada foi um laser de cascata quântica (LCQ). É importante mencionar que os recipientes de coleta passam por um processo de limpeza utilizando uma bomba de vácuo (Pfeiffer Vacuum) à 4 mbar aproximadamente. A coleta é realizada da seguinte forma: abre-se a válvula do canister para que a amostra gasosa seja sugada por diferença de pressão, por meio de uma cânula, conectada na saída do escapamento do motor até o canister, após dois minutos de coleta, a válvula é fechada. Este processo foi realizado em triplicata.



Figura 3.4 - Canister para coleta das amostras gasosas.

3.4 Espectrômetro fotoacústico acoplado ao Laser de Cascata Quântica

A Figura 3.5 apresenta o arranjo experimental empregado para detecção fotoacústica do óxido nitroso (N_2O) das amostras gasosas coletadas nos canisters.

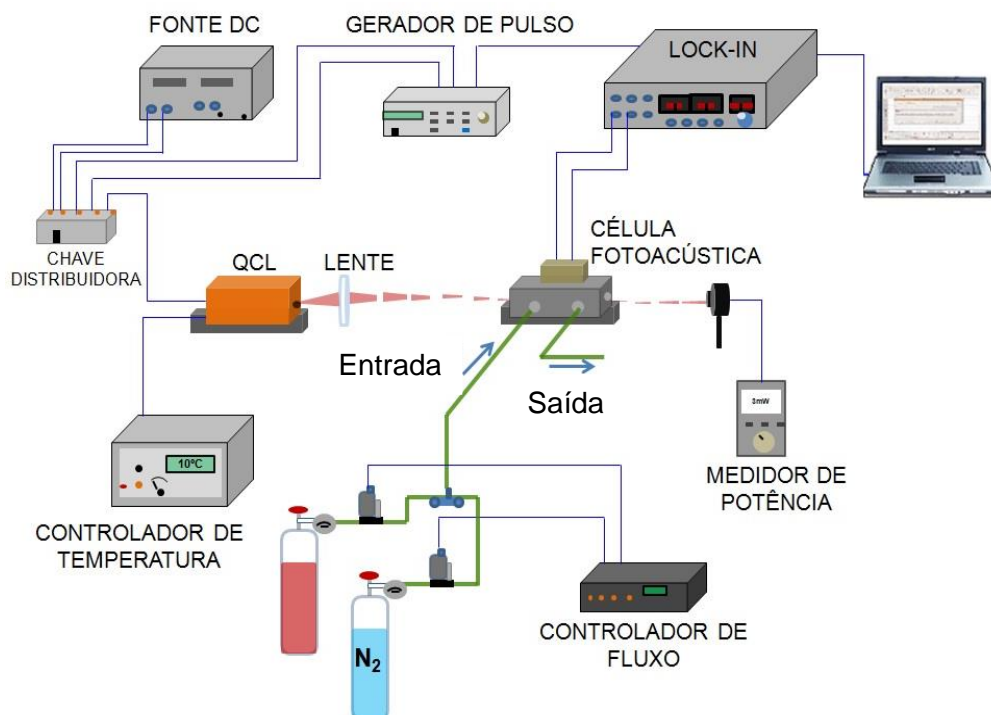


Figura 3.5 - Esquema experimental do espectrômetro fotoacústico acoplado ao Laser de Cascata Quântica.

Este arranjo consiste de uma fonte de corrente contínua (modelo Tektronis PS280 DC Power Supply) responsável pela alimentação e operação do Laser de Cascata Quântica - LCQ (Alpes Laser - modelo #sb745) que funciona em modo pulsado. Esta fonte DC está conectada ao amperímetro, para monitorar a corrente do laser, e também a chave distribuidora (LDD 100) e gerador de pulsos (modelo LPG 128 – T), que tem a função de determinar o tempo de duração dos pulsos do laser (20 ns a 50 ns) e seu tempo de “descanso” (2,5 μ s a 1 μ s).

O Laser de Cascata Quântica produz a radiação eletronicamente pulsada, que atravessa uma lente convergente focalizada para o interior da célula fotoacústica ressonante diferencial. O LCQ possui diversas linhas de emissão, que são geradas de acordo com a temperatura do laser, posicionado sobre um peltier, na qual é determinada pelo controlador de temperatura (modelo TC – 51 Temperature Controller). Este controlador está conectado ao banho térmico (NESLAB modelo RTE - 111) que produz um fluxo de água para auxiliar no controle de temperatura do laser que está em contato com um dos lados do peltier. O banho térmico

transporta o calor para fora da caixa do laser, garantindo assim o funcionamento do elemento peltier. Com isto, o controlador de temperatura permite o diodo atuar em diferentes temperaturas de acordo com a escolha do comprimento de onda desejado para detecção da molécula de interesse.

Durante a geração do sinal fotoacústico, o laser foi modulado na frequência de ressonância da célula (6825 Hz) através de um sinal TTL (*transistor-transistor-logic*) fornecido pelo amplificador lock-in (Stanford Research Systems, SR 830). Utilizou-se um medidor de potência (Ophir Optronics) para monitoramento da potência da radiação do LCQ (cuja faixa de emissão foi 7,71 – 7,78 μm). O laser passa pela célula fotoacústica, e um amplificador é usado para captar o sinal dos microfones dentro da célula, que pré-amplifica e filtra de modo a eliminar sinais com frequências distintas da frequência de ressonância da célula. Além disso, foram utilizados fluxômetros eletrônicos (Alicat Scientific MC-200 SCCM-D/5M, 5IN, GAS: Air Serial # 81007) para monitorar o fluxo de gás que entra na célula, e um computador para aquisição dos dados. A célula fotoacústica ressonante diferencial possui tamanho compacto, com medidas 6,6 cm x 5,4 cm x 3,0 cm, e um fator de qualidade de ressonância (Q) de aproximadamente 10.

Esta célula possui duas janelas ópticas de fluoreto de cálcio (CaF_2), dois tubos ressonantes cilíndricos (chamado também de ressonadores) com comprimento de 23,2 mm e diâmetro de 3,8 mm. Cada tubo tem um microfone (Knowles Electrónica, TM 24547-C36) acoplado simetricamente no meio dos tubos, visualizado no desenho esquemático da Figura 3.6.

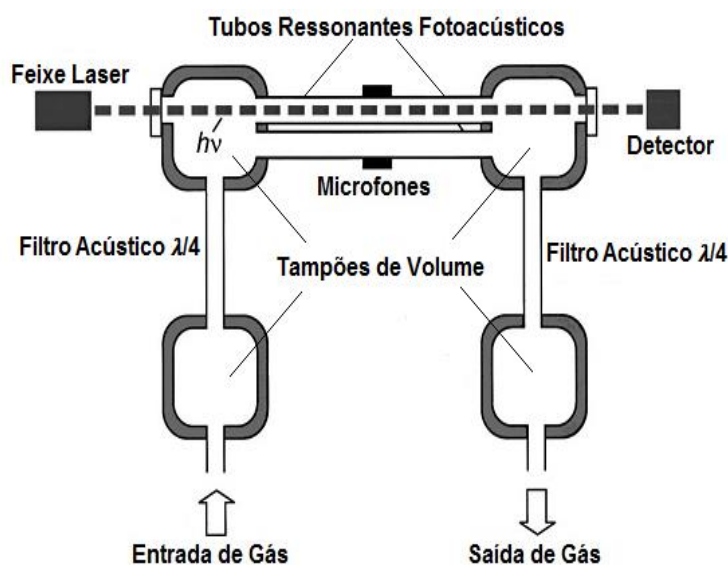


Figura 3.6 - Desenho esquemático da área interna da célula fotoacústica ressonante diferencial. Fonte: MIKLÓS; HESS; BOZÓKI, 2001.

Neste formato de célula existem quatro filtros acústicos (volumes definidos) que colaboram tanto para diminuir os ruídos provocados pela turbulência do gás no interior da mesma, quanto para reduzir o sinal fotoacústico gerado pelo aquecimento das janelas ópticas (MIKLÓS; HESS; BOZÓKI, 2001). A diferença entre os sinais fotoacústicos detectados por cada um dos dois microfones da célula fotoacústica foi amplificado pelo mesmo amplificador síncrono.

A presença dos dutos de comprimento $\lambda/4$, tem a função de gerar interferências destrutivas entre as ondas acústicas fora do ressonador e intensificar a ressonância dentro do ressonador (MIKLÓS; HESS; BOZÓKI, 2001; LIMA; 2014). Esta célula também apresenta uma entrada e saída para o gás, como pode ser observado no esquema da Figura 3.6.

No interior da célula fotoacústica, o fluxo da amostra gasosa passa pelos dois tubos ressonantes produzindo o mesmo nível de ruído de turbulência em cada um deles, onde é detectado o sinal de fundo (*background*) e ruído dos microfones. O *background* está associado com a absorção de radiação pelas janelas ópticas e paredes da própria célula, e os ruídos estão relacionados com os sinais aleatórios sem frequência definida, produzido por fluxos de gás, vibrações mecânicas e eletrônicas (LIMA et al., 2014).

Entretanto, o sinal fotoacústico é gerado apenas no microfone colocado no tubo ressonante onde atravessa o feixe de radiação laser que irá excitar as moléculas. Desta forma, fazendo-se a diferença dos sinais detectados pelos dois microfones, é possível obter uma redução significativa dos ruídos e do sinal de fundo, aumentando assim a sensibilidade do sistema e a razão sinal-ruído.

3.4.1 Calibração do Espectrômetro Fotoacústico (detecção de N₂O)

Para detectar as concentrações do óxido nitroso no espectrômetro fotoacústico, é necessário determinar os parâmetros de operação adequados do sistema, e para isto foram realizadas medidas de calibração. Inicialmente foi realizado um procedimento de varredura da frequência de ressonância da célula fotoacústica via lock-in (5000 a 10000 Hz), onde é injetado o gás óxido nitroso certificado (concentração de 10 ppmv em N₂, White Martins) no interior da célula, sob o fluxo de 40 sccm (centímetros cúbicos padrão por minuto da sigla em inglês standard cubic centimeters per minute). Com isto, foi encontrada a frequência de ressonância máxima do sinal fotoacústico em 6825 Hz (Figura 3.7), onde esse valor foi fixado no lock-in durante os próximos ensaios experimentais.

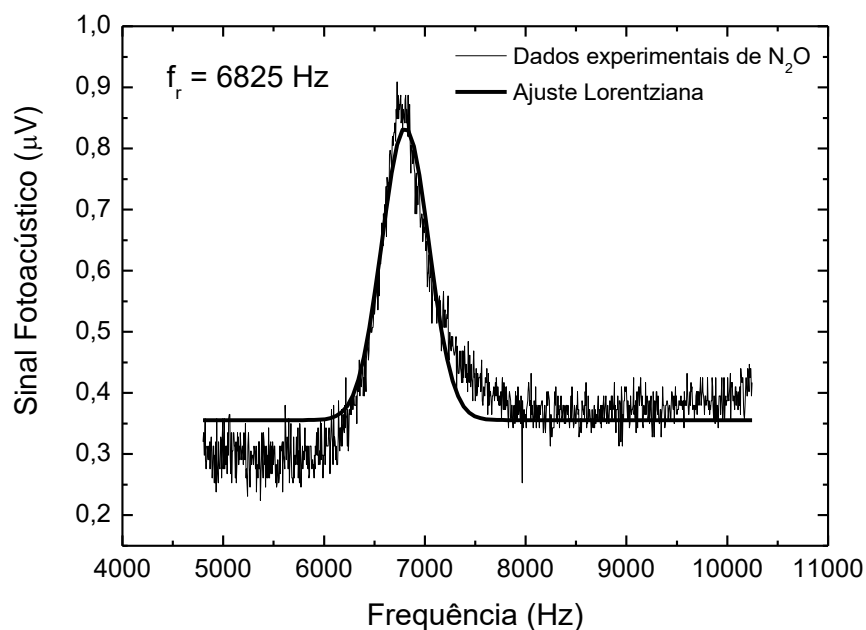


Figura 3.7 - Varredura da frequência de ressonância da célula fotoacústica para o N₂O.

A partir do ajuste matemático da distribuição Lorentziana dos dados obtidos, foi possível observar o pico máximo no gráfico correspondente ao sinal fotoacústico da frequência de ressonância da célula fotoacústica. Este parâmetro depende da geometria da célula e do tamanho da cavidade ressonante.

O comprimento de onda do laser de cascata quântica varia de acordo com a temperatura de operação, sendo assim, após a varredura de frequência, torna-se necessário realizar uma varredura de temperatura para obter os comprimentos de onda de absorção da molécula de interesse. O espectro fotoacústico da Figura 3.8a, mostra as linhas de absorção do óxido nítrico, variando a temperatura do laser de -5 °C a 30 °C, que está associado com as linhas de emissão do mesmo.

Observou-se a presença de cinco picos de absorção do gás calibrado de N₂O. Entretanto, adotou-se usar a temperatura do peltier do laser em 11,5 °C evitando assim a absorção de outras moléculas, como a água e criando a possibilidade de trabalhar próximo a temperatura ambiente do laboratório. Este valor de temperatura corresponde a 1299,40 cm⁻¹ que também equivale ao comprimento de onda de 7,69 µm. Portanto, as medidas da concentração de N₂O das misturas de diesel/biodiesel foram realizadas mantendo-se a temperatura do laser fixo neste valor. Após otimizar o funcionamento do espectrômetro para análise do gás, o melhor alinhamento do feixe do laser e condição de operação durante todas

as medições foram determinadas utilizando a tensão de saída do laser em 12 V que corresponde a uma corrente de 13,2 mA, potência do feixe de 0,584 mW e duração do pulso de 50 ns (20 MHz), com taxa de repetição de 400 kHz (2,5 μ s) e banho térmico à 18 °C. A Figura 3.8b mostra o espectro de N₂O obtido do banco de dados Pacific Northwest National Laboratory, onde percebe-se uma concordância com o espectro mostrado na Figura 3.8a. Isto demonstra a grande seletividade que os lasers de cascata quântica podem proporcionar para a técnica fotoacústica.

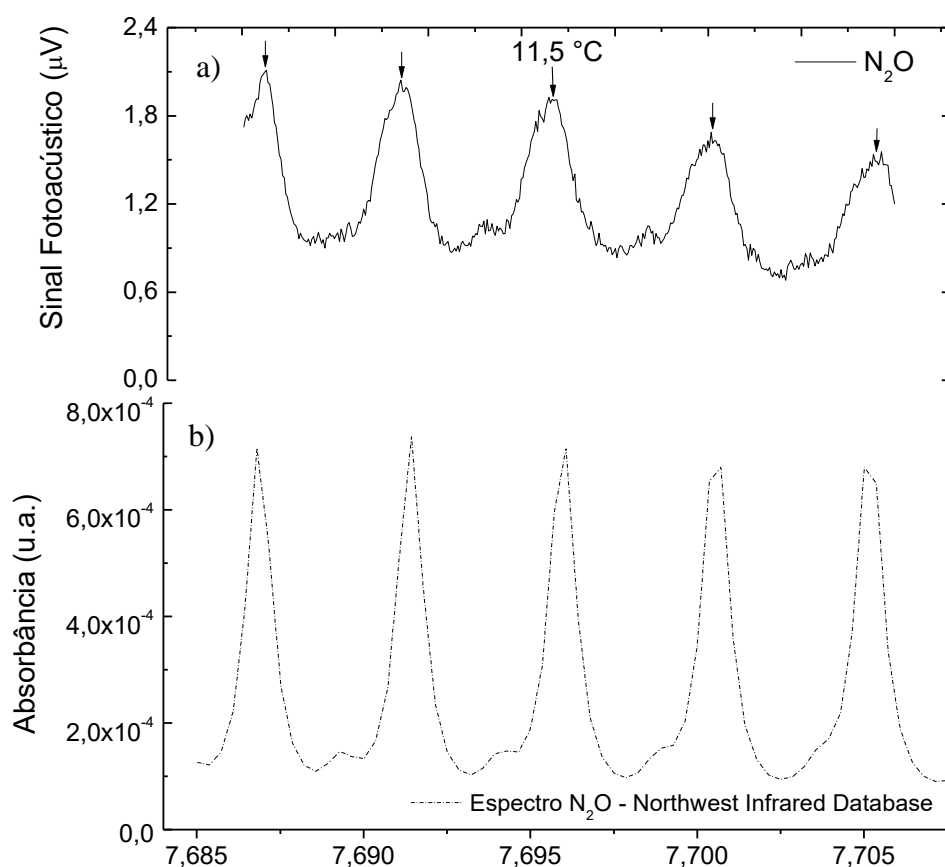


Figura 3.8 – a) Espectro fotoacústico da varredura de temperatura convertido em comprimento de onda para o gás certificado de 10 ppmv de N₂O; b) Espectro experimental de absorvância do óxido nítrico obtido do banco de dados Pacific Northwest National Laboratory. Fonte: LABORATORY, 2014.

Para determinar a sensibilidade do sistema para as condições adotadas, foi realizada a calibração do sistema fotoacústico, fazendo uma diluição de diferentes concentrações de uma amostra certificada de óxido nitroso (10 ppmv) em nitrogênio (N_2 , gás inerte) usando fluxômetros eletrônicos com fundo de escala de 250 sccm (centímetro cúbico padrão por minuto) conectados em paralelo à entrada de gás na célula. Com isto, obteve-se patamares de diluição até a mínima concentração detectada pelo sistema, onde foram obtidas as médias e desvios padrão de 200 pontos experimentais de cada diluição (Figura 3.9), sendo a aquisição feita via amplificador lock-in usando 300 ms de constante de tempo.

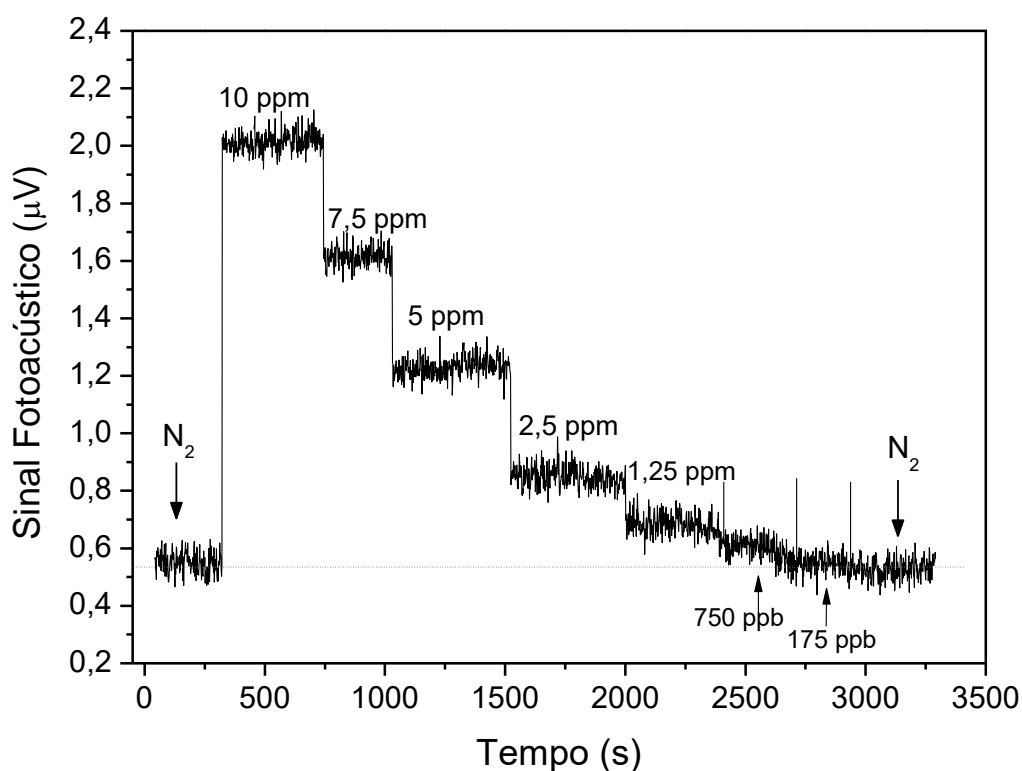


Figura 3.9 - Diluição para diferentes concentrações de óxido nitroso em nitrogênio.

