



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

THIAGO DE ALENCAR NEVES

**INSTRUMENTAÇÃO E APLICAÇÃO ANALÍTICA DA ESPECTROSCOPIA MIR E
NIR NA QUANTIFICAÇÃO DE GASES CAUSADORES DO EFEITO ESTUFA**

**CAMPINAS
2018**

THIAGO DE ALENCAR NEVES

**INSTRUMENTAÇÃO E APLICAÇÃO ANALÍTICA DA ESPECTROSCOPIA MIR E
NIR NA QUANTIFICAÇÃO DE GASES CAUSADORES DO EFEITO ESTUFA**

**Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Doutor em Ciências.**

**ORIENTADOR: PROF. JARBAS J.R. ROHWEDDER
COORIENTADOR: PROF. WILSON F. JARDIM**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DE
DOUTORADO DEFENDIDA PELO ALUNO THIAGO DE ALENCAR NEVES, E
ORIENTADA PELO PROF. DR. JARBAS JOSÉ RODRIGUES ROHWEDDER.**

**CAMPINAS
2018**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, Não se aplica

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Camila Barleta Fullin - CRB 8462

N414i Neves, Thiago de Alencar, 1986-
Instrumentação e aplicação analítica da espectroscopia MIR e NIR na
quantificação de gases causadores do efeito estufa / Thiago de Alencar Neves.
– Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Jarbas José Rodrigues Rohwedder.
Coorientador: Wilson de Figueiredo Jardim.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Química.

1. Gases de efeito estufa. 2. Espectroscopia no infravermelho próximo. 3.
Espectroscopia no infravermelho médio. 4. Quimiometria. 5. Diodos emissores
de luz. I. Rohwedder, Jarbas José Rodrigues, 1959-. II. Jardim, Wilson de
Figueiredo, 1953-. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Instrumentation and analytical application of MIR and NIR infrared spectroscopy for the quantification of greenhouse gases

Palavras-chave em inglês:

Greenhouse gases

Near infrared spectroscopy

Mid-infrared spectroscopy

Chemometrics

Light-emitting diodes

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Jarbas José Rodrigues Rohwedder [Orientador]

Boaventura Freire dos Reis

Pedro Sérgio Fadini

Ivo Milton Raimundo Junior

Ronei Jesus Poppi

Data de defesa: 28-02-2018

Programa de Pós-Graduação: Química

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder (Orientador)

Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis (CENA-USP-Piracicaba)

Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini (DQ-UFSCar-São Carlos)

Prof. Dr. Ivo Milton Raimundo Junior (IQ-UNICAMP)

Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi (IQ-UNICAMP)

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do(a) aluno(a).

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo(a) aluno(a) **THIAGO DE ALENCAR NEVES**, aprovada pela Comissão Julgadora em 28 de fevereiro de 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, à minha família, em especial minha mãe Neuza e meu irmão Rafael.

Agradeço ao Prof. Jarbas Rohwedder pela orientação no doutorado e principalmente pelos ensinamentos científicos e de vida que me fizeram crescer e amadurecer no período.

Agradeço ao Prof. Wilson Jardim pela coorientação no desenvolvimento do projeto de doutorado e por todos ensinamentos em química ambiental.

Agradeço aos professores do LQA/GIA por todos os ensinamentos durante todo o meu doutorado.

Agradeço ao Prof. Pedro Corbi e a Sônia pelo empréstimo do FT-MIR, imprescindível para o desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço aos membros da minha banca de tese de doutorado por terem aceito em participar como membros e pelas sugestões e críticas construtivas.

Agradeço aos amigos que fiz nos grupos de pesquisa GIA e LQA. Em especial, aos amigos Rafael, Jefferson e Eduardo do GIA por todo convívio e colaborações ao longo desses anos de vida acadêmica. Aos amigos do LQA, Igor, Iolana, Cassiana e Marco, pela amizade e experiências de vida acadêmica.

Agradeço ao corpo técnico do GIA e LQA, Diego, Cris e Vitor por toda ajuda nos experimentos e sugestões em como desenvolvê-los.

Agradeço ao corpo técnico do Labsan e professores do DSA da FEC por me ajudarem nessa caminhada para finalizar o projeto de doutorado.

E por fim, agradeço à todos os amigos que fiz ao longo desses anos de doutorado que levarei comigo sempre.