A obtenção do valor médio de cada patamar de sinal permitiu determinar a curva de calibração para o N_2O (Figura 3.10).

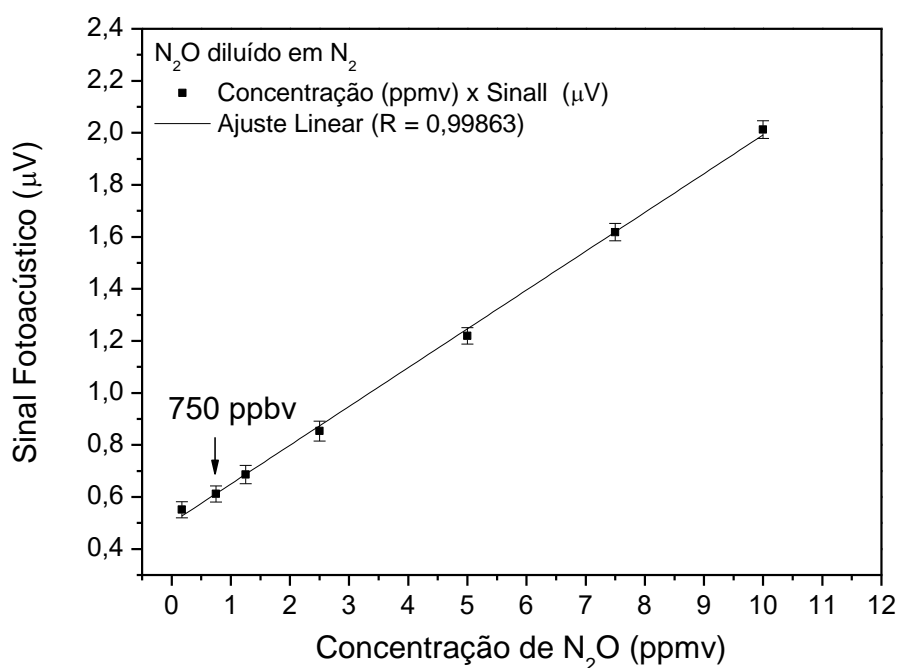


Figura 3.10 - Curva de calibração da detecção fotoacústica do gás certificado de N_2O .

A barra de erro corresponde ao desvio médio padrão calculado do sinal fotoacústico. Com isto obteve-se a linearidade do sinal em função da concentração e o seu limite inferior de detecção foi determinado. Desta forma, para a configuração do laser utilizada nestes procedimentos experimentais, o menor limite de detecção encontrado da concentração de N_2O na curva foi de 750 ppbv.

3.5 Procedimentos experimentais da técnica de lente térmica modo descasado

3.5.1 Determinação dos parâmetros geométricos do feixe laser

A otimização de um Espectrômetro de LT (ELT) consiste no arranjo apropriado dos elementos ópticos (lentes, espelhos e detectores) para melhor sensibilidade, precisão e exatidão da medida. O procedimento para o alinhamento dos feixes lasers é realizado de forma que a cintura do laser de prova He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm) cruze a cintura do feixe de excitação Ar^+ ($\lambda = 514,5$ nm) na posição da amostra, com um ângulo de aproximadamente 1,5 graus. Isto possibilita a calibração e obtenção dos parâmetros necessários m e V para as medidas de lente térmica das amostras. Esses parâmetros geométricos dependem das características dos feixes laser, tais como: cintura do feixe de excitação ω_{oe} e de prova ω_{op} ,

raio do feixe de prova na posição da amostra ω_p e parâmetro confocal do feixe de prova Z_c .

Para determinar a posição das lentes, amostra e filtros, utilizou-se um trilho óptico acoplado a uma régua de aproximadamente 60 cm. Realizou-se uma varredura da intensidade dos lasers utilizando um fotodiodo (detector) como medidor de potência, que se desloca paralelo ao eixo axial, para obtenção da posição do raio da cintura dos lasers.

A Figura 3.11 apresenta a montagem experimental para obter os parâmetros geométricos, onde o laser passa por uma lente fixa no trilho óptico e incide em um orifício (íris) de $25\mu\text{m}$ de diâmetro colocado na frente do fotodiodo, permitindo a detecção somente do centro do feixe laser. Este fotodiodo é preso em um suporte que pode ser deslocado ao longo do eixo z no trilho, e observa-se a potência do laser para cada posição de z e o ponto de máxima intensidade do feixe (posição da cintura do feixe laser). Esse processo é realizado para o laser de prova e excitação.

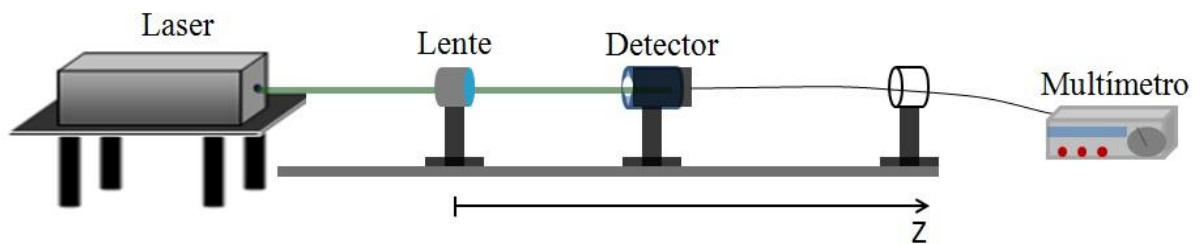


Figura 3.11 - Montagem experimental para determinação dos parâmetros geométricos Z_c , Z_0 , m e V .

A Figura 3.12 mostra as distâncias encontradas durante a varredura dos lasers, detector e suporte.

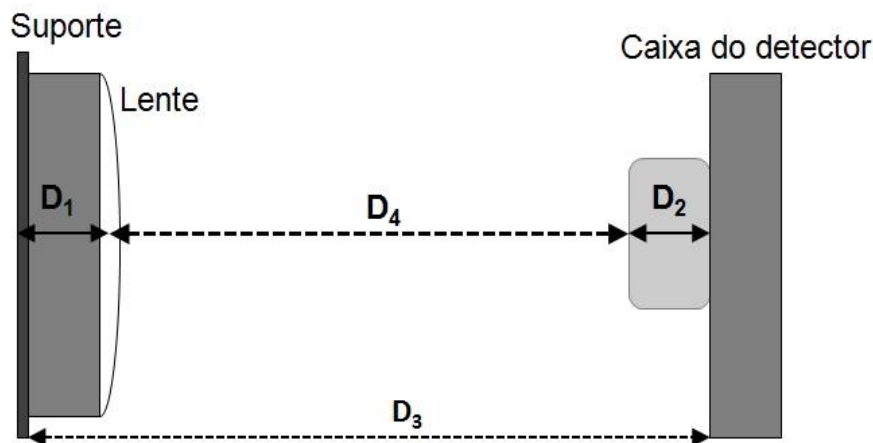


Figura 3.12 - Distâncias de cada componente durante a varredura do laser.

$D_1 = 1,75$ cm distância da borda do suporte até o meio da lente;

$D_2 = 0,258$ cm espessura do detector;

$D_3 =$ distância entre a borda externa do suporte da lente incluindo espessura do detector (D_2);

Onde: $D_4 = D_3 - D_2 - D_1$, posição da amostra.

O desenho esquemático mostrado na Figura 3.13 apresenta as distâncias focais durante a varredura dos lasers usados no experimento, sendo realizados de forma independente. Deste modo, D_T corresponde a distância total entre as bordas externas do suporte da lente por onde passa o laser de excitação e da lente do laser de prova.

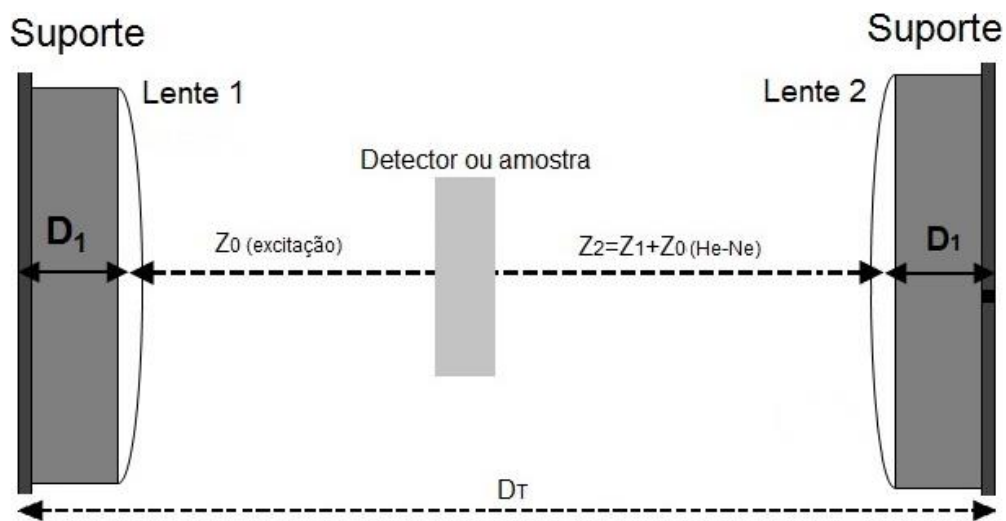


Figura 3.13 - Desenho esquemático das distâncias focais.

A medida que desloca-se o detector desde a lente até a posição focal do feixe observa-se que ocorre um aumento da intensidade do laser, e ao passar pelo foco o mesmo começará a diminuir. As Figuras 3.14 e 3.15 apresentam este comportamento da distribuição tensão nos fotodiodos dos lasers de excitação e de prova, com seus respectivos ajustes experimentais após a varredura. Desta forma, em um típico arranjo experimental a amostra será colocada na cintura do feixe de excitação, onde a potência é máxima, e na posição confocal do feixe de prova.

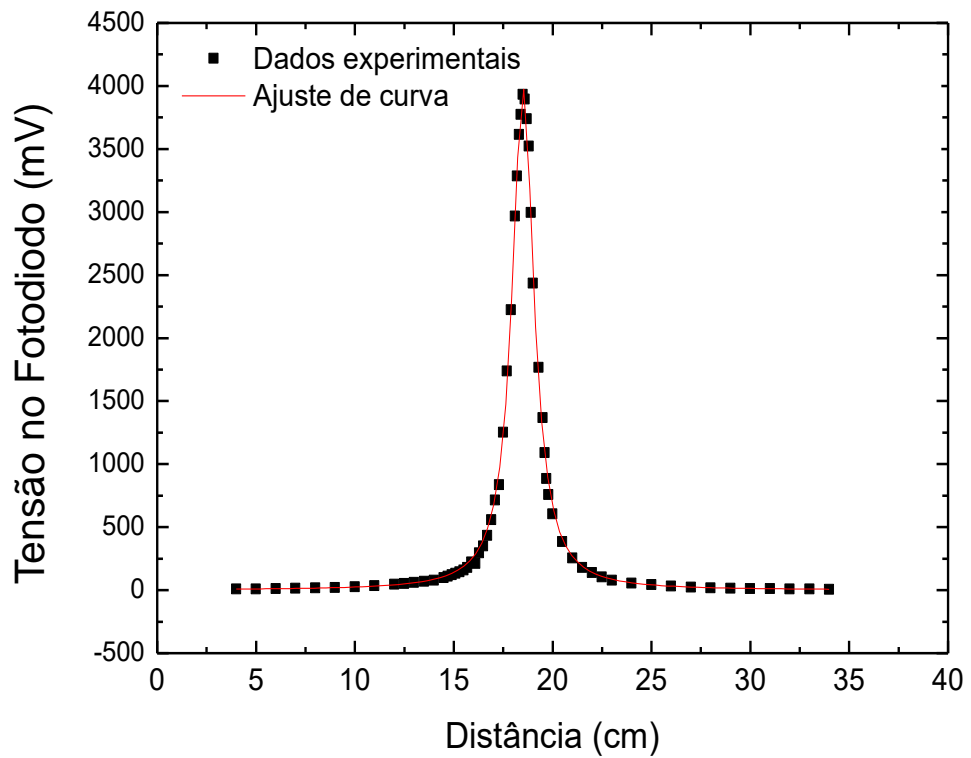


Figura 3.14 - Perfil gaussiano de intensidade do laser Argônio (514,5 nm) em função da posição.

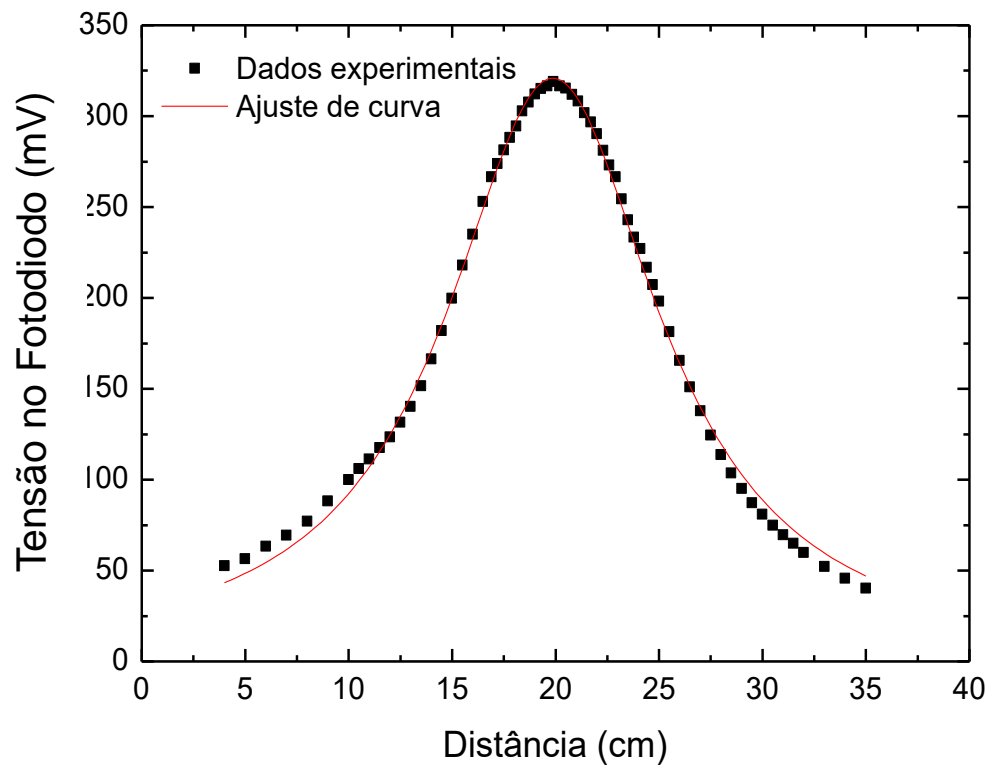


Figura 3.15 - Perfil gaussiano de intensidade do laser He-Ne (632,8 nm) em função da posição Z.

O ajuste de curva é realizado utilizando o método dos mínimos quadrados para obter um perfil gaussiano, considerando a seguinte Equação:

$$I = \frac{I_0}{\left(1 + \sqrt{\frac{Z - Z_0}{Z_c}}\right)} \quad (3.1)$$

Onde I é a intensidade do laser, Z é a variável das abcissas, sendo ambas obtidas experimentalmente, I_0 corresponde ao valor máximo da potência, Z_0 é a posição da cintura do laser e Z_c é a distância confocal. As posições da cintura dos feixes e de outros parâmetros geométricos se encontram na Tabela 3.1, sendo que $V = 1,61$ e $m = 41,56$, como mencionado na seção 2.5.2, são necessários para determinar a posição da amostra e obter o ajuste dos dados experimentais usando a Equação 3.1.

Tabela 3.1 - Parâmetros experimentais para determinação da cintura do laser.

Laser	λ (nm)	Z_0 (cm)	Z_c (cm)	ω_0 (cm)
He-Ne	632,8	19,86	6,27	$21,30 \times 10^{-3}$
Ar ⁺	514,5	18,50	0,67	$3,312 \times 10^{-3}$

3.5.2 Montagem experimental da técnica de lente térmica modo descasado

O esquema experimental da técnica de lente térmica utilizada foi a montagem com feixe duplo modo descasado (Figura 3.16). Esta configuração consiste na utilização de um laser de Argônio Ar⁺ (Coherent Innova I308C) com comprimento de onda 514,5 nm, direcionado para o espelho M₁, e em seguida modulado mecanicamente pelo chopper (1Hz) para poder observar o sinal transiente da LT. O feixe de excitação atravessa duas lentes convergentes (L₁ e L₂) com comprimento focal de 10 cm e 12,5 cm respectivamente. O feixe modulado chega ao espelho M₂, e coloca-se outra lente L₃ de foco 17,5 cm, focalizado na cubeta de quartzo (amostra) com espessura de 2 mm, presa em um suporte fixo, para excitar a amostra, provocando assim o aquecimento da mesma e produção do sinal de lente térmica.

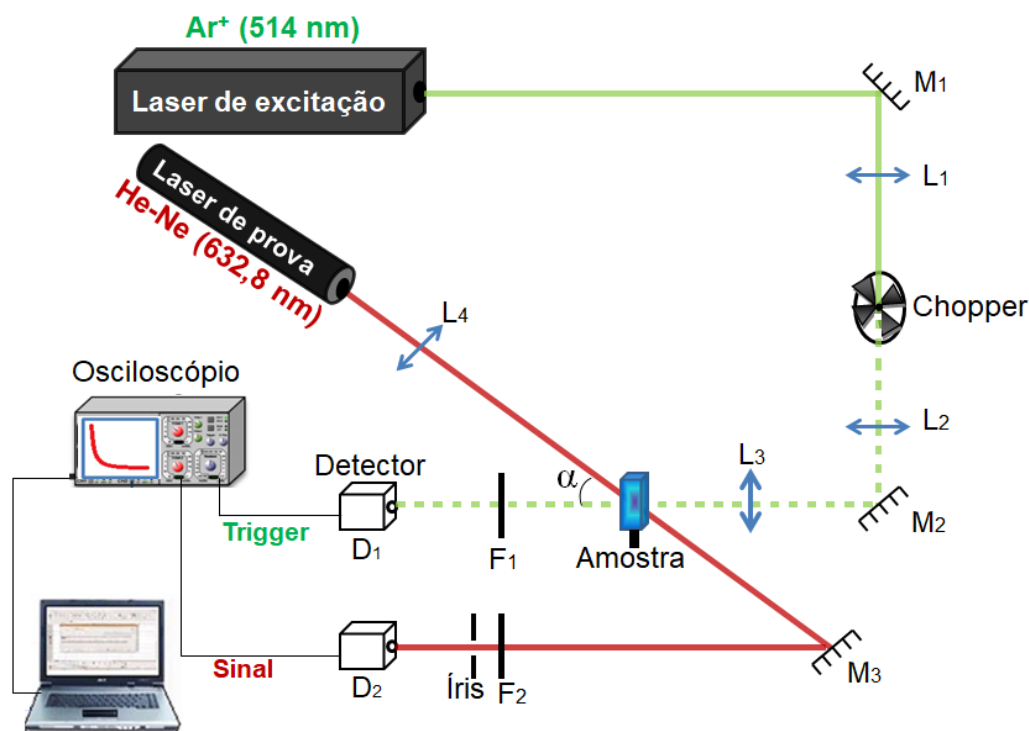


Figura 3.16 - Esquema experimental da montagem da técnica de lente térmica modo descasado.

A amostra foi posicionada na cintura do feixe de Ar^+ , ou seja, posição onde a intensidade é máxima. O laser de excitação após interagir com a amostra, passa por um filtro F_1 , garantindo que apenas esse comprimento de onda seja detectado pelo fotodiodo D_1 . Este sinal é utilizado como *trigger* (sinal de referência) para a obtenção dos dados no osciloscópio digital Tektronix modelo TDS 1002B, que envia para o computador.

O laser de prova usado é o He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) incide constantemente com baixa potência, sendo focalizado na amostra por uma lente L_4 com distância focal de 20 cm para provar a LT formada, e em seguida direcionada para o espelho M_3 . Este feixe laser atravessa um filtro que permite a passagem de radiação apenas no comprimento de onda do laser de He-Ne e incide em um orifício (íris) de $25\mu\text{m}$ de diâmetro acoplado na frente do detector D_2 , para detecção somente do centro do feixe laser. A distância entre os detectores e espelhos é utilizada para aumentar o caminho óptico dos feixes lasers.

O laser He-Ne ao passar pela lente formada, sofre uma modificação no seu caminho óptico, sendo captado pelo fotodiodo D_2 em um campo distante ($Z_2 \gg Z_c$). O sinal luminoso detectado é obtido através de um transiente térmico da ordem de milissegundos, no qual é convertido em sinal elétrico pelo sistema de aquisição (osciloscópio), que envia os dados para o computador.

3.5.3 Montagem experimental da técnica de lente térmica modo descasado otimizado

3.5.3.1 Determinação número de NPsAu

Neste experimento foram estudadas nanopartículas esféricas de ouro com diferentes diâmetros (NPsAu 10 nm, 50 nm e 100 nm) e concentração de 0,05 mg/ml (NanoComposix), cuja pureza do ouro é de 99,99% e densidade 19,32 g/cm³. Estimou-se o volume e a massa de uma única nanopartícula para determinada dimensão apartir dos valores do diâmetro considerando a partícula como uma esfera perfeita (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 - Características das nanopartículas esféricas de ouro para diferentes diâmetros.

Nanopartícula, tamanho (nm)	Diâmetro (nm)	Volume de uma nanopartícula (cm ³)	Massa de uma nanopartícula (mg)	Seção transversal de absorção em 445 nm (nm ²)	Coefficiente de absorção de uma nanopartícula (cm ⁻¹)
10	12 ± 1	7,56 x 10 ⁻¹⁹	(1,3 ± 0,4) 10 ⁻¹⁴	(4 ± 1) x 10	(2,9 ± 0,7) x 10 ⁻⁷
50	52 ± 5	7,36 x 10 ⁻¹⁷	(1,4 ± 0,4) 10 ⁻¹²	(3,5 ± 1) x 10 ³	(2,6 ± 0,9) x 10 ⁻⁵
100	103 ± 10	5,72 x 10 ⁻¹⁶	(1,1 ± 0,3) 10 ⁻¹¹	(16 ± 3) x 10 ³	(1,2 ± 0,2) x 10 ⁻⁴

Também foram calculados os valores para a seção transversal de absorção de uma única nanopartícula. Para esta estimativa, usou-se a calculadora Mie fornecida no site da NanoComposix (<https://nanocomposix.com/pages/mie-theory-calculator>). Esses valores da seção transversal de absorção foram utilizados para estimar o coeficiente de absorção devido à presença de uma única NP dentro do volume iluminado pelo feixe de excitação (ν_o) na cubeta, usando a equação:

$$\alpha = \sigma / \nu_o \quad (3.2)$$

Onde σ é a seção transversal de absorção. Para o cálculo de ν_o , considerou-se o comprimento da cubeta de 0,1 cm e o parâmetro de Rayleigh do feixe de excitação $z_{oe} = 0,3$ cm. Esses parâmetros estão próximos das condições do experimento discutido abaixo.

O coeficiente de absorção óptica para a água pura em 445 nm é 5×10^{-5} cm⁻¹ (Cruz et al. 2009). A absorção efetiva de uma única nanopartícula de ouro de 10 nm está abaixo deste

valor. No entanto, o coeficiente de absorção das NPsAu de 50 e 100 nm é comparável à absorção de água. Isto possibilita detectar uma única nanopartícula de diâmetro maior que 50 nm. Assim, foi reduzida a concentração das amostras originais de nanopartículas adicionando água destilada usando uma pipeta de precisão. A Equação 2.20 foi utilizada para estimar o volume v_0 . Deste modo, estimou-se a massa das NPsAu (Δm_{AU}) contidos neste volume, e o número de nanopartículas detectadas pôde ser obtido como:

$$N = \frac{\Delta m_{AU}}{m_{AU}} \quad (3.3)$$

3.5.3.2 Determinação dos Espectros de Absorção das NPsAu

A fim de demonstrar a capacidade e sensibilidade da técnica de lente térmica para medidas de absorção óptica, foram realizadas medições comparativas entre as técnicas de LT modo descasado otimizado com a técnica de absorção óptica convencional. Utilizou-se um espectrofotômetro UV-VIS (Evolution 201 Thermo-Scientific) para determinar os espectros de absorbância das NPsAu contidas em cubetas de quartzo com espessura de 1 cm. A água deionizada foi usada como referência. Selecionou-se os valores de absorbância dessas amostras para cada região de comprimento de onda 370 a 730 nm, a fim de obter a região de máxima absorção das mesmas.

A Figura 3.17 apresenta o aparato experimental de lente térmica modo otimizado utilizado para a obtenção dos espectros de absorção das NPsAu, semelhante ao desenvolvido por Marcano et al. (2014). Este aparato consiste de uma lâmpada de xenônio (Newport), onde a radiação é modulada a 2 Hz usando um modulador mecânico. Logo em seguida, esse feixe passa pelo divisor de feixe (B_1), sendo que parte dessa radiação chega ao detector de diodo (D_1) (Thorlabs, DET 110), correspondendo ao sinal de referência de excitação que produz a lente térmica (LT) na amostra. Outra parte da radiação modulada atravessa um conjunto de filtros de interferência (Thorlabs, Inc.) de diferentes comprimentos de onda para gerar a radiação monocromática na faixa de 370-730 nm com resolução espectral de 10 nm. Esse feixe é focalizado na amostra usando uma lente esférica (L_2) de 15 cm gerando uma lente térmica de dimensões milimétricas.

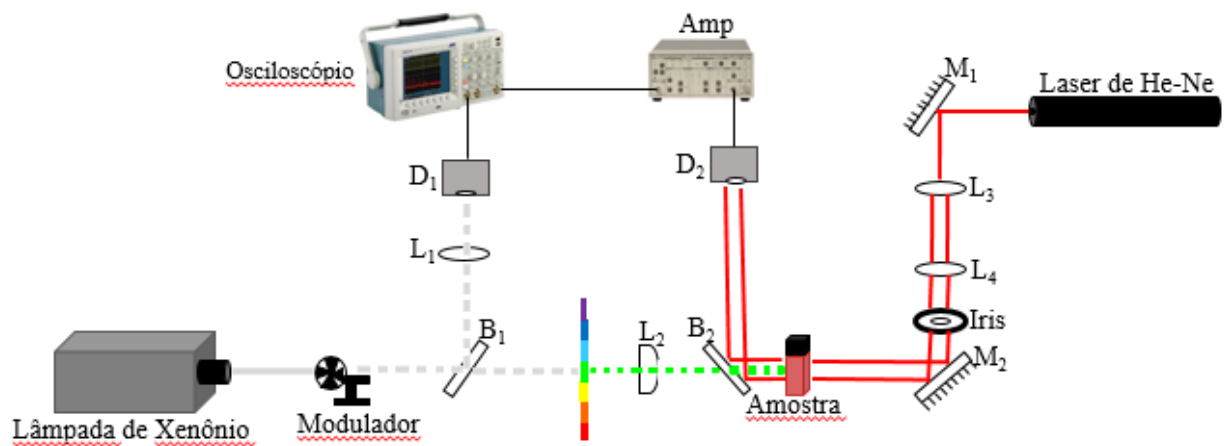


Figura 3.17 - Montagem experimental do espectrofotômetro de lente térmica usando filtros na faixa de 370 a 730 nm.

O laser de He-Ne foi usado para provar o efeito de LT, que possui uma potência de 2 mW e emite radiação a 632 nm. Este feixe é colimado pelas lentes (L₃ e L₄), e os espelhos (M₁ e M₂) direcionam o mesmo em direção ao feixe de excitação. A LT distorce a frente de onda do feixe de prova, que ao passar pela amostra se propaga, sendo redirecionado para o divisor de feixe (B₂) cujo sinal atinge o fotodetector de diodo (D₂) (Thorlabs, DET 110), medindo assim a transmissão da radiação do feixe de prova que fornece o sinal LT. Neste detector, usou-se um filtro de interferência para eliminar qualquer restante de feixe de excitação. O sinal eletrônico gerado é então amplificado usando um pré-amplificador (Stanford Research Systems SR 570) e posteriormente redirecionado para um osciloscópio digital (Tektronix TDS3052) e processamento dos dados.

3.5.3.3 Detecção de NPsAu em soluções aquosas

Com o intuito de detectar NPsAu (10 nm, 50 nm e 100 nm) em soluções aquosas, foram produzidas oito amostras de soluções das mesmas em diferentes tubos de ensaio. Adicionou-se 0,5 ml de água destilada deionizada em 0,5 ml da amostra de nanopartícula com uma concentração inicial de 0,05 mg/ml de NPsAu. Após este procedimento, retirou-se 0,5 ml desta solução e colocou-se na segunda amostra, reduzindo assim a concentração inicial pela metade. Em seguida, foi realizado o mesmo procedimento para as próximas amostras, visando obter menores níveis de concentração das nanopartículas em cada tubo de ensaio. As medições foram realizadas usando cubetas de quartzo com espessuras 0,1 cm, 1 cm e 5 cm. A Figura 3.18 apresenta a configuração experimental para detecção dessas nanopartículas.

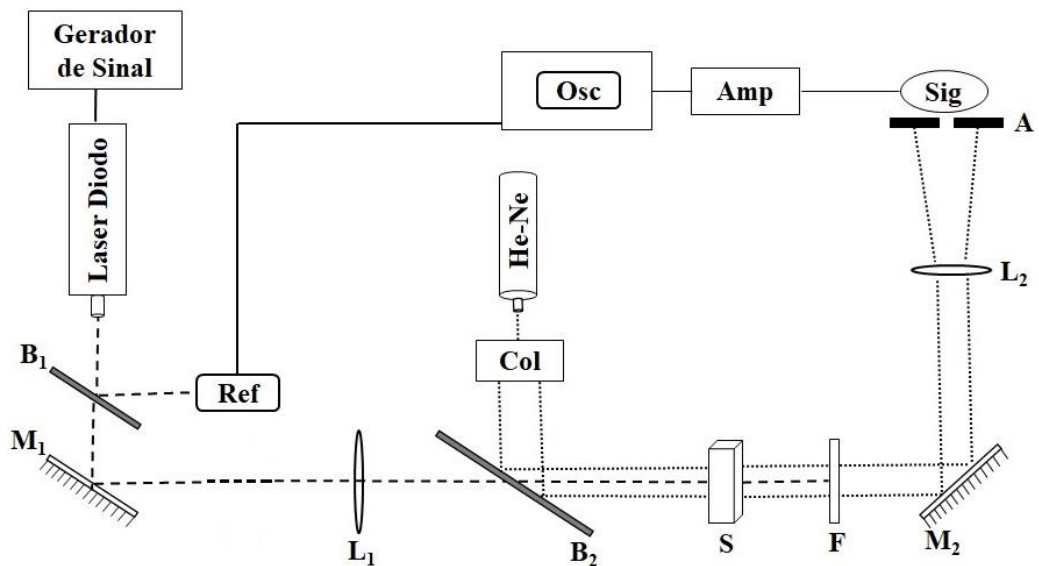


Figura 3.18 - Configuração experimental da técnica de lente térmica modo descasado otimizado de alta sensibilidade.

Este aparato consiste de um laser diodo modulado a 1 Hz usando um gerador de sinal (GwInstek, GFG-3015). O divisor de feixes (B_1) redireciona uma parte da radiação de excitação em direção ao detector do sinal de referência (Ref), sendo este conectado ao osciloscópio digital (OSC) para a aquisição do sinal de LT. O espelho (M_1) redireciona o feixe de excitação para a amostra, e uma lente de comprimento focal de 15 cm (L_1) focaliza a radiação para gerar a LT na mesma. Após a amostra é usado um filtro de interferência (F) para bloquear o feixe da excitação. Uma onda contínua CW do laser He-Ne 632 nm opera com potência de 1 mW e gera o feixe de prova. Um telescópio (Col) colima esta radiação, resultando em um feixe paralelo de 3 mm de diâmetro.

O uso de um divisor de feixe (B_2), redireciona o feixe da prova para a amostra colinearmente com o feixe de excitação, sendo que a LT formada distorce a frente de onda do mesmo. Após a amostra, um espelho (M_2) redireciona o feixe de prova para uma pequena abertura (A) de raio aproximadamente 0,1 cm, centrado no eixo do feixe de prova. Uma lente (L_2) desfoca essa radiação, fazendo com que o raio efetivo da abertura seja insignificante, e atinge o fotodetector de diodo (Sig) (Thorlabs, DET 110) que mede a transmissão de radiação do feixe de prova e fornece o sinal LT. O sinal eletrônico gerado é amplificado usando um pré-amplificador (Stanford Research Systems SR 570) e posteriormente registrado pelo osciloscópio digital (Tektronix TDS3052) para processamento.

Esta configuração de lente térmica modo descasado otimizado possibilitou realizar experimentos de Z-scan, fazendo uma varredura da posição da amostra a fim de determinar a

posição máxima do sinal de LT. Deste modo, ao realizar um ajuste dos resultados de Z-scan com o modelo teórico descrito acima, obtém-se o valor da amplitude do deslocamento de fase (Φ_0) da LT, e a faixa de Rayleigh z_{oe} do feixe de excitação. Isto possibilita estimar os valores de absorção usando os valores experimentais do deslocamento de fase.

4 Resultados e Discussões

4.1 Cromatografia do biodiesel

Para verificar as especificações das propriedades físico-químicas do biodiesel segundo a ANP que permite o teor de éster mínimo em % de massa com limite de 96,5% (método EN 14103) foi utilizada a técnica analítica de cromatografia gasosa (CG) para caracterização do biodiesel de sebo bovino a fim de obter a composição dos ácidos graxos. A identificação qualitativa dos ésteres metílicos presentes no biodiesel foi realizada comparando seu respectivo cromatograma com os padrões da literatura (ARAÚJO et al., 2010; CUNHA et al., 2009). A análise quantitativa foi feita pela integração das áreas dos picos cromatográficos, de acordo com os tempos de retenção de cada ácido graxo mostrado na Figura 4.1. Neste cromatograma observa-se que existe quatro picos com maiores intensidades de ésteres de ácidos graxos, e outros menores, que provavelmente correspondem a impurezas presente no biodiesel de sebo.

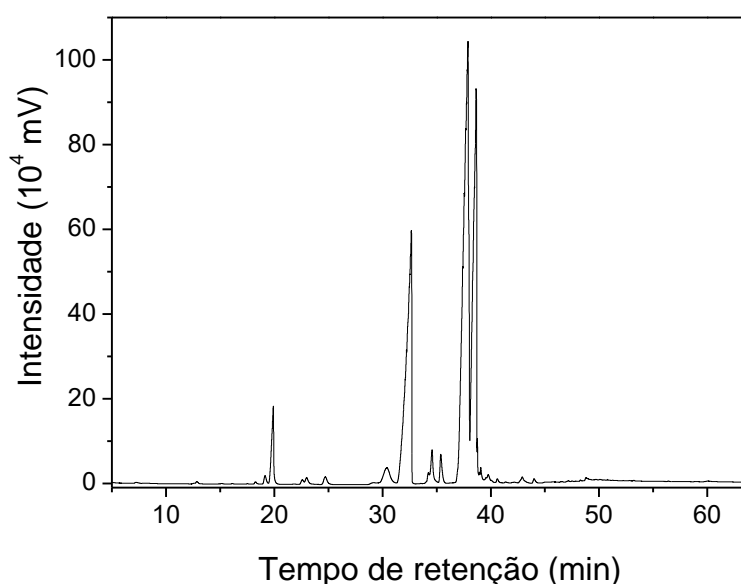


Figura 4.1 - Cromatograma do biodiesel metílico de sebo bovino.

A análise cromatográfica permitiu evidenciar que a conversão aproximada do teor total de ésteres presente no biodiesel de sebo bovino foi de 97,3% referente ao somatório das áreas dos picos de maiores intensidades, e está dentro das especificações da Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis.

4.2 Resultados da Viscosidade e Densidade

Pesquisadores da literatura tem mostrado que a viscosidade cinemática do biodiesel deve ser menor, para proporcionar melhor desempenho dos motores de combustão, pois a maior viscosidade afeta o consumo de energia da bomba de combustível (KUTI et al., 2013; TESFA et al., 2010) e provoca aumento do consumo de combustível (RAMÍREZ-VERDUZCO et al., 2011). Geralmente, o diesel é menos viscoso que o biodiesel. Entretanto, quando o mesmo é misturado ao biodiesel, a mistura tem uma viscosidade mais elevada que o diesel, observado na Tabela 4.2. A qualidade das misturas diesel/biodiesel foi confirmada pela viscosidade, devido a este parâmetro influenciar significativamente no processo de atomização (estágio inicial da combustão no motor diesel).

Tabela 4.1 - Resultados da análise de densidade e viscosidades do diesel, biodiesel, e misturas diesel/biodiesel.

Amostras	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade dinâmica (mPa.s)	Viscosidade cinemática (mm ² /s)
B7	0,821 ± 0,001	2,6 ± 0,1	3,13 ± 0,00
B15	0,836 ± 0,001	2,82 ± 0,08	3,37 ± 0,01
B20	0,838 ± 0,001	2,93 ± 0,08	3,50 ± 0,01
B25	0,840 ± 0,002	2,97 ± 0,03	3,54 ± 0,02
B35	0,846 ± 0,001	3,6 ± 0,1	4,20 ± 0,01
B50	0,850 ± 0,002	3,42 ± 0,04	4,04 ± 0,02
B100	0,860 ± 0,001	4,69 ± 0,00	5,45 ± 0,00
ANP	0,850 – 0,900	-	3,0 – 6,0

Observa-se que a faixa de densidades obtidas destas misturas diesel/biodiesel de sebo bovino são maiores que o diesel S10 (B7). Em um estudo desenvolvido usando biodiesel de canola mostra que o aumento do percentual de volume do mesmo aumenta a viscosidade cinemática e a densidade da mistura no combustível (ÖZTÜRK, 2015). A desvantagem de

substituir completamente o diesel pelo biodiesel está relacionado com a sua maior viscosidade cinemática e densidade, o que pode provocar danos nos motores de combustão (HASAN; RAHMAN, 2017).

4.3 Detecção de óxido nitroso por Espectroscopia Fotoacústica

Para determinar a concentração do N_2O , foi realizada a calibração do sistema fotoacústico onde o sinal é obtido em função da diluição do óxido nitroso em nitrogênio (seção 3.4.1). Concluída a calibração, torna-se possível a determinação das concentrações das amostras analisadas para os dois modos de funcionamento do motor: baixa rotação BR (3500 rpm) e alta rotação AR (7000 rpm). Esta pesquisa foi conduzida para a combustão das diferentes misturas binárias (B7, B15, B20, B25, B35 e B50) denominadas de tratamentos e suas respectivas repetições (triplicatas) em baixa e alta rotação do motor, obtendo as concentrações emitidas de N_2O .

A Figura 4.2 apresenta as comparações entre os espectros fotoacústicos do diesel S10 e da mistura B20 (diesel/biodiesel de sebo bovino) com o espectro da mistura certificada com 10 ppmv de N_2O diluído em N_2 . Observa-se a existência de coincidências entre os picos de absorção na mesma faixa de temperatura, o que comprova a presença do N_2O nas emissões provenientes da combustão das misturas analisadas. Assim, através da curva de calibração possibilitou determinar as concentrações emitidas. O procedimento experimental aplicado foi o mesmo para todas as misturas, confirmando a presença do gás óxido nitroso estudado neste trabalho. A intensidade dos picos de absorção do N_2O variaram, devido neste experimento não ter sido realizado o processo de normalização do sinal fotoacústico pela potência do laser, pois a medida que aumenta a temperatura a potência diminui.