RESUMO

Este trabalho avaliou o uso da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) e médio (MIR) para quantificação dos principais gases causadores do efeito estufa: CH₄, CO₂ e N₂O. Para quantificação desses gases, foi utilizado um espectrofotômetro NIR com transformada de *Fourier* acoplado a uma célula de longo caminho óptico operando no modo *Hanst* e com caminho óptico de 105,6 m. Estes resultados foram comparados com aqueles obtidos empregando um espectrofotômetro MIR com transformada de *Fourier* e a mesma agora utilizando um caminho óptico de 57,6 m. Os resultados obtidos pelas duas técnicas espectroscópicas foram validados pela técnica de referência baseada em cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (GC-MS). Na ausência de vapor d'água (umidade relativa), as técnicas espectroscópicas apresentaram sensibilidade para quantificação dos gases estufas em concentrações próximas aos valores basais encontrados na atmosfera. Contudo, as técnicas NIR e MIR sofrem forte interferência da umidade relativa, impossibilitando o desenvolvimento de métodos univariados. Esta interferência foi eliminada empregando calibração multivariada baseado na regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). Modelos para a previsão da umidade relativa nas misturas gasosas também foram construídos. Para a técnica NIR, os modelos de calibração com seleção de variáveis apresentaram limites de quantificação (LQ) de 0,32, 0,91, 9,0 ppmv e 0,04%, respectivamente para CH₄, N₂O, CO₂ e umidade relativa. Para a técnica MIR os valores de LQ foram 0,23, 0,07, 1,80 ppmv e 0,15% respectivamente para CH₄, N₂O, CO₂ e umidade relativa. Os limites de LQ determinados para a técnica MIR são apropriados para a determinação dos valores basais de CH₄, N₂O e CO₂ mesmo na presença de altos valores de umidade relativa (até 90%). Já para a técnica NIR, o valor de LQ é apropriado apenas para quantificação de CH₄ e CO₂. Baseados nos resultados dos modelos multivariados foram selecionados LED e filtros de interferência disponíveis no mercado visando a construção de um fotômetro de baixo custo. Foram selecionados os LED que apresentavam a maior intensidade de radiação uma vez que longos caminhos ópticos precisariam ser aplicados para a determinação dos gases causadores do efeito estufa estudados neste trabalho. Vários estudos foram realizados, empregando diferentes montagens ópticas e circuitos eletrônicos. O principal resultado destes estudos mostra que os LED adquiridos apresentam uma alta radiação de fundo, impossibilitando o seu uso na construção do fotômetro.

Palavras chaves: GEE, NIR, MIR, GC-MS, quimiometria, LED.

ABSTRACT

This work evaluated the application of near (NIR) and mid (MIR) infrared spectroscopy for the quantification of the main greenhouse gases (GHG): CH₄, CO₂, N₂O and H₂O. For the quantification of GHG a NIR Fourier transform spectroscopy couple with a long path optical cell (Hanst's 105.6 m) was used. The results obtained by NIR were compared with those from MIR Fourier transform spectroscopy coupled with the same long path cell (Hanst's 57.6 m). The results from both analytical techniques were validated by a reference technique based on gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). In the absence of water vapor, both spectroscopy methods presented sensitivity for quantification of the GHG in concentrations close to their atmospheric concentration. However, the MIR and NIR techniques suffer strong interference from water vapor (relative humidity), making it impossible to develop univariate methods. This interference was overcome by chemometrics-based experiments (partial least squares regression – PLS), where it was possible to create multivariate models for the quantification of GHG in the presence of high relative humidity values (up to 90%). NIR PLS models with variable selection showed limits of quantification (LOQ) of 0.32, 0.91, 8.96 and 0.04 respectively for CH₄, N₂O, CO₂ and H₂O (relative humidity %). The MIR PLS models showed LOQ of 0.23, 0.07, 1.80 ppmv and 0.15% respectively for CH₄, N₂O, CO₂ e H₂O. The LOQ obtained are appropriate for the determination of baseline values of CH₄, CO₂ and N₂O currently found in the atmosphere even in the presence of high humidity levels. For the NIR technique, the LOQ values are appropriated for CH₄ and CO₂ determinations. Based on the results of the multivariate models, were selected high power LED's and interference filters in the MIR/NIR regions for the construction of a low cost photometer. Many studies were performed with different optical and electrical schematics. The results with the LED's operation have shown the presence of an intense background radiation, which its existence jeopardized the construction of the LED photometer.