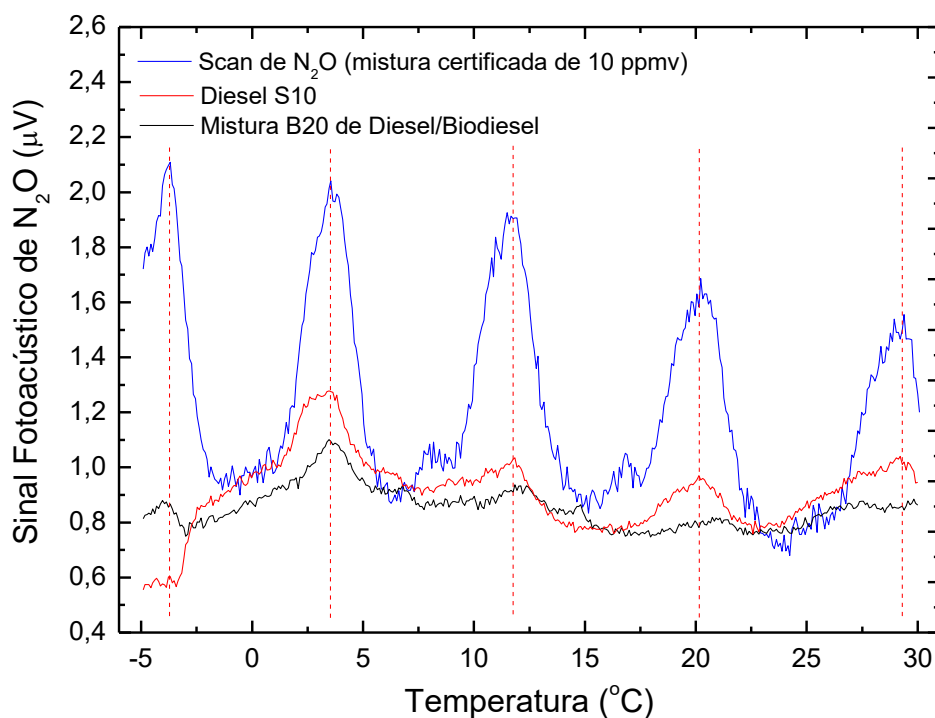


Figura 4.2 - Espectros experimentais de absorção das misturas de diesel S10 e mistura B20 diesel/biodiesel de sebo bovino em comparação com o espectro da mistura certificada com 10 ppmv de N₂O em N₂.

Diante disso, pode-se concluir que o uso da espectroscopia fotoacústica utilizando laser de cascata quântica mostra ser uma técnica sensível na detecção do gás óxido nítrico da combustão das misturas binárias de diesel/biodiesel de sebo. Isto possibilita a obtenção da concentração do gás na faixa de ppmv. Para validar estatisticamente estes resultados, utilizou-se o software SISVAR 5.6 que permitiu a análise de variância (ANOVA) dos dados em comparação com as médias realizadas por teste Tukey com nível de significância ($P \leq 0,05$) (FERREIRA, 2014). Todos os dados foram apresentados como médias \pm desvios padrões.

A Tabela 4.2, mostra os resultados obtidos, expressos em valores médios com seus respectivos desvios padrões para as diferentes concentrações de diesel/biodiesel de sebo bovino.

Tabela 4.2 - Concentração de N₂O para as diferentes misturas binárias (ppmv).

Misturas Binárias	Baixa Rotação (ppmv)	Alta Rotação (ppmv)
B7	6,6 ± 0,2 ab	7,4 ± 0,2 a
B15	5,3 ± 0,1 b	5,9 ± 0,2 b
B20	6,5 ± 0,2 ab	6,1 ± 0,2 ab
B25	6,3 ± 0,1 ab	5,6 ± 0,1 b
B35	7,1 ± 0,2 a	6,9 ± 0,1 ab
B50	6,9 ± 0,2 ab	6,6 ± 0,2 ab

Valores seguidos de letras diferentes em uma coluna específica indicam a diferença significativa estatística de acordo com o teste de Tukey a $P \leq 0,05$.

A Figura 4.3 apresenta os resultados da concentração do gás óxido nitroso para baixa e alta rotação. Observa-se que houve emissão de N₂O em todas as amostras para os dois modos de rotação. A mistura B15 apresentou a menor emissão com valor de 5,3 ppmv, no modo em baixa rotação. Enquanto a mistura B7 teve a maior emissão deste gás no valor de 7,4 ppmv, para alta rotação como determinado pelo teste estatístico de Tukey ($P \leq 0,05$). Em outras misturas (B20, B25, B35 e B50) as emissões do gás N₂O foram maiores em baixa rotação do que no modo de alta rotação. Verifica-se também que existe uma variação mínima destas emissões entre os dois modos de rotação do motor, com exceção do B7 (diesel S10), Figura 4.3, que demonstrou ser maior essa variação. As menores emissões de N₂O foram para a mistura B15, sendo esta a melhor opção do ponto de vista ambiental.

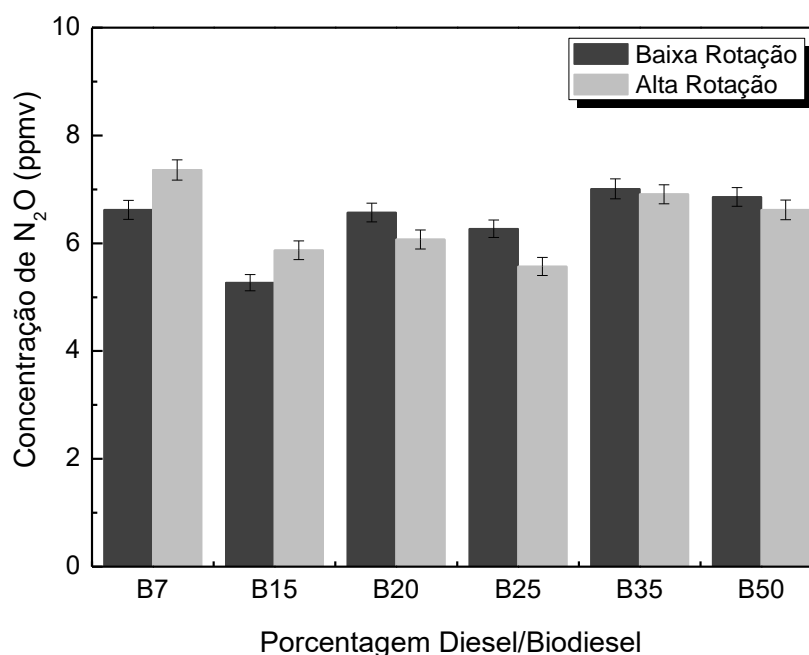


Figura 4.3 - Concentração de óxido nitroso para diferentes misturas binárias.

Vários pesquisadores tem estudado as emissões de gases provenientes da combustão de misturas diesel/biodiesel (BALAKRISHNAN; PARTHASARATHY; GOLLAHALLI, 2016; MOHSIN et al., 2014; RAKOPOULOS et al., 2006; SUN; CATON; JACOBS, 2010) tais como óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e dióxido de carbono (CO₂). Foram também estudados as emissões de óxido nitroso (N₂O) da combustão em motores a gasolina (GRAHAM; BELISLE; RIEGER, 2009) e do etanol (BORSARI; DE ASSUNÇÃO, 2012; KARAVALAKIS et al., 2012). Observaram que as maiores emissões de N₂O são provenientes dos veículos flex. Por outro lado, as emissões de N₂O de veículos movidos a gás natural e etanol foram elevadas em comparação aos veículos a gasolina. Este efeito possivelmente se deve ao vapor de água, que é um composto interferente, e está presente em altas concentrações nos gases de exaustão.

No entanto poucos estudos relatam sobre as emissões de N₂O da combustão de misturas diesel/biodiesel. Em um trabalho realizado por Rocha et al. (2014) avaliou-se as emissões de óxido nitroso da combustão de diferentes misturas diesel/biodiesel de soja. A mistura B50 foi a que gerou maior emissão deste gás, no valor 2,7 ppmv e B5 foi a que obteve menor emissão, no valor 1,7 ppmv. Isto mostra que o uso desse tipo de biodiesel em maiores concentrações contribui no aumento das emissões, podendo influenciar diretamente no meio ambiente.

Neste presente estudo foram avaliadas as emissões de N₂O provenientes da combustão de misturas diesel/biodiesel de sebo mostrada na Tabela 4.2, e notou-se que as emissões de todas as misturas foram maiores com relação as concentrações obtidas por Rocha et al. (2014). A menor emissão na Tabela 4.2 foi de 5,3 ppmv (B15) enquanto o valor máximo do trabalho de Rocha et al. (2014) é de 2,7 ppmv. Portanto, as misturas de diesel/biodiesel de soja se mostraram mais sustentáveis ambientalmente do ponto de vista das emissões de N₂O com relação as misturas estudadas usando diesel/biodiesel de sebo bovino. Diante disso, torna-se necessário avaliar de forma criteriosa os possíveis impactos ambientais que os tipos de biodieseis em misturas com diesel podem provocar, pois esta pesquisa foi realizada a nível de laboratório, com um motor de bancada. Sabe-se que no Brasil existem milhares de carros, ônibus e caminhões, que trafegam todos os dias pelas rodovias, e os mesmos possuem motores potentes que produzem enormes volumes de gases do que as emissões gasosas obtidas pelo motor usado neste trabalho. Com isto, as emissões de óxido nitroso podem ser bastante elevadas, tornando um grave problema ambiental para a sociedade.

4.4 Detecção dos gases CO₂, CO, NO_x e NO por sensor eletroquímico OPTIMA 7

4.4.1 Detecção do dióxido de carbono

A Tabela 4.3 mostra as concentrações de gás CO₂ para o modo de baixa e alta rotação emitidos pela combustão das misturas diesel/biodiesel de sebo bovino nas proporções de B7, B15, B20, B25, B35 e B50, em um motor diesel de bancada. Os resultados obtidos, estão expressos em valores médios com seus respectivos desvios padrões para as diferentes concentrações de diesel/biodiesel de sebo bovino. Este gás é proveniente da combustão completa do combustível realizada no motor diesel.

Tabela 4.3 - Concentração de CO₂ para as diferentes misturas binárias (ppmv), (1% = 10000 ppmv).

Misturas Binárias	Baixa Rotação (%)	Alta Rotação (%)
B7	2,20 ± 0,00 c	2,23 ± 0,06 b
B15	2,40 ± 0,00 a	2,43 ± 0,06 ab
B20	2,36 ± 0,10 ab	2,40 ± 0,00 ab
B25	2,20 ± 0,00 c	2,45 ± 0,07 ab
B35	2,30 ± 0,00 b	2,37 ± 0,06 a
B50	2,10 ± 0,00 d	2,50 ± 0,00 a

Valores seguidos de letras diferentes em uma coluna específica indicam a diferença significativa estatística de acordo com o teste de Tukey a $P \leq 0,05$.

A Figura 4.4 mostra que para todas as misturas, as concentrações emitidas de CO₂ foram menores no modo de baixa rotação do motor, sendo a mistura B50 a que apresentou a menor emissão entre as amostras analisadas como determinado pelo teste Tukey ($P \leq 0,05$) visualizado na Tabela 4.3. Além disso, no modo de alta rotação, o nível de emissão deste gás não apresentou diferenças significativas em todas as misturas.

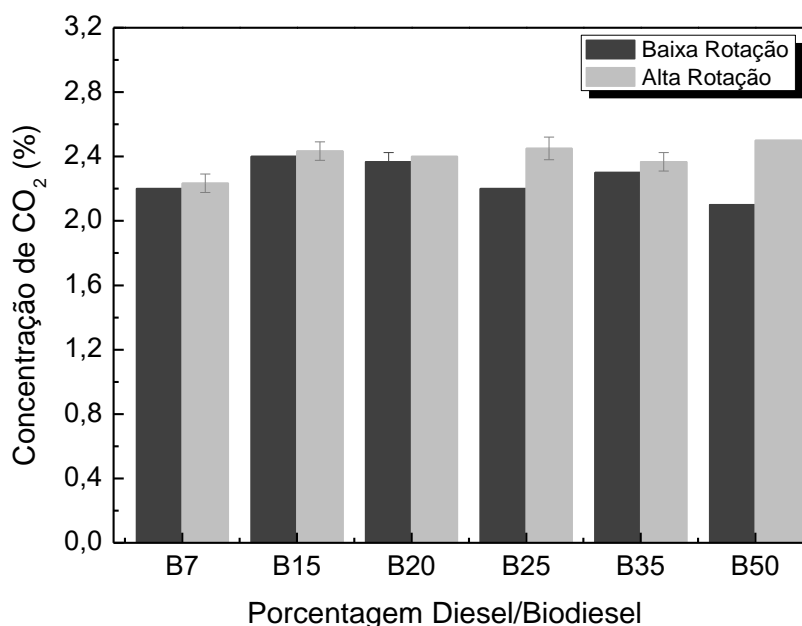


Figura 4.4 - Concentração de dióxido de carbono para diferentes misturas binárias.

A emissão de CO₂ está relacionada com a temperatura do motor, que tende a aumentar no modo de alta rotação. O dióxido de carbono é um poderoso gás de efeito estufa, e deve ser monitorado em motores diesel. Nestes experimentos, as concentrações de CO₂ foram obtidas com variação de 2,1 a 2,5%.

Rocha et al. (2014) avaliaram as emissões deste gás da combustão de misturas binárias diesel/biodiesel de soja. As amostras foram avaliadas para baixa velocidade de rotação, 3000 rpm, com emissão mínima e máxima de 1,9 a 2,2%, respectivamente, e em alta velocidade de rotação, 9000 rpm, 2,4 a 2,8%, valores próximos aos resultados obtidos nesta pesquisa. Segundo Mofijur et al. (2016) diversos estudos tem mostrado que ocorre um aumento da emissão de CO₂ com o uso de biocombustíveis, e isto se deve ao maior teor de oxigênio presente, o que melhora a qualidade da combustão.

4.4.2 Detecção do monóxido de carbono

A Tabela 4.4 mostra as emissões do gás monóxido de carbono. Os resultados obtidos, estão expressos em valores médios com seus respectivos desvios padrões para as diferentes concentrações de diesel/biodiesel de sebo bovino.

Tabela 4.4 - Concentração de CO para as diferentes misturas binárias (ppmv).

Misturas Binárias	Baixa Rotação (ppmv)	Alta Rotação (ppmv)
B7	1333,3 ± 0,6 a	1000,0 ± 0,0 a
B15	966,7 ± 0,6 cd	933,3 ± 0,6 ab
B20	1000,0 ± 0,0 c	866,7 ± 0,6 bc
B25	1100,0 ± 0,0 b	766,7 ± 0,6 cd
B35	866,7 ± 0,6 e	800,0 ± 0,0 c
B50	900,0 ± 0,0 ed	666,7 ± 0,6 d

Valores seguidos de letras diferentes em uma coluna específica indicam a diferença significativa estatística de acordo com o teste de Tukey a $P \leq 0,05$.

A Figura 4.5 apresenta as concentrações de gás CO emitido da combustão de misturas diesel/biodiesel de sebo bovino. Para todas as misturas, as emissões de CO foram menores para o modo de alta rotação, e também em relação ao diesel (B7). Este efeito ocorre devido um maior volume de ar envolvido, o que provoca uma agitação na câmara de combustão e altera a relação ar/combustível. Durante o ciclo de operação, a atividade catalítica torna-se maior, devido ao aumento da temperatura de exaustão, o que reduz a emissão de CO (ILERI; KOÇAR, 2009).

De forma geral, fatores como a taxa de combustível do ar, velocidade do motor, tempo de injeção e o tipo de combustível influência nas emissões de CO (GUMUS; SAYIN; CANAKCI, 2012). Essa redução das emissões de CO pode estar associada também ao maior teor de oxigênio presente no biocombustível, o que facilita a queima em alta temperatura do motor, aumentando assim a eficiência da combustão (BUYUKKAYA, 2010; RAHMAN et al., 2014).

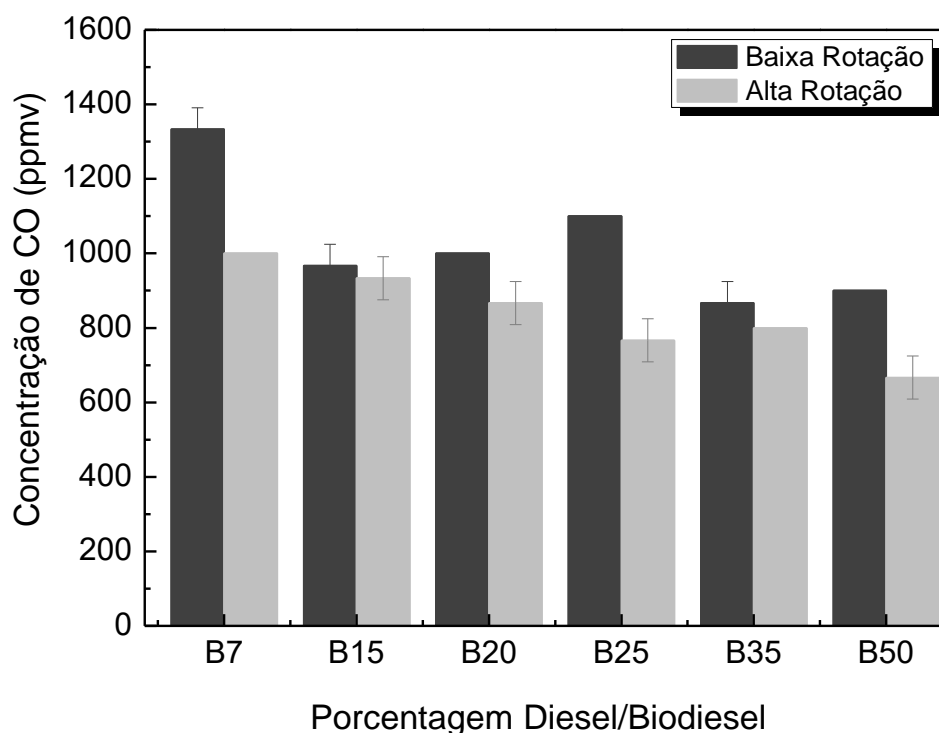


Figura 4.5 - Concentração de monóxido de carbono para diferentes misturas binárias.

Neste experimento, a concentração de CO das misturas para o modo de baixa rotação (3500 rpm) apresentou valores variando de mínimo a máximo de 866,7 a 1333,3 ppm, respectivamente. Já em alta rotação (7000 rpm) alcançou valores entre o mínimo e o máximo de 666 a 1000 ppm, respectivamente como determinado pelo teste Tukey ($P \leq 0,05$). Observa-se que o aumento da porcentagem de biodiesel na mistura, tende a reduzir as emissões de CO no modo de alta rotação, com exceção da proporção B35. Para o modo de baixa rotação do motor, um padrão de comportamento não foi registrado, pois os resultados foram anômalos. A redução do monóxido de carbono na atmosfera é importante, uma vez que este gás é extremamente nocivo para a saúde humana e para o meio ambiente.

No trabalho desenvolvido por Buyukkaya (2010) foi avaliado o desempenho da emissão de CO e combustão de um motor a diesel usando óleo de colza puro e suas misturas B5, B20 e B70. Observou-se que as emissões diminuíram com o aumento da velocidade do motor. As emissões mínima e máxima deste gás provenientes da combustão das misturas para foram de 830 a 900 ppmv para o modo de rotação 1000 rpm e de 300 a 400 ppmv para 2100 rpm respectivamente.

Um estudo desenvolvido por Zhihao et al. (2011) utilizaram um motor diesel de injeção direta abastecido com misturas diesel/biodiesel de semente de pistacia chinensis. Os

resultados mostraram que as emissões de CO também diminuem com o aumento das proporções de biodiesel. As misturas utilizadas foram B0, B10, B20 e B30, e obtiveram concentrações de CO para o motor em baixa rotação, 1500 rpm, variando de 2000 a 2400 ppm e em alta rotação 2400 rpm com emissões variando de 800 a 1200 ppmv. Os resultados obtidos das emissões de CO mostraram consistência com os valores encontrados na literatura dessas emissões gasosas, mesmo quando realizados por diferentes motores, misturas diesel/biodiesel e variações rotacionais.

Para Qi et al. (2010) a combustão de misturas biodiesel em diesel proporcionam mínimas emissões de CO quando o motor está submetido a maior rotação. Mofijur et al. (2016) também concorda que a utilização de misturas diesel/biodiesel favorece a redução das emissões desse gás devido ao maior teor de oxigênio presente nos biocombustíveis.

4.4.3 Detecção dos óxidos de nitrogênio

A Tabela 4.5 mostra as concentrações de gás NO_x. Os resultados obtidos, foram expressos em valores médios com seus respectivos desvios padrões para as diferentes concentrações de diesel/biodiesel de sebo bovino. Neste experimento, a concentração de NO_x para as misturas B7 e B15 para o modo de baixa rotação (3500 rpm) apresentou valores variando de mínimo a máximo de 87,0 a 114,5 ppmv, e em alta rotação (7000 rpm) alcançou valores entre o mínimo e o máximo de 85,7 a 103,7 ppmv respectivamente, como determinado pelo teste Tukey ($P \leq 0,05$).

Tabela 4.5 - Concentração de NO_x para as diferentes misturas binárias (ppmv).

Misturas Binárias	Baixa Rotação (ppmv)	Alta Rotação (ppmv)
B7	87 ± 3 e	85,7 ± 2 c
B15	114,5 ± 0,7 a	103,7 ± 0,6 a
B20	102 ± 1 d	95 ± 2 b
B25	108,3 ± 0,6 b	102,5 ± 0,7 a
B35	105,5 ± 0,7 c	96,5 ± 0,7 b
B50	103,7 ± 1 cd	97,0 ± 0,0 b

Valores seguidos de letras diferentes em uma coluna específica indicam a diferença significativa estatística de acordo com o teste de Tukey a $P \leq 0,05$.

A Figura 4.6 mostra que para todas as misturas, as emissões de NO_x foram maiores

para o modo de baixa rotação, sendo o diesel (B7) a menor emissão deste gás. Além disso, observa-se que o aumento das concentrações de biodiesel em diesel, provoca um aumento das emissões de NO_x . Isto é consistente com a literatura e pode estar relacionado com o número de cetano presente no biodiesel, pois o maior teor de oxigênio e tempo de injeção, consequentemente proporciona melhor combustão em temperaturas mais elevadas (MOFIJUR et al., 2016).

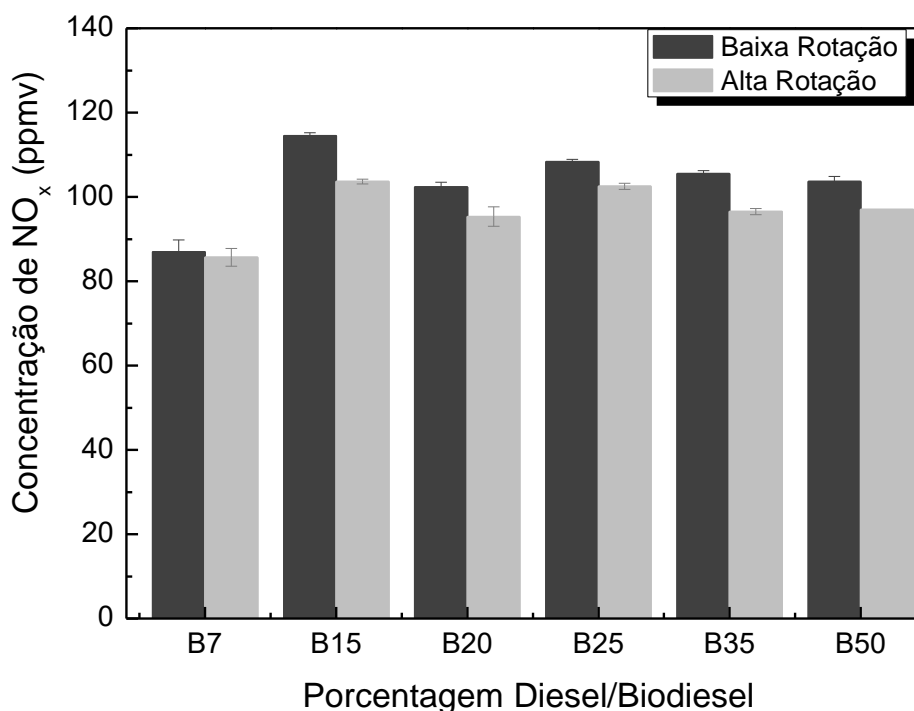


Figura 4.6 - Concentração de óxidos de nitrogênio para diferentes misturas binárias.

Um estudo sobre misturas usando biodiesel pistacia chinensis, mostra que as misturas B10 e B20 reduzem a emissão de NO_x , sendo que para B30 aumenta as emissões deste gás devido a maior presença de oxigênio na mistura, resultando assim numa temperatura mais elevada do motor (ZHIHAO et al., 2011). As emissões de NO_x não apresentam tendências definitivas porque os resultados dependem de diversos fatores.

A pesquisa desenvolvida por Hazar, (2009) relata que o biodiesel de canola possui maiores emissões do óxido nítrico do que o diesel, que pode ser influenciado pela temperatura de combustão, teor de oxigênio, tipo de motor, início da injeção, ignição e composição do combustível. O NO_x também é formado quando o nitrogênio do combustível reage com o oxigênio presente no ar durante a combustão (BALAKRISHNAN; PARTHASARATHY; GOLLAHALLI, 2016).

4.4.4 Detecção do óxido nítrico

A Tabela 4.6 mostra as concentrações de gás NO. Os resultados obtidos, estão expressos em valores médios com seus respectivos desvios padrões para as diferentes concentrações de diesel/biodiesel de sebo bovino.

Tabela 4.6 - Concentração de NO para as diferentes misturas binárias (ppmv).

Misturas Binárias	Baixa Rotação (ppmv)	Alta Rotação (ppmv)
B7	83 ± 3 e	82 ± 2 c
B15	109,5 ± 0,7 a	98,7 ± 0,6 a
B20	97 ± 1 d	91 ± 2 b
B25	103,3 ± 0,6 b	97,5 ± 0,7 a
B35	100,5 ± 0,7 c	91,7 ± 0,6 a
B50	99 ± 1 cd	92,0 ± 0,0 b

Valores seguidos de letras diferentes em uma coluna específica indicam a diferença significativa estatística de acordo com o teste de Tukey a $P \leq 0,05$.

A Figura 4.7 mostra as concentrações de NO emitidas pela combustão de misturas diesel/biodiesel de sebo bovino na proporção de B7, B15, B20, B25, B35 e B50. Para todas as misturas, as concentrações das emissões de NO foram menores no modo de alta rotação. A mistura B7 teve a menor emissão de NO tanto para alta quanto baixa rotação e a mistura B15 teve a maior emissão para ambos os modos de operação do motor. Para as misturas B20, B25, B35 e B50, não houve grandes variações das emissões de NO para baixa e alta rotação do motor.

Em geral, observa-se um aumento na emissão de NO quando a proporção de biodiesel na mistura é aumentada para baixa rotação. A principal fonte de nitrogênio para a formação de NO durante a combustão do diesel de petróleo é o nitrogênio atmosférico (molecular) (SUN; CATON; JACOBS, 2010). A Figura 4.7 mostra que para o diesel (B7) há menor emissão de NO, e com o aumento das concentrações de biodiesel no diesel, ocorre um aumento nas emissões de NO.

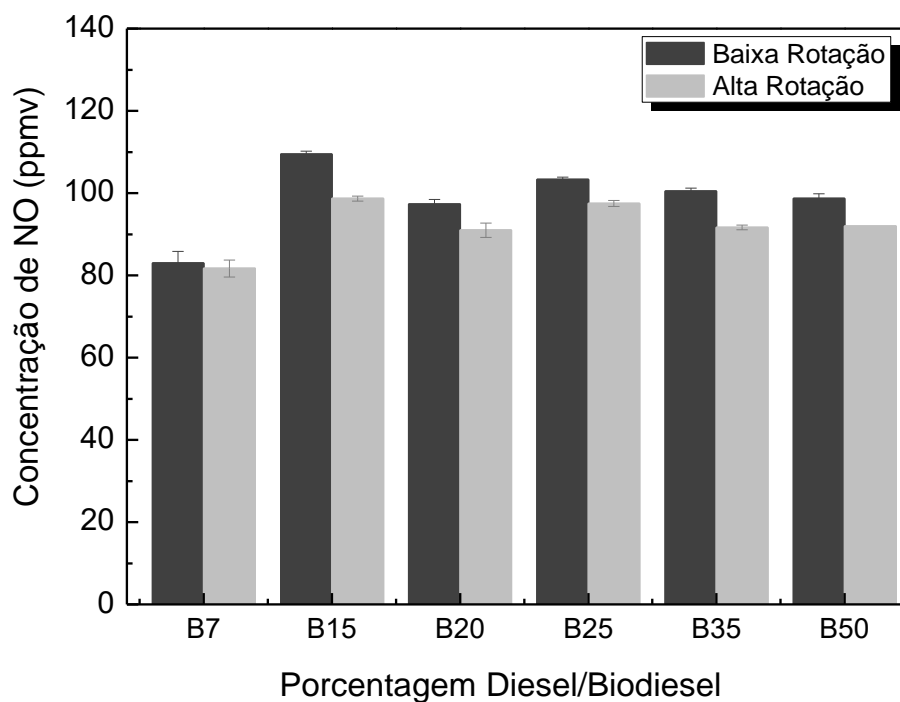


Figura 4.7 - Concentração de óxido nítrico para diferentes misturas binárias.

4.5 Discussão sobre análise de PCA

A análise de componentes principais (PCA) é um método que permite avaliar de forma multivariada os dados obtidos para redução de dimensão dos mesmos. Isto tem como finalidade reduzir um grande conjunto de variáveis em um conjunto menor de componentes que ainda contém o máximo das informações originais do conjunto de dados (MUKHERJEE; SINHA; CHATTOPADHYAY, 2018). Essas novas dimensões denominadas de componentes principais, são separadas por duas matrizes denominadas scores (amostras) e loadings (variáveis), que estão relacionadas com informações das medidas do experimento.

Utilizou-se o método de PCA na interpretação dos dados obtidos da combustão das misturas diesel/biodiesel de sebo bovino (B7, B15, B20, B25, B35 e B50) e emissões gasosas (N_2O , CO_2 , CO, NO_x e NO), visando melhor entendimento dos dados adquiridos. O software utilizado na análise de PCA foi o XLSTAT versão 2016, que usa o suplemento multibase do programa Excel 2013 para fazer a análise.

Essa análise estatística multivariável de PCA gera a primeira componente (PC1) que é traçada no sentido da maior variação no conjunto de dados e a segunda componente (PC2) traçada ortogonalmente à primeira, com o intuito de descrever a maior porcentagem da variação não explicada pela PC1.

A Figura 4.8 mostra os resultados da projeção das variáveis (emissões de gases) e misturas binárias no plano PC1×PC2. Observa-se que a PC1:55,49% e PC2:26,92%, obtendo uma contribuição total 82,41% de explicação de distribuição das componentes principais.

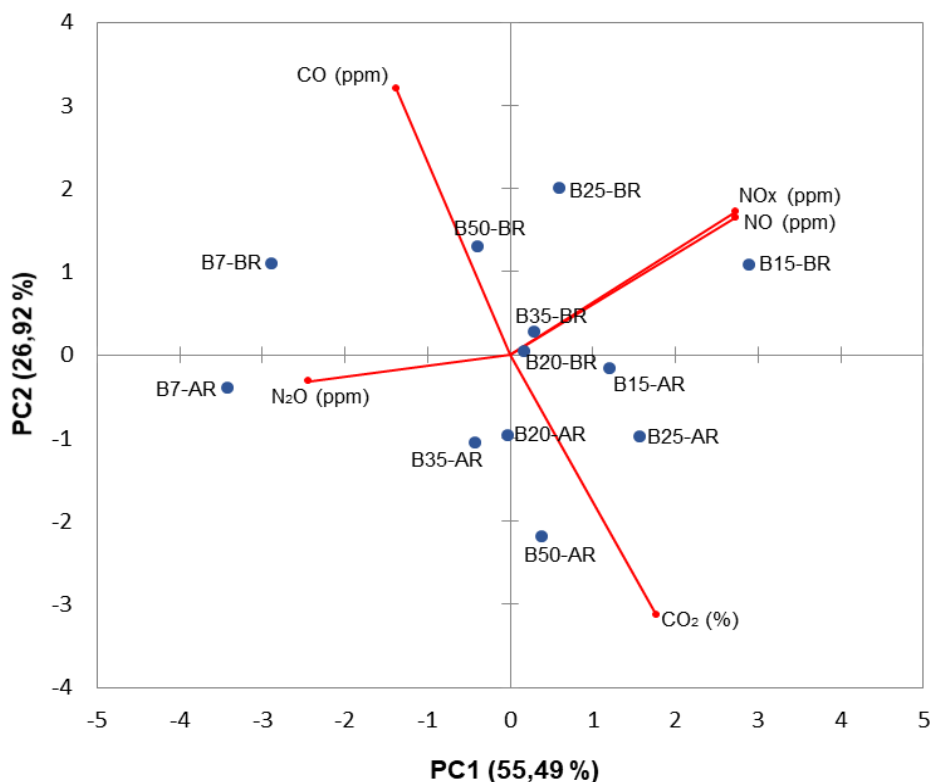


Figura 4.8 - Projeção das variáveis (emissões de gases) e misturas binárias no plano PC1×PC2.

O eixo da PC2 mostra que as variáveis CO e CO₂ influenciaram na separação das misturas binárias diesel/biodiesel de acordo com o modo de baixa rotação - BR (quadrantes superiores) e alta rotação - AR (quadrantes inferiores). Com isto, nota-se que nos quadrantes superiores as misturas B7-BR e B50-BR influenciaram nas emissões de CO, e B15, B25, B35 para o modo de baixa rotação estão correlacionadas, produzindo maiores emissões de NO_x e NO. Já nos quadrantes inferiores, observa-se que as misturas B7-AR e B35-AR contribuíram nas emissões de N₂O, e as misturas B15, B20, B25 e B50 para alta rotação influenciaram nas maiores emissões de CO₂.

4.6 Resultados da técnica de lente térmica modo descasado para misturas diesel/biodiesel

A Figura 4.9 apresenta as curvas características do sinal de lente térmica para o diesel e biodiesel, onde a lente formada se comporta de forma divergente por se tratar de um líquido e o sinal decai em função do tempo de formação da mesma.

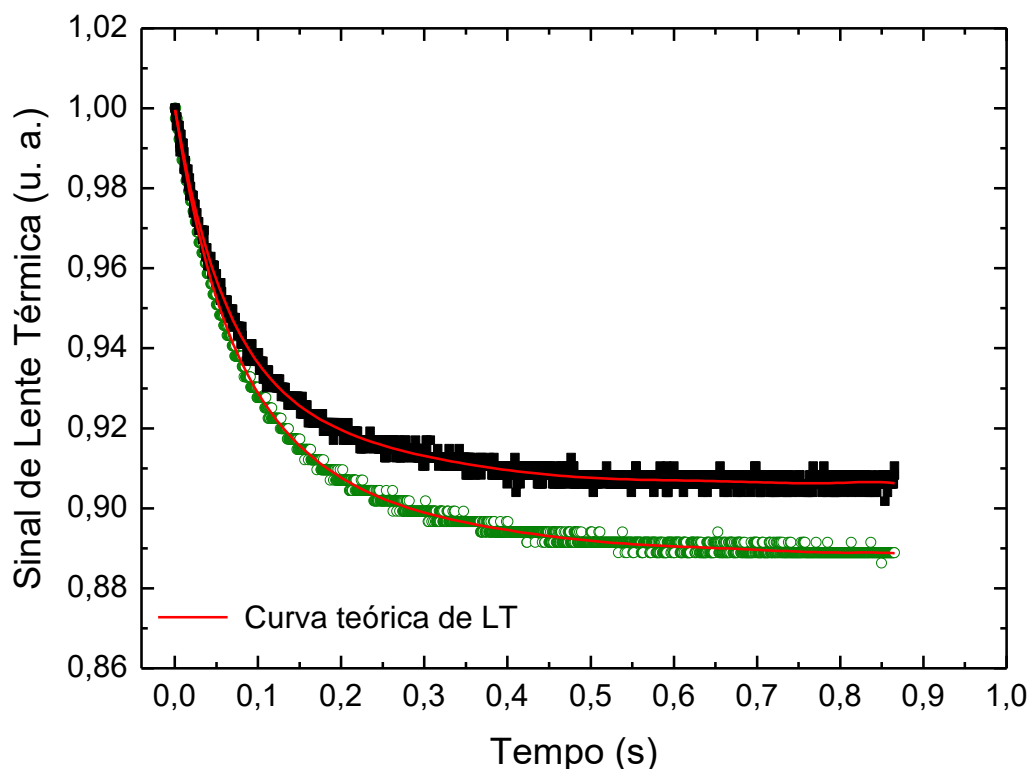


Figura 4.9 - Transiente de lente térmica para o biodiesel de sebo bovino e diesel S10. A linha sólida vermelha representa o ajuste da curva teórica dos dados experimentais para o biodiesel de sebo bovino ($P=1,6$ mW) (quadrados pretos) e diesel S10 ($P=3,8$ mW) (bolinhas verdes).

As medições experimentais do transiente de lente térmica, permitiu realizar um ajuste matemático da Equação 2.14, e obteve-se a difusividade térmica (D) através da variação de fase (θ) em função do tempo. Assim, para as amostras de biodiesel de sebo bovino obteve-se ($\theta = 0,10431 \pm 0,00007$ e $D = 1,07 \pm 0,04 \times 10^{-3}$ (cm^2/s)) e diesel ($\theta = 0,12467 \pm 0,00006$; $D = 0,85 \pm 0,02 \times 10^{-3}$ (cm^2/s)). A Figura 4.9 mostra que há uma diferença entre os dois sinais de lente térmica das amostras de diesel e biodiesel, e que os ajustes das curvas teóricas usando a Equação 2.14 está de acordo com os dados experimentais. Em um estudo realizado por Ventura et al. (2013) observaram que ao longo do tempo ($> 0,5$ s) há divergência entre os

dados experimentais e as curvas teóricas, onde essas são mais pronunciadas no regime de alta potência para diferentes misturas de biodiesel em diesel.

Para certificar que os valores obtidos da difusividade de determinada amostra estão corretos, foram realizadas medidas para diferentes valores de potência do laser de excitação, obtendo diversos valores difusividade. A Figura 4.10 apresenta o sinal de lente térmica (θ) em função da potência para as diferentes misturas binárias. Observa-se que para menores potências do laser de argônio é possível obter o sinal de lente térmica e encontrar a difusividade para o biodiesel de sebo. Entretanto, para o diesel é necessário uma potência maior do laser para ter o sinal de lente térmica. Observa-se um comportamento linear para cada amostra, sendo este efeito esperado pela Equação 2.13.

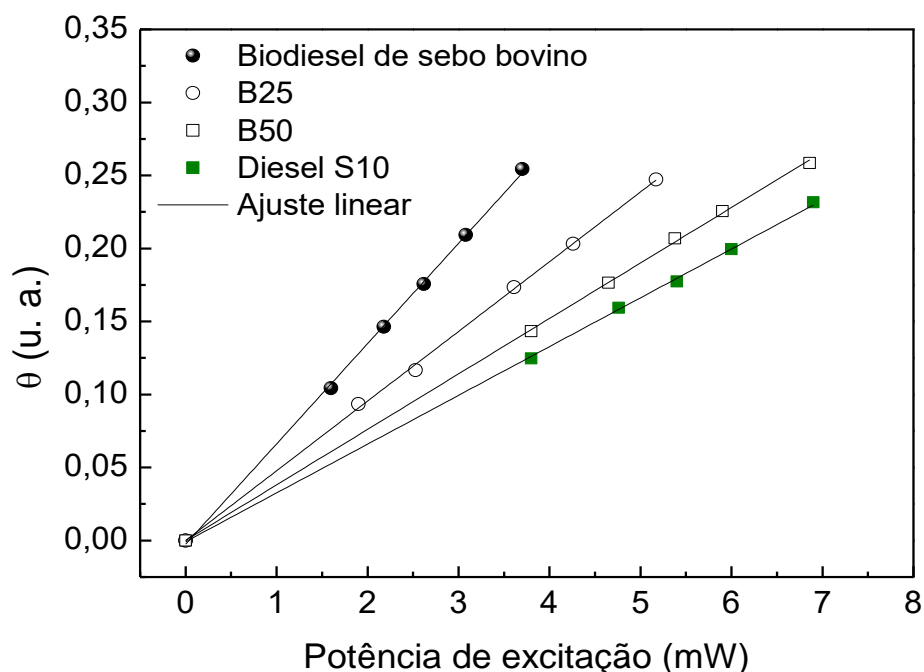


Figura 4.10 - Valores θ obtidos a partir do ajuste de diesel (B7), biodiesel (B100), e misturas de diesel/biodiesel (B25 e B50) para diferentes potências de excitação nas amostras.