Keywords: GHG, MIR, NIR, chemometrics, LED's.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Valores dos potenciais de aquecimento global, concentrações basais, tempo de residência na atmosfera e forçamento radiativo de alguns dos principais gases causadores do efeito estufa de origem natural e antrópica.....**31**
- Tabela 2** - Faixa espectral dos *LED* e filtros de interferência utilizados na montagem do fotômetro.....**65**
- Tabela 3** - Parâmetros cromatográficos e de massas utilizados no desenvolvimento do método analítico para determinação de CH₄, CO₂ e N₂O.....**68**
- Tabela 4** - Faixas de concentração analítica dos gases CH₄, CO₂ e N₂O empregadas para construção de curvas analíticas e misturas gasosas para desenvolvimento de método e avaliação das técnicas de espectroscopia e cromatografia.....**69**
- Tabela 5** - Misturas certificadas de CH₄, CO₂ e N₂O, utilizados para validação dos métodos analíticos desenvolvidos empregando as técnicas NIR, MIR e GC-MS.....**69**
- Tabela 6** – Resultados para a média de 5 curvas analíticas obtidas em diferentes dias para CH₄, CO₂ e N₂O obtidas por GC-MS em ar sintético.....**83**
- Tabela 7** – Resultados para a validação das curvas analíticas de CH₄, CO₂ e N₂O obtidas por GC-MS empregando 3 diferentes misturas certificadas. Diluente ar sintético.....**83**
- Tabela 8** – Resultados para a média de 5 curvas analíticas obtidas em diferentes dias para de CH₄, CO₂ e N₂O obtidas por espectroscopia NIR. Diluente ar sintético.....**86**

Tabela 9 – Resultados para a validação das curvas analíticas de metano, dióxido de carbono e óxido nitroso obtidas por espectroscopia NIR empregando 3 diferentes misturas certificadas.....	86
Tabela 10 – Resultados para a média de 5 curvas analíticas obtidas em dias diferentes para de CH ₄ , CO ₂ e N ₂ O obtidas por espectroscopia MIR. Diluente ar sintético.....	90
Tabela 11 – Resultados para a validação das curvas analíticas de metano, dióxido de carbono e óxido nitroso obtidas por espectroscopia MIR empregando 3 diferentes misturas certificadas.....	90
Tabela 12 – Resultados encontrados na determinação de CH ₄ , CO ₂ e N ₂ O em misturas gasosas empregando os métodos desenvolvidos para GC-MS e espectroscopia NIR nas amostras coletadas no parque do Taquaral em três diferentes campanhas. Entre parênteses são mostrados o desvio padrão de 3 replicatas.....	92
Tabela 13 - Resultados para os modelos de calibração PLS para metano, óxido nitroso, dióxido de carbono e umidade relativa, construídos empregando os espectros NIR com seleção de variáveis das misturas gasosas e um caminho óptico de 105,6 m. Como valores de referência foram empregados os dados de GC-MS para os GEE e de um termo-higrômetro para umidade relativa.....	100
Tabela 14 – Comparação entre os valores de concentração previsto pelo modelo de calibração empregando PLS e aqueles encontrados por calibração univariada para espectroscopia NIR e GC-MS para CH ₄ , N ₂ O e CO ₂ em misturas contendo diferentes percentuais de umidade relativa.....	101
Tabela 15 – Resultados para os modelos de calibração PLS para CH ₄ , CO ₂ , N ₂ O e umidade relativa, construídos empregando os espectros MIR com um caminho óptico de 57,6 m.....	103

Tabela 16 – Resultados para os modelos de calibração PLS para CH₄, CO₂, N₂O e umidade relativa, construídos empregando os espectros MIR com seleção de variáveis das misturas gasosas e um caminho óptico de 57,6 m.....**106**

Tabela 17 - Resultados para a média de 5 curvas analíticas obtidas no fotômetro utilizando a radiação de uma lâmpada de tungstênio modulada a 500 Hz para CH₄, CO₂ e N₂O em N₂.....**115**

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Esquema da interação da radiação solar com planeta Terra e absorção da mesma pelos GEE.....**29**
- Figura 2** - Emissões de gases causadores do efeito estufa de diversas fontes no Brasil e no mundo. Valores percentuais referentes ao total emitido em carbono normalizado para o gás CO₂. **A)** Percentual global emitido de GEE em equivalente de carbono para as principais fontes emissoras. **B)** Percentual de emissão para as principais fontes emissoras de GEE no Brasil.....**32**
- Figura 3** – Esquema da emissão de GEE em reservatórios de água natural e/ou artificial. A produção de GEE em sistemas aquáticos se deve principalmente pelas atividades metabólicas dos organismos presentes, em particular bactérias e algas. Os impactos causados na comunidade aquática podem estar relacionados com o aumento na emissão de GEE em função da variação dos níveis de água e o aporte/renovação de sedimentos nesses sistemas.....**33**
- Figura 4** – Apresenta o aumento da concentração de CO₂ ao longo de 30 anos de medidas em diversas partes do planeta. Na Figura **4A** são mostrados os valores de 1985 a 2015. Já na Figura **4B** mostra a taxa de variação para o mesmo período.....**35**
- Figura 5** – Emissões totais de CO₂ no Brasil da década de 70 até o ano de 2016. Na Figura **5A** é mostrada a evolução da emissão de CO₂ em milhões de toneladas. Já na Figura **5B**, são mostradas as emissões estimadas para cada estado brasileiro em milhões de toneladas de CO₂ (SEEG, 2016).....**36**

Figura 6 – Aumento da concentração de CH₄ ao longo de 30 anos de medidas em diversas partes do planeta. Na Figura **6A** é mostrada a evolução da concentração de CH₄ no período de 1985 à 2015. Já na Figura **6B** mostra a taxa de variação para o mesmo período, destacando-se a estabilidade na evolução da concentração nos anos 2000.....**38**

Figura 7 – Emissões totais de CH₄ no Brasil da década de 70 até o ano de 2016. Na Figura **7A** é mostrada a evolução da emissão de CH₄ em milhões de toneladas. Já na Figura **7B**, são mostradas as emissões estimadas para cada estado brasileiro em milhões de toneladas de CH₄.....**39**

Figura 8 – Aumento da concentração de N₂O ao longo de 30 anos de medidas em diversas partes do planeta. Na Figura **8A** é mostrada a evolução da concentração de N₂O no período de 1985 à 2015. Já na Figura **8B** mostra a taxa de variação para o mesmo período. Observa-se tendência do crescimento da concentração do gás na atmosfera.....**41**

Figura 9 – Emissões totais de N₂O no Brasil da década de 70 até o ano de 2016. Na Figura **9A** é mostrada a evolução da emissão de N₂O em milhares de toneladas. Já na Figura **9B**, são mostradas as emissões estimadas para cada estado brasileiro em milhares de toneladas de N₂O.....**42**

Figura 10 – Esquema e exemplo da aplicação dos métodos de amostragem discreta (Figura **10A**) e contínua (Figura **10B**) para coleta de amostras de ar para análise de GEE na interface ar/água.....**45**

Figura 11 - Distribuição de pontos amostrais e a utilização de amostragem discreta e contínua para quantificação de GEE em diferentes locais no planeta. Os círculos em vermelho e laranja, são pontos de amostragem utilizando frascos para coleta de amostras discretas. Os asteriscos em roxo, são pontos amostrais onde são realizadas amostragens contínuas. Da mesma forma, são usadas torres elevadas e aeronaves para coleta de amostras discretas e ou contínuas em função do espaço e tempo.....**46**

Figura 12 – Exemplos de materiais e equipamentos para amostragem de amostras de ar para avaliação de GEE. Na Figura **12A**, uma aplicação de câmara flutuante com amostragem contínua. Na Figura **12B**, utilização de uma câmara estática para avaliação de emissão de gases na interface ar-solo. Já na Figura **12C**, aplicação de uma célula de medida espectrofotométrica para análises de amostras ar. Finalmente, a Figura **12D**, mostra uma bomba amostradora e um *sample bag* para coleta de amostras discretas.....**47**

Figura 13 – Exemplos de células LCO aplicadas para obtenção de longos caminhos ópticos para quantificação de GEE. Na Figura **13A** são mostrados diversos tamanhos de célula LCO. Já na Figura **13B** o número de reflexões entre os espelhos determina o caminho óptico em função da distância dos mesmos.....**52**

Figura 14 – Espectros de emissão de alguns LED nas regiões NIR e MIR encontrados no comércio.....**54**

Figura 15 – Deslocamento e diminuição da intensidade do espectro de emissão de um LED na região NIR, centrado em 2150 nm em função da variação de temperatura.....**55**