A Tabela 4.7 mostra os resultados obtidos de difusividade térmica para as diferentes misturas, onde apresentaram valores variando entre $(1,03 \pm 0,03) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $(0,87 \pm 0,06) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. A amostra de diesel S10 (B7) obteve o menor valor de difusividade, da ordem de $(0,89 \pm 0,04) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ com relação ao biodiesel (B100) de $(1,03 \pm 0,03) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Observa-se que os valores de difusividade para as misturas binárias de diesel/biodiesel de sebo obtiveram variações mínimas com relação a B100.

Tabela 4.7 - Valores de difusividade térmica das misturas binárias.

Misturas biodiesel/diesel	Difusividade térmica x 10^{-3} (cm ² /s)
B7	0,89 ± 0,04
B15	0,93 ± 0,04
B20	0,86 ± 0,02
B25	0,92 ± 0,04
B35	0,87 ± 0,06
B50	0,91 ± 0,03
B100	1,03 ± 0,03

4.7 Resultados da técnica de lente térmica modo descasado otimizado para as amostras de nanopartículas de ouro (NPsAu)

4.7.1 Absorbância dos colóides de NPsAu

A Figura 4.11 mostra os espectros de absorvância característicos das nanopartículas de ouro para os diâmetros 10 nm, 50 nm e 100 nm, utilizando um espectrofotômetro convencional Evolution 201 UV-Vis Thermo Scientific, e cubeta de espessura de 1 cm. As medições foram realizadas à temperatura ambiente para o comprimento de onda visível, 370-730 nm. Observou-se que, as NPsAu de 10 nm e 50 nm de diâmetro apresentaram um pico com maiores intensidades de absorvância na região de 520 nm, enquanto as de 100 nm de diâmetro a absorção ficou na região de 555 nm (NANOCOMPOSIX, 2015). Este método permite a detecção seletiva das NPs com diferentes diâmetros e formas. Os picos identificados correspondem a interação plasmônica entre elétrons livres nas NPs, no qual leva a uma absorção ressonante da radiação nessa região do espectro (KIM; LEE, 2017).

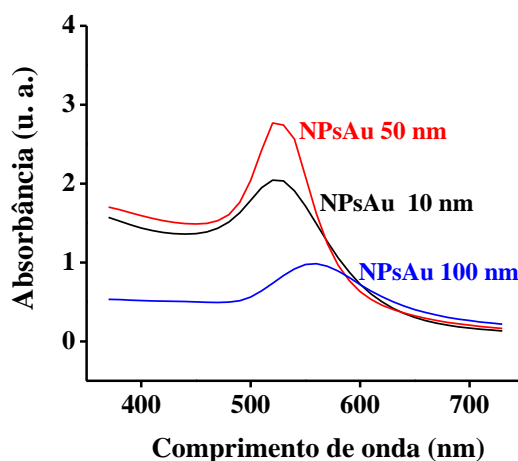


Figura 4.11- Absorbância espectral para diferentes diâmetros de nanopartículas de ouro.

Hlaing et al. (2016) observaram este mesmo efeito para nanopartículas de prata, sendo que o pico de maior absorvência tende a se deslocar em direção a comprimentos de onda maiores para nanopartículas com diâmetros maiores. Neste experimento NPsAu com 50 nm apresentaram maior absorção em relação NPsAu 10 nm.

A fim de comparar os resultados obtidos dos espectros de absorção da técnica convencional e de Lente Térmica das nanopartículas com diâmetro 10 nm e 50 nm, realizou-se a montagem experimental usando filtros de interferência para a região de comprimento de onda 370 a 730 nm. Isto possibilitou validar os resultados de absorvência convencional usando a técnica de lente térmica que fornece a contribuição apenas da radiação absorvida pelas NPs (Figura 4.12).

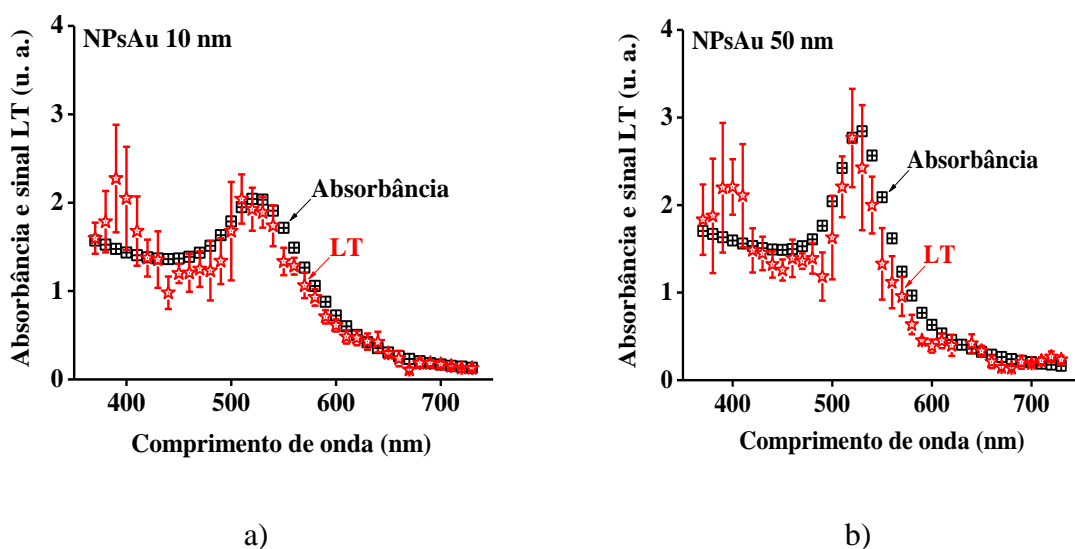


Figura 4.12 - Medidas da absorvência e sinal de lente térmica: a) NPsAu 10 nm; b) NPsAu 50 nm. As estrelas vermelhas representam dos dados experimentais obtidos pela técnica de lente térmica com os respectivos desvios padrões, e os quadrados pretos correspondem aos dados experimentais obtidos pela técnica convencional de absorvência.

Com base dos resultados apresentados na Figura 4.12, conclui-se que a técnica de Lente Térmica pôde ser utilizada para a obtenção dos espectros de absorção, uma vez que há correspondência dos dados obtidos do espectrofotômetro LT e a absorvência convencional. De acordo com Jiang et al. (2013) as nanopartículas com diâmetros menores devem ter maior eficiência de conversão fototérmica, pois absorvem mais e se dispersam menos radiação.

4.7.2 Experimento Z-scan das amostras de NPsAu

A Figura 4.13a apresenta os resultados obtidos para os experimentos de Z-scan para cada colóide de NPsAu usando o procedimento descrito por Hlaing et al. (2016). Nesta figura observa-se o sinal LT em função da posição da amostra (Z-scan) de NPsAu com diâmetros 10 nm, 50 nm e 100 nm contidas em uma cubeta de 1 cm. O comprimento de onda do feixe de excitação utilizado foi 532 nm laser e potência 10 mW. O gerador de sinal modula essa radiação em 1 Hz. A Figura 4.13b mostra os resultados de Z-scan obtidos para a amostra de 10 nm usando uma fonte de radiação de excitação laser diodo de 445 nm com potência de 36 mW.

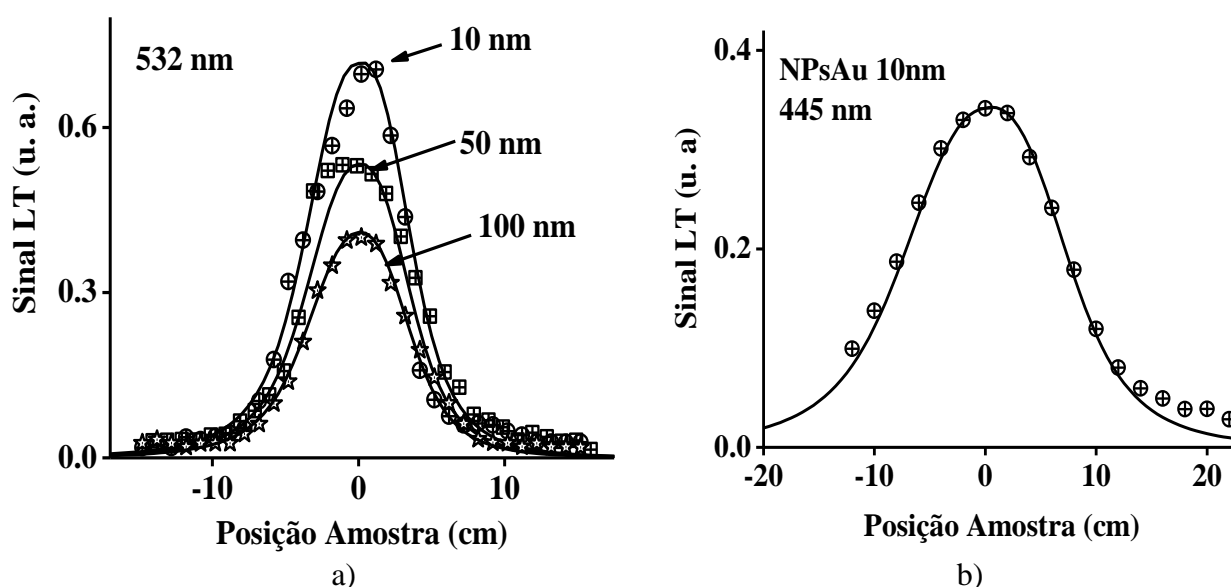


Figura 4.13 - a) Experimento de Z-scan das soluções originais de nanopartículas de 10 nm, 50 nm e 100 nm, medidas usando um laser de 532 nm, com potência de 10 mW. As linhas sólidas correspondem aos ajustes teóricos calculados usando as Equações 2.23 e 3.2 e os parâmetros $\lambda_p = 632$ nm, $\lambda_e = 532$ nm, $z_{op} = 1000$ cm, $z_{oe} = 0,16$ cm, $D = 1,4 \times 10^{-3}$ cm²s⁻¹, $\Phi_0 = -0,27$, $-0,20$ e $0,16$, $t = 0,5$ s e $z_p = z_e = 0$, $d = 50$ cm para as amostras de 10 nm, 50 nm e 100 nm, respectivamente; b) Experimento de Z-scan da amostra de 10 nm medida usando um laser de diodo de 445 nm, com potência de 36 mW. A linha sólida é um ajuste teórico calculado usando as Equações 6 a 9 e os parâmetros $\lambda_p = 632$ nm, $\lambda_e = 445$ nm, $z_{op} = 1000$ cm, $z_{oe} = 0,3$ cm, $D = 1,4 \times 10^{-3}$ cm²s⁻¹, $\Phi_0 = -0,185$, $t = 0,5$ s.

As linhas sólidas correspondem aos ajustes teóricos das curvas experimentais de Z-scan calculadas usando as Equações 2.23 e 3.2. Neste cálculo foram usados os parâmetros

descritos na legenda da Figura 4.13, sendo D o valor de difusividade da água. Este ajuste fornece os valores do deslocamento de fase induzido Φ_0 das nanopartículas. Considerando os valores para a água $\kappa = 6 \times 10^{-3} \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $dn/dt = 1,1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e comprimento da cubeta $L = 1 \text{ cm}$. Estimou-se os valores de absorção de 0,1, 0,076 e 0,059 cm^{-1} para amostras de NPsAu com diâmetros 10 nm, 50 nm e 100 nm, respectivamente. Esses valores estão de acordo com a absorção prevista pelo modelo Mie (MARCANO OLAIZOLA, 2018). A redução da absorção para NPs com diâmetros maiores é devida à presença de espalhamento (HLAING et al., 2016).

4.7.3 Detecção de NPsAu em soluções aquosas

A adição de concentrações mínimas de NPs em água pura se torna significativa durante o processo de absorção da radiação. No entanto, a parte correspondente as NPs pode ser obtida pela subtração da contribuição da água. A Figura 4.14a mostra o sinal máximo de LT em função do tempo para a água com a amostra NPsAu de 10 nm de diâmetro a uma concentração de $6,2 \times 10^{-3} \text{ mg/ml}$, usando um feixe de excitação em 445 nm a 20 mW. Para efeito de comparação, adicionamos a dependência modulada do feixe de excitação em 1 Hz no tempo. Apesar da baixa concentração, a amostra de NPsAu mostra um sinal mensurável. A Figura 4.14b mostra o sinal de NPsAu após a remoção da contribuição da água pela subtração de ambas as curvas da Figura 4.14a. A partir deste gráfico, estimou-se uma relação sinal-ruído de 20.

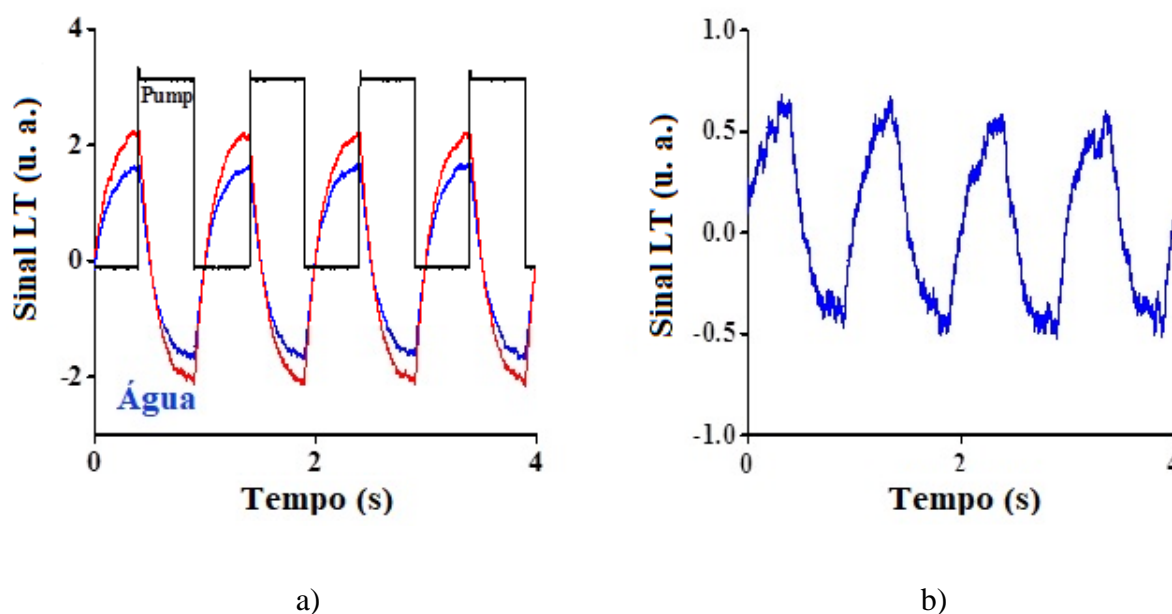


Figura 4.14 - a) Sinal LT versus tempo para 1 μl de colóide $6,2 \times 10^{-3} \text{ mg/ml}$ Au 10 nm; b) Sinal após subtração da contribuição de água.

Inicialmente, adicionou-se 1 μl da solução $2,6 \times 10^{-7}$ mg/ml na cubeta de 1 cm com 3 ml de água deionizada, e observou-se que ocorre um aumento do sinal de lente térmica, possibilitando usar menores concentrações dessas nanopartículas. Após este procedimento, foram realizadas medições de cinco repetições para estimar a média e desvio padrão a medida que adicionava-se 1 μl da solução.

A Figura 4.15 mostra o sinal de LT em função da concentração e na escala superior, observa-se o número de nanopartículas detectadas para a amostra de NPsAu com diâmetro de 10 nm. Utilizou-se uma fonte de radiação de 445 nm com potência de 220 mW e uma cubeta de quartzo de comprimento 1 cm. Estimou-se o volume definido pelo feixe de excitação dentro da amostra (v_0) usando a Equação 2.20 e o valor da faixa de Rayleigh de excitação, determinado pelo experimento de Z-scan mostrado na Figura 4.14b ($z_{oe} = 0,3$ cm).

A concentração mínima de $2,6 \times 10^{-7}$ mg/ml corresponde a detecção de cerca 1.000 NPsAu no volume v_0 . O número de partículas corresponde à estimativa da absorção de uma única absorção NP. Cabe destacar que os dados experimentais de LT foram subtraídos pelo sinal da água.

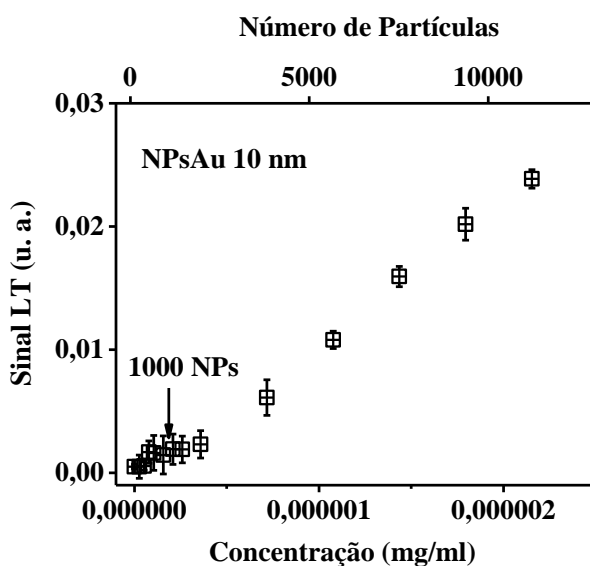


Figura 4.15 - Sinal de LT versus concentração e número de NPs para a amostra NPsAu com diâmetro de 10 nm usando fonte de radiação em 445 nm com potência de 220 mW e uma cubeta de comprimento 1 cm. O ponto zero representa o sinal LT para água pura.

A Figura 4.16a mostra o sinal de LT em função da concentração e número de partículas (escala superior) para a amostra de NPsAu com diâmetro de 50 nm. Usou-se uma fonte de radiação de 445 nm com potência de 240 mW e uma cubeta de quartzo de comprimento 0,1 cm. Para obtenção dos dados, adicionou-se 1 μl de uma solução diluída da

concentração de $1,95 \times 10^{-4}$ mg/ml em 0,24 ml de água. Isto permitiu a detecção de uma única NP de ouro. Além disso, o experimento mostrou dois comportamentos distintos na curva. Inicialmente, ao adicionar 1 μ l da solução de nanopartículas à água, observa-se um nítido aumento não-linear da concentração com o sinal de LT, que é possivelmente causado pelo aumento da concentração de NPs no interior da cubeta, ocorrendo assim a saturação de densidade no meio aquoso. Nestas medidas, realizou-se uma subtração do sinal obtido com a adição da solução de nanopartículas pela contribuição do sinal da água. Observa-se que logo acima de $4,0 \times 10^{-6}$ mg/ml, ocorre a linearidade do sinal, uma vez que a “lente térmica” formada é proporcional à concentração de NPs na amostra e às propriedades termo-ópticas do meio envolvido.

A Figura 4.16b ilustra os resultados para a amostra de NPs Au com diâmetro de 100 nanômetros. Utilizou-se uma fonte de radiação de 445 nm com potência de 280 mW, cubeta de 1 cm, e uma amostra com concentração inicial de $1,95 \times 10^{-4}$ mg/ml. O sinal LT aumenta à medida que adiciona mais gotas de 1 μ l da solução. O comportamento não-linear apresenta menor quantidade de pontos experimentais em relação as NPs de 50 nm. Isso provavelmente acontece devido as proporções de tamanho da nanopartícula, que pode absorver melhor ou dispersar a radiação. Os resultados confirmam novamente a detecção de uma única NP de ouro.

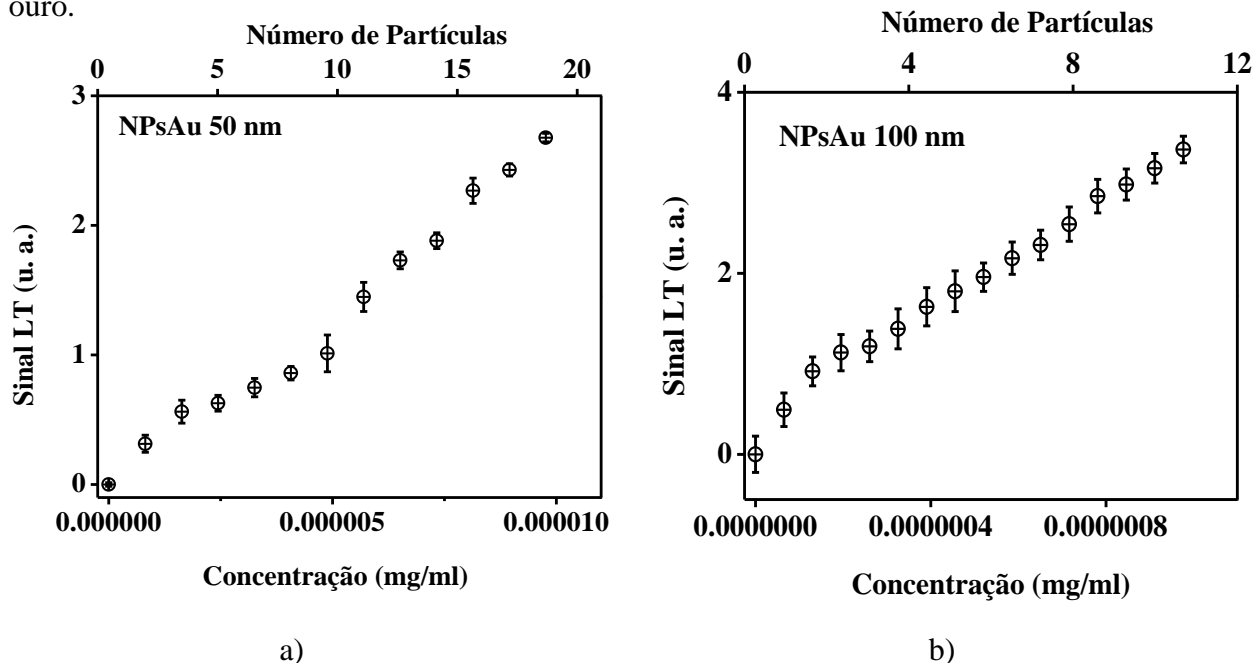


Figura 4.16 - a) Sinal de LT versus concentração e número de partículas para solução de NPs de 50 nm usando uma cubeta de 1 cm. O ponto zero representa o sinal LT para água pura; b) Sinal de LT versus concentração e número de NPs para soluções de NPs de 100 nm usando uma cubeta de comprimento 1 cm.

Segundo Shahriari et al. (2016) o aumento da concentração e tamanho de nanopartículas de ouro apresentam um aumento não-linear da difusividade térmica, devido aos fenômenos de espalhamento de fônons entre as interfaces partícula-líquido. Além disso, quando a concentração de partículas é aumentada, a intensidade de absorção óptica também torna-se maior, assim como a difusividade térmica do meio aquoso.

A Tabela 4.8 mostra os parâmetros obtidos para os diferentes experimentos de LT das soluções de nanopartículas de ouro usando feixe de excitação com comprimento de onda 445 nm. Essa tabela fornece os diâmetros das NPs_{Au}, a concentração inicial em cada experimento, comprimentos das cubetas usadas, volume total de água desionizada inserido, massa de NPs contidos em 1 µl da concentração original, volume do feixe de excitação na amostra v_0 , massa de NPs presente no volume v_0 e o número de NPs detectadas usando a Equação 3.3. A sensibilidade da técnica de lente térmica modo descasado otimizado mostra uma dependência distinta de NPs detectadas de acordo com o volume do feixe de excitação, que atravessa a amostra. As nanopartículas com diâmetro de 10 nm apresentaram maior número de NP detectadas, devido ao seu menor diâmetro. Para nanopartículas com diâmetro de 50 nm e 100 nm, observou-se a detecção de uma única nanopartícula de ouro.

Tabela 4.8 - Parâmetros das soluções de nanopartículas de ouro para diferentes diâmetros (parâmetros ópticos para 445 nm).

NPs Au (nm)	Concentração (mg/ml)	Espessuras da célula (cm)	Volume de água (ml)	Massa de NPs (mg) em 1 µl	Concentração de NPs em água (mg/ml)	Volume do feixe de excitação na amostra (cm ³)	Massa de NPs no volume do feixe de excitação na amostra (mg)	Número de NPs detectadas
10	$0,39 \times 10^{-3}$	1	15	$0,39 \times 10^{-6}$	$2,60 \times 10^{-8}$	$7,046 \times 10^{-5}$	$1,83 \times 10^{-12}$	136
10	$0,78 \times 10^{-3}$	5	10	$0,78 \times 10^{-6}$	$7,80 \times 10^{-8}$	$3,523 \times 10^{-4}$	$3,01 \times 10^{-12}$	200
50	$1,95 \times 10^{-4}$	0,1	0,24	$1,95 \times 10^{-7}$	$1,30 \times 10^{-8}$	$7,046 \times 10^{-5}$	$0,92 \times 10^{-12}$	1
50	$9,76 \times 10^{-5}$	1	3	$9,76 \times 10^{-8}$	$3,25 \times 10^{-8}$	$7,046 \times 10^{-5}$	$2,29 \times 10^{-12}$	2
50	$0,39 \times 10^{-3}$	0,1	0,24	$0,39 \times 10^{-6}$	$1,62 \times 10^{-6}$	$1,172 \times 10^{-6}$	$1,90 \times 10^{-12}$	1
100	$0,78 \times 10^{-3}$	1	3	$0,78 \times 10^{-6}$	$2,60 \times 10^{-7}$	$7,046 \times 10^{-5}$	$1,83 \times 10^{-11}$	2
100	$1,95 \times 10^{-4}$	1	3	$1,95 \times 10^{-7}$	$6,50 \times 10^{-8}$	$7,046 \times 10^{-5}$	$4,58 \times 10^{-12}$	1
100	$9,76 \times 10^{-5}$	1	3	$9,76 \times 10^{-8}$	$3,25 \times 10^{-8}$	$7,046 \times 10^{-5}$	$2,29 \times 10^{-12}$	1

5 Conclusão

A análise cromatográfica permitiu obter a conversão aproximada do teor total de ésteres presente no biodiesel de sebo bovino que foi de 97,3% e está dentro das especificações da Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis, que permite o teor de éster mínimo em de 96,5% (método EN 14103). A qualidade das misturas diesel/biodiesel foi confirmada pela densidade ($0,850 - 0,900 \text{ g/cm}^3$) e viscosidade cinemática ($3,0 - 6,0 \text{ mm}^2/\text{s}$) devido estes parâmetros influenciarem significativamente no processo de atomização (estágio inicial da combustão no motor diesel).

O uso da espectroscopia fotoacústica acoplada ao laser de cascata quântica mostrou ser seletiva e sensível, possibilitando identificar e quantificar na faixa de ppmv o gás estufa N_2O . A mistura B15 apresentou a menor emissão com valor de 5,3 ppmv, no modo em baixa rotação. Enquanto a mistura B7 teve a maior emissão deste gás no valor de 7,4 ppmv, para alta rotação. O limite de detecção deste gás alcançado pela montagem experimental usada neste estudo foi de 750 ppbv.

O sensor eletroquímico possibilitou obter as concentrações de CO_2 que variou entre os valores mínimo e máximo de 2,1 a 2,4% e 2,2 a 2,5% e para o CO de 866,7 a 1333,3 ppmv, e 666,7 a 1000,0 ppm em modo de baixa e alta rotação do motor respectivamente. As concentrações de NO_x das amostras no modo de baixa rotação obteve uma variação de 87,0 a 114,5 ppmv e para alta rotação foram de 85,7 a 103,7 ppmv, respectivamente. As emissões de NO das amostras no modo de baixa rotação obteve uma variação de 83,0 a 109,5 ppm e para alta rotação foram de 81,7 a 98,7 ppm, respectivamente. Os resultados de difusividade térmica para as diferentes misturas, apresentaram valores variando entre $(1,03 \pm 0,03) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $(0,87 \pm 0,06) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Os experimentos realizados usando a técnica de lente térmica modo descasado otimizado para as NPsAu com diâmetro de 50 nm apresentou maior intensidade da absorção com relação as nanopartículas de 10 nm. Isto também ocorreu ao utilizar a técnica de absorvância convencional. Com esta técnica LT detectou 136 nanopartículas com diâmetro de 10 nm utilizando a concentração $0,39 \times 10^{-3} \text{ mg/ml}$, e 1 NPsAu com diâmetros de 50 nm e 100 nm usando a concentração de $1,95 \times 10^{-4} \text{ mg/ml}$. Os resultados mostraram elevada sensibilidade do método de espectroscopia de lente térmica modo descasado otimizado usando o laser de excitação focalizado e laser de prova colimado na amostra para detecção de uma única nanopartícula de ouro em suspensão aquosa. Nos experimentos usando o laser 532 nm, a absorção de radiação pela água é maior. Calibrou-se o espectrômetro realizando

experimentos de Z-scan, que determinam a magnitude da absorção e os parâmetros de Rayleigh dos feixes. As medidas de Z-scan apresentaram amplitude proporcional ao deslocamento de fase não-linear LT. A combinação dos experimentos de absorbância convencional e LT fornece uma nova ferramenta para caracterização de materiais que exibem um complexo comportamento na interação com a radiação.

Cabe destacar que a Conferência Climática (COP 21) estabeleceu como meta a redução das emissões GEE em 37% até 2025. Assim torna-se imperativo que o Brasil desenvolva Programas de uso de combustíveis renováveis de forma a buscar uma matriz energética mais sustentável. Portanto, estudos com este desenvolvido nesta Tese tornam-se de extrema relevância para o desenvolvimento do País.

Além disso, a técnica de lente térmica modo descasado otimizado demonstrou forte sensibilidade para a detecção de nanopartículas com diferentes diâmetros. Diante disso, a aplicação de técnicas fototérmicas no estudo de diferentes amostras de interesse tecnológico, torna-se promissora para compreender os diversos fenômenos envolvidos e as possíveis influências na área científica, tecnológica, social e ambiental.

Perspectivas

- Um ponto importante a ser analisado é a influência da temperatura do motor de combustão e do sistema de exaustão na emissão de N₂O, pois esta questão tem sido discutida na literatura, assim apresentamos como perspectiva futura, a realização de experimentos de misturas diesel/biodiesel afim de medir a temperatura de combustão do motor e do sistema de exaustão para observar se este parâmetro influencia nas emissões de N₂O;
- Como proposta para estudo futuro, sugere-se a detecção das emissões de gases poluentes (N₂O, CO₂, CO, CH₄, NO_x e NO) e a identificação das espécies químicas constituintes do material particulado proveniente da combustão de vários combustíveis automotivos, usando as técnicas de Espectroscopia Fotoacústica, sensores eletroquímicos e espectroscopia de fluorescência de raios X.
- Após a experiência adquirida na Delaware State University, pretende-se como perspectiva a realização da montagem da técnica de lente térmica modo descasado otimizado de alta sensibilidade no Laboratório de Ciências Físicas (LCFIS) para caracterização térmica de misturas binárias com diferentes tipos de biodieseis e outras amostras de interesse ambiental e tecnológico.

6 Trabalhos Científicos desenvolvidos durante o Doutorado

Artigos Publicados

Marcenilda A. Lima, Fernanda G. Linhares, Geórgia A. Mothé, Maria Priscila P. Castro & Marcelo S. Sthel. Study of Gaseous Emissions Derived from the Combustion of Diesel/Beef Tallow Biodiesel Blends. **Sustainability in Environment**, v. 2, n. 2, p. 210-222, 2017.

F. G. Linhares, M. A. Lima, G. A. Mothé, M. P. P. de Castro, M. G. da Silva, M. S. Sthel. Analysis of N₂O emissions from combustion of the diesel/ beef tallow biodiesel/ sugar cane diesel and diesel/beef tallow biodiesel blends. **Biomass Conversion and Biorefinery**. Aceito em: 11 de Janeiro de 2019. Publicação on line. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00372-x>.

Lima, M. A., Olaizola, A. M., Gamboa, G. L., Castro, M. P. P., Sthel, M. S. Photothermal detection of a single gold nanoparticle in water suspension. **Journal of Nanoparticle Research** (Submetido em 01 de Fevereiro 2019 e aceito para publicação em 17 de Maio de 2019).

Artigos submetidos

Environmental Development - “Renewable energy in reducing greenhouse gas emissions: reaching the goals of the Paris agreement in Brazil”. Autores: L. F. R. Mendes, M. A. Lima, G. A. Mothé, F. G. Linhares, M. P. P de Castro, M. G. da Silva, M. S. Sthel. (Submetido em 29 de Novembro de 2018).

Revista Brasileira de Energia Renováveis - “Emissões gasosas da combustão dos biocombustíveis: blendas diesel /biodiesel sebo bovino /diesel de cana”. Autores: Fernanda G. Linhares, Marcenilda A. Lima, Geórgia A. Mothé, Maria Priscila P. Castro, Marcelo S. Sthel. (Submetido em 13 de Agosto de 2018).

Energy Strategy Reviews - “Emissions pollutant gas and particulate material on the ethanol production in the Brazil: social and environmental impacts”. Autores: G. A. Mothé, M. A. Lima, M. S. Sthel, M. P. P. de Castro, I. Esquef, M. G. da Silva. (Submetido em 18 de Novembro 2018).

Artigo completo publicado em anais do evento: XXIENMC (Encontro Nacional de Modelagem Computacional) e IXECTM (Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais) – “Estudo comparativo das técnicas de lente térmica modo otimizado e espectroscopia de absorção convencional para aplicações em colóides de nanopartículas de ouro”. Autores: Marcenilda Amorim Lima, Aristides Marcano Olaizola, Maria Priscila Pessanha de Castro, Marcelo Silva Sthel (08 a 11 de Outubro de 2018, Búzios - RJ). Disponível em: <http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/enmc-ectm/issue/view/229>

Referências Bibliográficas

- ABADEER, N. S.; MURPHY, C. J. Recent Progress in Cancer Thermal Therapy Using Gold Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 9, p. 4691–4716, 2016.
- AKHMANOV, S. A et al. Thermal Self-Actions of Laser Beams. **Journal of Quantum Electronics**, v. 4, n. 10, p. 568–575, 1968.
- ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 24 jul. 2018.
- ARAÚJO, B. et al. Synthesis and Characterization of Beef Tallow Biodiesel. n. 7, p. 4476–4480, 2010.
- AROCKIASAMY, P.; ANAND, R. B. Performance, Combustion and Emission Characteristics of a D . I . Diesel Engine Fuelled with Nanoparticle Blended Jatropha Biodiesel. **Periodica Polytechnica Mechanical Engineering**, v. 59, n. 2, p. 88–93, 2015.
- ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. **Atmosph. Environ**, v. 34, p. 2063–2101, 2000.
- AZAD, A. K. et al. Prospect of biofuels as an alternative transport fuel in Australia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 331–351, 2015.
- BAESSO, M. L.; SHEN, J.; SNOOK, R. D. Mode-Mismatched Thermal Lens Determination of Temperature-Coefficient of Optical-Path Length in Soda Lime Glass at Different Wavelengths. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 8, p. 3732–3737, 1994.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. [s.l.] Bookman, 2011.
- BALAKRISHNAN, A.; PARTHASARATHY, R. N.; GOLLAHALLI, S. R. A Review on the effects of Biodiesel Blends on Compression Ignition Engine NOx Emissions. **Journal of Energy and Environmental Sustainability**, v. 1, n. 1, p. 67–76, 2016.
- BARBIERI, S. et al. Gas detection with quantum cascade lasers: An adapted photoacoustic sensor based on Helmholtz resonance. **Review of Scientific Instruments**, v. 73, n. 6, p. 2458–2461, 2002.
- BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6–7, p. 1628–1634, ago. 2009.
- BERTHOUD, T.; DELORME, N.; MAUCHIEN, P. Beam Geometry Optimization in Dual-Beam Thermal Lensing Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 7, p. 1216–1219, 1985.
- BIALKOWSKI, S. E.; MANDELIS, A. Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical

Analysis. **Physics Today**, v. 49, n. 10, p. 76–76, 1996.

BORSARI, V.; DE ASSUNÇÃO, J. V. Nitrous oxide emissions from gasohol, ethanol and CNG light duty vehicles. **Climatic Change**, v. 111, n. 3, p. 519–531, 2012.

BORN, M.; WOLF, E.. Principles of optics, Chapter 1. 1999.

BRÜHL, C.; CRUTZEN, P. J. Reductions in the anthropogenic emissions of CO and their effect on CH₄. v. 1, p. 249–254, 1999.

BRUSNICHKIN, A. V. et al. Photothermal lens detection of gold nanoparticles: theory and experiments. **Applied Spectroscopy**, v. 61, n. 11, p. 1191–1201, 2007.

BUTLER, J. H.; MONTZKA, S. A. **The Noaa Annual Greenhouse Gas Index. Earth system research laboratory: global monitoring division**. Disponível em: <<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/aggi/aggi.html>>. Acesso em: 6 nov. 2018.

BUYUKKAYA, E. Effects of biodiesel on a di diesel engine performance, emission and combustion characteristics. **Fuel**, v. 89, n. 10, p. 3099–3105, 2010.

CARLOS, B.; SRA, A. K.; GAO, J. Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine. **Nanoscale magnetic materials and applications**, p. 591–626, 2009.

CARTER, C. A; HARRIS, J. M. Comparison of models describing the thermal lens effect. **Applied optics**, v. 23, n. 3, p. 476–481, 1984.

CHATTOPADHYAY, S.; SEN, R. Fuel properties, engine performance and environmental benefits of biodiesel produced by a green process. **Applied Energy**, v. 105, p. 319–326, maio 2013.

CORRÊA, S.; ARBILLA, G. Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 4, p. 769–775, 2008.

COUTO, F. M. et al. Quantum cascade laser photoacoustic detection of nitrous oxide released from soils for biofuel production. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, v. 117, n. 3, p. 897–903, 2014.

CRESPO, A. M. R. **Detecção de gases poluentes e avaliação das propriedades térmicas e reológicas das misturas binárias (diesel e biodiesel)**. [s.l.] Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2013.

CRUT, A. et al. Optical absorption and scattering spectroscopies of single nano-objects. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 11, p. 3921–3956, 2014.

CUNHA, M. et al. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 4, p. 570–575, 2009.

CURL, R. F. et al. Quantum cascade lasers in chemical physics. **Chemical Physics Letters**, v. 487, n. 1–3, p. 1–18, fev. 2010.

DATTA, A.; MANDAL, B. K. A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 799–821, 2016.

DEMIRBAS, A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. **Applied Energy**, v. 86, p. S108–S117, 2009.

DYKMAN, L.; KHLEBTSOV, N. Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 6, p. 2256–2282, 2012.

EASTMAN, J. A. et al. Thermal Transport in Nanofluids. **Annual Review of Materials Research**, v. 34, n. 1, p. 219–246, 2004.

EKENER-PETERSEN, E.; HÖGLUND, J.; FINNVEDEN, G. Screening potential social impacts of fossil fuels and biofuels for vehicles. **Energy Policy**, v. 73, p. 416–426, 2014.

EL-SEESY, A. I.; ATTIA, A. M. A.; EL-BATSH, H. M. The effect of Aluminum oxide nanoparticles addition with Jojoba methyl ester-diesel fuel blend on a diesel engine performance, combustion and emission characteristics. **Fuel**, v. 224, p. 147–166, 2018.

ELIAZ, N.; GILEADI, E. Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques, and Applications. **Wiley-Vch**, n. 2, 2018.

EXAME. **EXAME**. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/economia/economia-brasileira-encolhe-334-em-maio-apos-greve-dos-caminhoneiros/>>. Acesso em: 16 jul. 2018.

FERREIRA, D. F. Sisvar: A Guide for Its Bootstrap Procedures in Multiple Comparisons Sisvar: um guia dos seus procedimentos de comparações múltiplas Bootstrap. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 38, n. 2000, p. 109–112, 2014.