Figura 16 – Exemplo de hifenização utilizando os detectores FID, ECD, TCD para análise de GEE. Em: **A)** Temos colunas cromatográficas dispostas em série com as válvulas multicanais (V_1 , V_2 e V_3). **B)** Detector TCD para quantificação de CO_2 . **C)** Detector FID para quantificação de CH_4 . **D)** Metanizador para análise de CO_2 , direcionado para detector FID. **E)** Detector ECD para quantificação de N_2O**58**

Figura 17 – Esquema da montagem do fotômetro de baixo custo utilizando LED nas regiões do NIR e MIR, filtros de interferência e fotodiodos como detectores. Em: **A)** Fotômetro utilizando circuitos eletrônicos da *Microsensor NT*. Em: **B)** Esquemática utilizando circuitos construídos em laboratório.....**64**

Figura 18 – Esquema da montagem do fotômetro utilizando uma lâmpada de tungstênio como fonte de radiação, um amplificador *lock-in* para sincronismo de fase e amplificação de sinal eletrônico proveniente do detector e um *chopper* óptico para modulação da radiação.....**64**

Figura 19 – Imagens do emprego da célula de LCO. Em **19A**, a célula de LCO adaptada aos espectrofotômetros NIR ou MIR Na Figura **19B** montagem envolvendo o uso de LED/filtro de interferência (à direita da célula de LCO) e fotodiodo (à esquerda da célula de LCO).....**66**

Figura 20- Exemplos de coleta de amostras de ar atmosférico em diferentes matrizes ambientais. Na Figura **20A**, exemplo de coleta de amostras discretas de ar externo ao laboratório. Na Figura **20B**, flutuador utilizado para coleta do ar atmosférico na interface ar/água.....**73**

Figura 21 – Espectros NIR de CH₄, CO₂ e N₂O com concentração de 600 ppmv em N₂ empregando espectrofotômetro NIR com transformada de Fourier e uma célula de LCO com 105,6 metros de caminho óptico.....**76**

Figura 22 – Espectros MIR com transformada de Fourier dos gases CH₄, CO₂ e N₂O com concentração de 100 ppmv em N₂ empregando uma célula de LCO com 57,6 metros de caminho óptico.....**78**

Figura 23 Cromatograma típico dos GEE obtidos com parâmetros cromatográficos e de espectrometria de massas mostrados na Tabela 3 para uma concentração de 100 ppmv dos gases CH₄, CO₂ e N₂O.....**80**

Figura 24 – Curvas médias (n = 5) de calibração analítica dos gases CH ₄ , N ₂ O e CO ₂ obtidas pelo método desenvolvido por GC-MS.....	82
Figura 25 – Curvas médias (n = 5) de calibração analítica dos gases CH ₄ , N ₂ O e CO ₂ obtidas pelo método NIR.....	85
Figura 26 – Curvas de calibração analítica dos gases CH ₄ , N ₂ O e CO ₂ obtidas pelo método desenvolvido por MIR.....	89
Figura 27 - Espectro de uma amostra de ar atmosférico contendo 80 % de umidade relativa (27A). Espectro de uma mistura contendo 32 ppmv de CH ₄ e N ₂ O e 1000 ppmv para CO ₂ (27B) sobrepostos ao espectro mostrado em 27A	94
Figura 28 - Espectro de uma amostra de ar atmosférico contendo 35 % de umidade relativa (28A). Espectro de uma mistura contendo 2 ppmv de CH ₄ , 1 ppmv de N ₂ O e 100 ppmv para CO ₂ (28B) sobrepostos ao espectro mostrado na figura 28A	95
Figura 29 - Espectros das 55 misturas gasosas utilizadas na construção dos modelos de calibração empregando PLS. A) Espectros brutos das 55 amostras. B) Primeira derivada dos 55 espectros.....	97
Figura 30 – Comparação entre os coeficientes de regressão obtidos pelos modelos PLS (D, E, F) com a primeira derivada dos espectros dos GEE puros (A, B, C). A, D – Comparação para as regiões de CH ₄ . B, E – Comparação para regiões do N ₂ O. C,F – Comparação para as regiões de CO ₂	99
Figura 31 - - Correlação entre os valores de concentração dos GEE previstos pelos modelos PLS em função dos valores de referência encontrados por cromatografia gasosa para CH ₄ , CO ₂ , N ₂ O. Também pode ser visto a correlação entre o teor de umidade previstos pelos modelos PLS e os valores de referência encontrados empregando um termo-higrômetro.....	99