FETRANSPOR. Biodiesel B20 - O Rio de Janeiro anda na frente. **Rio de Janeiro**, p. 104, 2011.

FRANKO, M.; TRAN, C. Thermal Lens Spectroscopy. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, p. 1–32, 2010.

FRIEDRICH, S. A worldwide review of the commercial production of Biodiesel: a technological, economic and ecological investigation based on case studies. **Department of Technology and Sustainable Product Management (ITNP)**, 2004.

GARDINER, T. et al. A lightweight near-infrared spectrometer for the detection of trace atmospheric species A lightweight near-infrared spectrometer for the detection of trace. **Review of Scientific Instruments**, v. 81, n. 8, p. 083102, 2010.

GOLDEMBERG, J. Biotechnology for Biofuels The Brazilian biofuels industry. **Biotechnology for Biofuels**, v. 7, p. 1–7, 2008.

GONG, W. et al. Method for wavelength stabilization of pulsed difference frequency laser at

1572 nm for CO₂ detection lidar. **Optics Express**, v. 23, n. 5, p. 6151–6170, 2015.

GORDON, J. P. et al. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. **Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 1, p. 3–8, 1965.

GRAHAM, L. A.; BELISLE, S. L.; RIEGER, P. Nitrous oxide emissions from light duty vehicles. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 12, p. 2031–2044, 2009.

GUMUS, M.; SAYIN, C.; CANAKCI, M. The impact of fuel injection pressure on the exhaust emissions of a direct injection diesel engine fueled with biodiesel – diesel fuel blends. **Fuel**, v. 95, p. 486–494, 2012.

HANSEN, J. et al. Target Atmospheric CO₂: Where Should Humanity Aim? Pleistocene Epoch. **Open Atmos. Sci. J.**, v. 2, p. 217–231, 2008.

HANSEN, J.; SATO, M.; RUEDY, R. Perception of climate change. **Proc Natl Acad Sci U S A**, v. 109, n. 37, p. E2415-23, 2012.

HARREN, F. J. M.; MANDON, J.; CRISTESCU, S. M. Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, v. 3, p. 2203–2226, 2012.

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. 8. ed. [s.l: s.n.].

HASAN, M. M.; RAHMAN, M. M. Performance and emission characteristics of biodiesel–diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 938–948, 2017.

HASEEB, A. S. M. A. et al. Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 922–931, mar. 2011.

HAZAR, H. Effects of biodiesel on a low heat loss diesel engine. **Renewable Energy**, v. 34, n. 6, p. 1533–1537, 2009.

HERRERA, A. P. et al. Evaluación de la estabilidad coloidal, viscosidad cinemática y punto de inflamación de mezclas b10 diesel/biodiesel usando aditivos nano-estructurados basados en al 2 o 3 y ácido oleico. **Journal Ciencia, Tecnología Y Futuro**, v. 6, n. 5, p. 71–82, 2017.

HLAING, M. et al. Absorption and scattering cross-section extinction values of silver nanoparticles. **Optical Materials**, v. 58, p. 439–444, 2016.

HLEB, E. Y.; LAPOTKO, D. O. Photothermal properties of gold nanoparticles under exposure to high optical energies. **Nanotechnology**, v. 19, n. 35, p. 355702, 2008.

HOEKMAN, S. K.; ROBBINS, C. **Review of the effects of biodiesel on NOx emissions** **Fuel Processing Technology**, abr. 2012.

HU, C.; WHINNERY, J. R. New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods. **Applied optics**, v. 12, n. 1, p. 72–79, 1973.

HUAI, T. et al. Estimates of the emission rates of nitrous oxide from light-duty vehicles using

different chassis dynamometer test cycles. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 38, p. 6621–6629, 2004.

HUANG, X. et al. Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy. **Nanomedicine (London, England)**, v. 2, n. 5, p. 681–693, 2007.

HUANG, X.; EL-SAYED, M. A. Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. **Journal of Advanced Research**, v. 1, n. 1, p. 13–28, 2010.

HWANG, S. et al. Gold nanoparticle-mediated photothermal therapy: current status and future perspective. **Nanomedicine**, v. 9, n. 13, p. 2003–2022, 2014.

ILERI, E.; KOÇAR, G. Experimental Investigation of the Effect of Fuel Injection Advance on Engine Performance and Exhaust Emission Parameters Using Canola Oil Methyl Ester in a Turbocharged Direct-Injection Diesel Engine. **Energy Fuels**, v. 23, n. 10, p. 5191–5198, 2009.

INDC. **Intended Nationally Determined Contribution Towards Achieving the Objective of the United Nations Framework Convention on Climate Change**. Disponível em: <http://www.itamaraty.gov.br/images/ed_desenvsust/BRAZIL-iNDC-english.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2017.

IPCC. **Climate Change 2013: The Physical Science Basics**, In Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. **Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press.**, p. 1535, 2013.

IPCC, 2007. **Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: [s.n.].

JIANG, K.; SMITH, D. A.; PINCHUK, A. Size-dependent photothermal conversion efficiencies of plasmonically heated gold nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 51, p. 27073–27080, 2013.

KARAVALAKIS, G. et al. Impacts of ethanol fuel level on emissions of regulated and unregulated pollutants from a fleet of gasoline light-duty vehicles. **Fuel**, v. 93, p. 549–558, 2012.

KHLEBTSOV, B. et al. Optical amplification of photothermal therapy with gold nanoparticles and nanoclusters. **Nanotechnology**, v. 17, n. 20, p. 5167–5179, 2006.

KIM, H. S.; LEE, D. Y. Photothermal therapy with gold nanoparticles as an anticancer

medication. **Journal of Pharmaceutical Investigation**, v. 47, n. 1, p. 19–26, 2017.

KIM, K.; JAHAN, S. A.; KABIR, E. A review of breath analysis for diagnosis of human health. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 33, p. 1–8, 2012.

KNOTHE, G. **History of Vegetable Oil-Based Diesel Fuels**. Second Edi ed. [s.l.] AOCS Press, 2010.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017.

KNOTHE, G.; SHARP, C. A.; RYAN, T. W. Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 1, p. 403–408, 2006.

KUMAR, A.; SUBRAMANIAN, K. A. Control of greenhouse gas emissions (CO₂ , CH₄ and N₂O) of a biodiesel (B100) fueled automotive diesel engine using increased compression ratio. **Applied Thermal Engineering**, v. 127, p. 95–105, 2017.

KUTI, O. et al. Characterization of spray and combustion processes of biodiesel fuel injected by diesel engine common rail system. **Fuel**, v. 104, p. 838–846, 2013.

LI, T. et al. Sensors and Actuators B : Chemical Gas sensors based on membrane diffusion for environmental monitoring. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 243, p. 566–578, 2017.

LIMA, G. R. et al. Sensitive harmonic detection of ammonia trace using a compact photoacoustic resonator at double-pass configuration and a wavelength-modulated distributed feedback diode laser. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, v. 117, n. 1, p. 333–341, 2014.

LIMA, M. A. et al. Study of Gaseous Emissions Derived from the Combustion of Diesel / Beef Tallow Biodiesel Blends. **Sustainability in Environment**, v. 2, n. 2, p. 210–222, 2017.

LIMA, S. M. et al. Evaluation of the thermal diffusivity of vegetable oils during frying by Thermal Lens Spectrometry. **The European Physical Journal Special Topics**. v. 153, n. 1, p. 531-534, 2008.

LIN, M. et al. Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 6, p. 1551–1561, 2012.

LINHARES, F. G. **Estudo da emissão de gases provenientes da combustão de blendas de diesel de cana, biodiesel e diesel de petróleo**. [s.l.] Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2015.

LIU, X. et al. A Survey on Gas Sensing Technology. **Sensors**, v. 12, n. 7, p. 9635–9665, 2012.

MACEICZYK, R. et al. A Photothermal Spectrometer for Fast and Background-Free Detection of Individual Nanoparticles in Flow. **Analytical Chemistry**, v. 89, n. 3, p. 1994–

1999, 2017.

MADRONICH, S. et al. Changes in air quality and tropospheric composition due to depletion of stratospheric ozone and interactions with changing climate: implications for human and environmental health. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 14, n. 1, p. 149–169, 2015.

MAGRO, M. et al. New Perspectives on Biomedical Applications of Iron Oxide Nanoparticles. **Current Medicinal Chemistry**, v. 25, n. 4, p. 540–555, 2018.

MANAHAN, S. E. **Fundamentals of Environmental Chemistry**. 2. ed. [s.l.] Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.

MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. 9. ed. [s.l.] Bookman: CRC Press LLC, 2013.

MARCANO, A. et al. White light photothermal lens spectrophotometer for the determination of absorption in scattering samples. **Applied Spectroscopy**, v. 68, n. 6, p. 680–685, 2014.

MARCANO, A.; LOPER, C.; MELIKECHI, N. Pump – probe mode-mismatched thermal-lens Z scan. v. 19, n. 1, p. 119–124, 2002.

MARCANO O., A.; LOPER, C.; MELIKECHI, N. High-sensitivity absorption measurement in water and glass samples using a mode-mismatched pump-probe thermal lens method. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 22, p. 3415–3417, 2001.

MARCANO OLAIZOLA, A. Photothermal Determination of Absorption and Scattering Spectra of Silver Nanoparticles. **Applied Spectroscopy**, v. 72, n. 2, p. 234–240, 2018.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248–268, 2006.

MIKLÓS, A.; HESS, P.; BOZÓKI, Z. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology. **Review of Scientific Instruments**, v. 72, n. 4, p. 1937–1955, 2001.

MME. **Ministério de Minas e Energia**. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/etanol/meio-ambiente/mme-renovabio-consulta-publica-meta-reducao-emissoes-070518/>>. Acesso em: 23 maio. 2018.

MOFIJUR, M. et al. Role of biofuel and their binary (diesel-biodiesel) and ternary (ethanol-biodiesel-diesel) blends on internal combustion engines emission reduction. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 265–278, 2016.

MOHSIN, R. et al. Effect of biodiesel blends on engine performance and exhaust emission for diesel dual fuel engine. **Energy Conversion and Management**, v. 88, p. 821–828, 2014.

MOKA, S. et al. Alternative fuels: An overview of current trends and scope for future.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 32, p. 697–712, abr. 2014.

MOTHÉ, G. et al. Detection of greenhouse gas precursors from diesel engines using electrochemical and photoacoustic sensors. **Sensors**, v. 10, n. 11, p. 9726–9741, 2010.

MOTHÉ, G. A. et al. Air Pollution in the Brazilian Road Transport and Its Environmental and Social Consequences. **Journal of Environmental Protection**, v. 5, n. 15, p. 1466–1476, 2014.

MUKHERJEE, S. P.; SINHA, B. K.; CHATTOPADHYAY, A. K. Principal Component Analysis. **Nature Singapore**, p. 95-102, 2018.

NANOCOMPOSIX. **No Title**. Disponível em: <<http://nanocomposix.com/collections/silver>>. Acesso em: 17 set. 2017.

NEETHIRAJAN, S.; JAYAS, D. S.; SADISTAP, S. Carbon dioxide (CO₂) sensors for the agri-food industry-A review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 2, n. 2, p. 115–121, 2009.

NICOLETTI, G. et al. A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p. 205–213, 2015.

NIREEKSHA, K. et al. Ecofriendly Synthesis of Silver Nanoparticles Using Oil Seed Cake and Its Application in Biodiesel for Performance Evaluation of 4 Stroke Diesel Engine. v. 7, n. 3, p. 75–80, 2017.

NISKA, K. et al. Chemico-Biological Interactions Metal nanoparticles in dermatology and cosmetology: Interactions with human skin cells. **Chemico-Biological Interactions**, v. 295, p. 38–51, 2018.

OTSUKA, H.; NAGASAKI, Y.; KATAOKA, K. PEGylated nanoparticles for biological and pharmaceutical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, p. 246–255, 2012.

ÖZTÜRK, E. Performance, emissions, combustion and injection characteristics of a diesel engine fuelled with canola oil – hazelnut soapstock biodiesel mixture. **Fuel Processing Technology**, v. 129, p. 183–191, 2015.

PANDEY, S. K.; KIM, K.; TANG, K. A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 32, p. 87–99, 2012.

PATEL, D. A. P. Photothermal Science and Techniques. **Chapman & Hall, London**, n. 1, 1996.

PAULO, P. M. R. et al. Photothermal Correlation Spectroscopy of Gold Nanoparticles in Solution. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 27, p. 11451–11457, 2009.

PENN, S. G.; HE, L.; NATAN, M. J. Nanoparticles for bioanalysis. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 7, n. 5, p. 609–615, 2003.

PONZONI, A. L. L. **Desenvolvimento de um sistema para caracterização de sensores de**

gás. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, 2007: [s.n.].

QI, D. H. et al. Experimental studies on the combustion characteristics and performance of a direct injection engine fueled with biodiesel/diesel blends. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 12, p. 2985–2992, 2010.

RAHMAN, M. M. et al. Performance and emission analysis of Jatropha curcas and Moringa oleifera methyl ester fuel blends in a multi-cylinder diesel engine. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 304–310, 2014.

RAKOPOULOS, C. D. et al. Comparative performance and emissions study of a direct injection Diesel engine using blends of Diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins. **Energy Conversion and Management**, v. 47, n. 18–19, p. 3272–3287, 2006.

RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F. et al. Prediction of the density and viscosity in biodiesel blends at various temperatures. v. 90, n. 5, p. 1751–1761, 2011.

RAPSON, T. D.; DACRES, H. Trends in Analytical Chemistry Analytical techniques for measuring nitrous oxide. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 54, p. 65–74, 2014.

REDDY, L. H. et al. Magnetic nanoparticles: Design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 5818–5878, 2012.

REN. Renewable Energy Global Status Report 2015-REN21. **Relatório anual de Renováveis: Dez anos de excelência-REN 21**, 2015.

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 and Fuels**, v. 28, n. 6, p. 4028–4032, 2014.

SADROLHOSSEINI, A. R. et al. Application of thermal lens technique to measure the thermal diffusivity of biodiesel blend. **Optical Review**, v. 22, n. 2, p. 289–293, 2015.

SAHA, K. et al. Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing. **Chemical reviews**, v. 112, p. 2739–2779, 2012.

SALATA, O. V. Applications of nanoparticles in biology and medicine. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 2, p. 1–6, 2004.

SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. **Fundamentals Of Photonics**. Segunda edição. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2007.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R. et al. The impact on tropospheric ozone formation on the implementation of a program for mobile emissions control : a case study in São Paulo , Brazil. **Environmental fluid mechanics**, v. 7, n. 2, p. 95–119, 2007.

SEEG.Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa. Disponível

em: http://plataforma.seeg.eco.br/total_emission. Acesso em: 14 de dezembro de 2017.

SHAHRIARI, E.; MORADI, M.; RAEISI, M. An experimental study of thermal diffusivity of Au nanoparticles: effects of concentration particle size. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 10, n. 4, p. 259–263, 2016.

SHAHZAD, M.; RAZZAK, S. A.; HOSSAIN, M. M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review. **Atmospheric Environment**, v. 140, p. 117–134, 2016.

SHELDON, S. J.; KNIGHT, L. V; THORNE, J. M. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. **Applied optics**, v. 21, n. 9, p. 1663–1669, 1982.

SHEN, J., SOROKA, A.J., AND SNOOK, R. D. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry based on probe beam profile image detection. **J. Appl. Phys**, v. 78, p. 700–708, 1995.

SHEN, J.; BAESSO, M. L.; SNOOK, R. D. Three-dimensional model for cw laser-induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry and time-resolved measurements of thin-film samples. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 8, p. 3738–3748, 1994.

SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. **Chemical Physics**, v. 165, n. 2–3, p. 385–396, 1992.

SHOKOUFI, N.; ABBASI-AHD, A.; MADARSHAHIAN, S. Online monitoring of gold nanoparticles and induced aggregation by photothermal lens microscopy. **Instrumentation Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 93–101, 2018.

SIGRIST, M. W. New developments in CO₂-laser photoacoustic monitoring of trace gases. **Infrared Physics & Technology**, v. 36, n. 2, p. 585–615, 1995.

SIGRIST, M. W. et al. Environmental Spectroscopy Applications of Photoacoustic. **Analytical Chemistry**, v. 17, p. 511–514, 2001.

SIGRIST, M. W.; WINEFORDNER, J. D.; KOLTHOFF, I. M. Air monitoring by spectroscopic techniques. **John Wiley & Sons**, v. 127, 1994.

SILITONGA, A. S. et al. A review on prospect of *Jatropha curcas* for biodiesel in Indonesia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 3733–3756, 2011.

SILVA, R. et al. Thermal lens spectrometry: Optimizing amplitude and shortening the transient time. **AIP Advances**, v. 1, n. 2, p. 022154, 2011.

SKOOG, DOUGLAS A., ET AL. Fundamentos de Química Analítica. **Cengage Learning**, 2012.

SPERLING, R. A. ET AL. Biological applications of gold nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 9, p. 1896–1908, 2008.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and**

sustainable energy reviews, v. 4, n. 2, p. 111–133, 2000.

STETTER, J. R. Amperometric Gas Sensors s A Review. p. 352–366, 2008.

SUN, J.; CATON, J. A.; JACOBS, T. J. Oxides of nitrogen emissions from biodiesel-fuelled diesel engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 6, p. 677–695, 2010.

TAVARES, J. R. et al. Evaluation of pollutant gases emitted by ethanol and gasoline powered vehicles. **Procedia Environmental Sciences**, v. 4, p. 51–60, 2011.

TESFA, B. et al. Prediction models for density and viscosity of biodiesel and their effects on fuel supply system in CI engines. v. 35, p. 2752–2760, 2010.

TIAN ET AL., H. The terrestrial biosphere as a net source of greenhouse gases to the atmosphere. **Nature**, v. 531, n. 7593, p. 225–228, 2016.

TOLLEFSON, J. **Brazil ratification pushes Paris climate deal one step closer**. Disponível em: <<http://www.nature.com/news/brazil-ratification-pushes-paris-climate-deal-one-step-closer-1.20588>>. Acesso em: 11 jun. 2016.

UHEREK ET AL., E. Transport impacts on atmosphere and climate: Metrics. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 37, p. 4772–4816, 2010.

VENTURA, M. et al. The use of thermal lens spectroscopy to assess oil-biodiesel blends. **Fuel**, v. 103, p. 506–511, 2013.

WANG, J. Portable electrochemical systems. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 226–232, 2002.

WHINNERY, J. R. Laser Measurement of Optical Absorption in Liquids. **Accounts of Chemical Research**, v. 7, n. 7, p. 225–231, 1974.

WINDMILLER, J. R.; WANG, J. Wearable Electrochemical Sensors and Biosensors : A Review. **Electroanalysis**, v. 25, n. 1, p. 29–46, 2013.

YORULMAZ, M. et al. Single-particle absorption spectroscopy by photothermal contrast. **Nano Letters**, v. 15, n. 5, p. 3041–3047, 2015.

ZHANG, X.; CHEN, X.; ZHANG, X. The impact of exposure to air pollution on cognitive performance. **PNAS**, n. 11, p. 1–5, 2018.

ZHIHAO, M. et al. Study on emissions of a di diesel engine fuelled with pistacia chinensis bunge seed biodiesel-diesel blends. **Procedia Environmental Sciences**, v. 11, n. PART C, p. 1078–1083, 2011.

ZHIQING, X. et al. Effects of precipitation variation on severe acid rain in southern China. **Journal of Geographical Sciences**, v. 19, n. 4, p. 489–501, 2009.

ZHOU, W. et al. Gold Nanoparticles for in Vitro Diagnostics. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 19, p. 10575–10636, 2015.

ZHU, C. et al. Electrochemical Sensors and Biosensors Based on Nanomaterials and Nanostructures. **Analytical chemistry**, v. 87, n. 1, p. 230-249, 2014.

ZIJLSTRA, P.; PAULO, P. M. R.; ORRIT, M. Optical detection of single non-absorbing molecules using the surface plasmon resonance of a gold nanorod. **Nature Nanotechnology**, v. 7, n. 6, p. 379–382, 2012.

ZIMMER, M.; ERZINGER, J.; KUJAWA, C. The gas membrane sensor (GMS): A new method for gas measurements in deep boreholes applied at the CO2SINK site. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, n. 4, p. 995–1001, 2011.