Figura 32 - Espectros das 55 misturas gasosas utilizadas na construção dos modelos de calibração empregando PLS na região MIR.....	102
Figura 33 – Espectros com correção da linha base em (A) e primeira derivada em (B) das 55 misturas gasosas utilizadas para construção dos modelos de calibração empregando PLS na região MIR.....	104
Figura 34 - Correlação entre os valores de concentração dos GEE previstos pelos modelos PLS em função dos valores de referência encontrados por cromatografia gasosa para CH ₄ , CO ₂ , N ₂ O. Também pode ser visto a correlação entre o teor de umidade previstos pelos modelos PLS e os valores de referência encontrados empregando um termo-higrômetro.....	105
Figura 35 – Espectros dos LED e filtros de interferência obtidos com os LED operando à 20°C e corrente pulsada de 50 mA à 500 Hz, empregando um espectrofotômetro NIR baseado em filtro AOTF e um detector de sulfeto de chumbo. A) Espectros dos LED e B) Espectros dos filtros de interferência empregando os LED como fonte de radiação. A legenda é comum aos dois gráficos.....	110
Figura 36 – A Figura 36A mostra o ruído instrumental obtido utilizando os módulos DTL-37M e SDM. A Figura 36B mostra o sinal empregado para a construção da curva analítica de CH ₄ em N ₂ usando o filtro analógico desenvolvido no próprio laboratório.....	112
Figura 37 – Curvas de analítica de calibração dos GEE (n = 5) e da umidade relativa usando a lâmpada de filamento de tungstênio como fonte radiação para avaliação do fotodiodo do usado no fotômetro de LED.....	116

Figura 38 –Espectros para o LED de CO₂ obtidas em diferentes condições. Figura **38A** mostra o espectro obtido para o maior sinal observado no detector do espectrofotômetro. Figura **38B** mostra as mesmas condições obtidas pela **38A** agora empregando o filtro de interferência do CO₂. A Figura **38C** mostram sinais obtidos com alinhamento do LED monitorando simultaneamente os valores máximo da banda de emissão do LED e o comprimento de onda de 1600 nm. Figura **38D** mostra as mesmas condições obtidas da **38C** agora empregando o filtro de interferência do CO₂.....**119**

Figura 39 – Espectros obtidos com LED de CO₂ para comparação das fendas utilizadas, visando avaliar a origem da radiação de fundo proveniente da operação dos LED.....**120**

Figura 40 –Imagem das fendas colocadas sobre a janela do LED de CO₂. Em detalhe o elemento ativo do LED à direita para fenda de 10,5 mm.....**121**

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVO GERAL	26
2.1. Objetivos Específicos	26
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
3.1. Gases Causadores do Efeito Estufa (GEE)	28
3.1.1. Dióxido de Carbono (CO ₂)	34
3.1.3. Óxido Nitroso (N ₂ O)	40
3.1.4. Vapor de Água	43
3.2. Principais Métodos de Amostragem de GEE	44
3.3. Principais Técnicas de Quantificação de GEE	48
3.3.1. Técnicas Espectroscópicas	49
3.3.2. Cromatografia Gasosa	56
3.3.3. Tendências Verificadas nas Técnicas de Análise dos GEE	59
4. MATERIAIS E MÉTODOS	62
4.1. Instrumentação analítica	62
4.1.1. Espectroscopia no infravermelho	62
4.1.3. Óptica instrumental	65
4.1.4. Cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (GC-MS)	67
4.2. Preparo de amostras	68
4.2.1. Procedimento padrão de preparo de misturas gasosas	68
4.2.2. Misturas de referência	69
4.3. Método de preparo das misturas gasosas para o desenvolvimento de curvas de calibração analítica dos métodos NIR, MIR e GC-MS	70
4.4. Método de preparo para validação das curvas de calibração analítica dos métodos NIR, MIR e GC-MS	71
4.5. Preparo de misturas gasosas com umidade relativa controlada	71
4.6. Amostras de ar atmosférico	72
4.7. Métodos multivariados empregando a espectroscopia <i>NIR</i> e <i>MIR</i>	73
4.7.3. Fotômetro empregando LED e filtros de interferência	74
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
5.1. Medidas Espectroscópicas	76
5.1.1. Espectros NIR	76
5.1.1. Espectros MIR	78

5.2. Medidas cromatográficas	80
5.2.1. Cromatogramas dos GEE	80
5.3. Métodos Analíticos	81
5.3.1. Método GC-MS	81
5.3.2. Método NIR	84
5.3.3. Método MIR	88
5.4. Medidas de amostras de ar atmosférico	91
5.5. Calibração multivariada	96
5.5.1. Modelo multivariado NIR	96
5.5.1. Modelo multivariado MIR	102
5.6. Construção de um Fotômetro empregando LED e filtros de interferência	107
5.6.1. Características espectrais dos LED (NIR) e filtros ópticos de interferência	109
5.6.2. Modo de operação dos LED	110
5.6.3. Configuração do Fotômetro	111
5.6.4. Avaliação do fotodetector	115
5.6.5. Avaliação individual dos LED	117
6. CONSIDERAÇÕES	123
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	127
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial e tecnológico, aliado com o aumento substancial da queima de combustíveis fósseis, o desflorestamento e as mudanças no uso e ocupação do solo são considerados como alguns dos principais fatores que contribuem para a elevação da concentração dos gases causadores do efeito estufa (GEE) na atmosfera (RUDD et al., 2000; MINISTÉRIO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2002; IPCC, 2001 - 2013).

Desde a ratificação do protocolo de *Kyoto* em 1997, diversas estratégias têm sido tomadas pelos países membros da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima, do inglês, *United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC)*, para redução das emissões antrópicas de GEE no planeta. Destaca-se entre as medidas a serem implementadas pelos países desenvolvidos, a redução das emissões líquidas de GEE, principalmente aquelas ligadas à geração de energia oriundas do processamento do petróleo e seus derivados. Além disso, países como o Brasil se comprometeram na redução de emissões, como por exemplo, provenientes de incidentes como queimadas e mudanças no uso e ocupação do solo (*i.e.*, agricultura e pecuária intensivas).

Diversos gases contribuem para os efeitos de mudança no clima, em função de suas capacidades em absorver a radiação infravermelha proveniente do Sol. O efeito do “armazenamento” da radiação na forma de calor faz com que a terra se aqueça mais comparativamente, influenciando na dinâmica do clima terrestre. Entre os diferentes GEE, o protocolo de *Kyoto* prevê limites da emissão antrópica de seis: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), perfluorocarbonetos (PFC), hidrofluorocarbonetos (HFC) e o hexafluoreto de enxofre (SF₆). Desses, CO₂, CH₄ e N₂O são considerados os principais agravantes para o efeito estufa contribuindo com mais de 98% do total de emissões de diversas fontes (OECD, 2011; WMO, 2009 - 2016; IPCC, 2001 - 2013).

Os efeitos do acentuado aumento da concentração dos GEE na atmosfera, podem ser observados na elevação do nível do mar, no incremento da temperatura média do planeta, na acidificação dos oceanos e na sazonalidade de chuvas regionais (WMO, 2016; IPCC, 2013). Por esse motivo, as elevadas concentrações

do GEE podem estar associadas às alterações climáticas ocorridas nos últimos anos, ao aquecimento global e à modificação da biodiversidade dos sistemas físicos e biológicos em diferentes partes do mundo (IPCC, 2013; USEPA, 2011). Devido à influência que esses gases apresentam no equilíbrio do clima, sobretudo na alteração da composição química da atmosfera terrestre, existe a preocupação na produção, controle e no monitoramento dos GEE em suas fontes geradoras (IPCC, 2013).

Ultimamente, têm-se constatado estudos da emissão dos GEE em setores da agricultura e agropecuária, da indústria, em sistemas de tratamento de efluentes, aterros sanitários, reservatórios naturais (lagos, estuários, rios, pântanos) e principalmente no setor energético, como por exemplo, hidroelétricas e termoelétricas (ROSA e SHAEFFER, 1994; FEARNSIDE, 1995-2005; RUDD *et al.*, 2000; FURTADO, 2001; ROSA *et al.*, 2002; NEFTEL *et al.*, 2006; GUNKEL, 2009; ROLAND, 2010; BARROS *et al.*, 2011; FERRER *et al.*, 2012).

Em virtude dessa problemática, verifica-se a necessidade de explorar cada vez mais estratégias que possam auxiliar no entendimento dos processos biogeoquímicos que envolvem a dinâmica dos GEE no planeta. Por esse motivo, têm-se observado um aumento de estudos focados em diferentes abordagens relacionadas aos GEE como, por exemplo, no desenvolvimento de técnicas para a quantificação e detecção desses gases, procedimentos de amostragem e armazenamento de amostras gasosas, instrumentação e automação analítica, controle da emissão *in situ* por meio de estações de observação e na aplicação das diversas técnicas geradas em diferentes locais que possam contribuir na análise das fontes de emissão desses gases no planeta (GRIFFITH, 2002; GRUTTER, 2003; EKEBERG, 2004; TURNBULL, 2012; GRIFFITH, *et al.*, 2002; Lopez, 2015).

Dentre as diferentes técnicas analíticas existentes, aquelas que melhor respondem e são frequentemente utilizadas para análise de gases traços, como os GEE, são as técnicas espectroscópicas e de separação. O infravermelho não-dispersivo e a cromatografia gasosa são muito utilizadas na caracterização de amostras contendo GEE. A principal vantagem em relação às técnicas espectroscópicas remete-se à instrumentação mais simples que permite seu emprego diretamente em campo sem a necessidade de preparo de amostra.

A espectroscopia do infravermelho médio é a técnica mais antiga e utilizada no mundo para determinação de GEE na atmosfera (KEELING, 1960). Basicamente, utilizando as variações dessa técnica e de seus arranjos instrumentais (fontes, seletores, detectores, entre outros), o infravermelho consegue cobrir a gama de análises de praticamente todos os GEE até hoje regulamentados (GRUETER, 2003, NEFTEL et al., 2006; ROGALSKI, 2009). Essas mudanças são visivelmente observadas quando a aplicação desses sistemas é feita para quantificação de vários GEE simultaneamente (PIATT e STUTZ, 2008).

Devido ao crescimento da demanda de quantificação de GEE na atmosfera, podem ser encontrados diversos trabalhos na literatura utilizando sistemas de detecção baseados em radiação infravermelha (PIATT e STUTZ, 2008, HODGKINSON e TATAM, 2013). Os sistemas de detecção com maior destaque são aqueles que empregam: TDLAS, do inglês, *tunable diode laser absorption spectroscopy*, transformada de *Fourier* (FT), CRDS, do inglês, *cavity ringdown* e LIDAR, do inglês, *light detection and ranging* (MEYER e SIGRIST, 1990; UOTILA et al., 2005; PIATT e STUTZ, 2008; DELPHINE e JIMENEZ, 2010). Essas técnicas têm em comum a possibilidade de monitoramento dos GEE tanto de forma contínua, quanto de forma discreta. Quando utilizados de forma contínua, o monitoramento pode ser remoto (LIDAR) ou *in situ* (TDLAS, FT, CRDS) (PIATT e STUTZ, 2008). Outra característica que estes sistemas possuem, diz respeito ao arranjo da luz (caminho óptico), que pode ser tanto em sistema aberto (*open path*) ou fechado (*closed path*). Diversos trabalhos na literatura mostram a aplicabilidade desses sistemas e diferentes modificações que podem ser feitas para utilização na quantificação de GEE (MEYER e SIGRIST, 1990; UOTILA, et al., 2005; PIATT e STUTZ, 2008, HODGKINSON e TATAM, 2013).

Nos últimos anos a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) vem ganhando espaço no monitoramento de espécies gasosas. Assim como o infravermelho médio (MIR), diferentes abordagens instrumentais possibilitam ganhos reais em sensibilidade, precisão e repetibilidade em medidas de amostras ambientais (BAER et al., 2002; SIESLER et al., 2008). Quando comparado a espectroscopia no infravermelho médio a técnica NIR apresenta vantagens como, por exemplo, maior robustez da instrumentação e a possibilidade de trabalhar com

materiais ópticos semelhantes à aqueles empregados na espectroscopia no visível o que reduz o custo da instrumentação. Por outro lado, as bandas de absorção no NIR são de 10 à 100 vezes menos intensa que aquelas observadas na região do MIR. Entretanto, este fato pode ser compensado pela melhor razão sinal/ruído observado na espectroscopia NIR. A utilização de uma região preterida a outra fica a critério dos níveis de concentração do GEE a ser estudado, da instrumentação analítica disponível e das possíveis interferências espectrais que possam contribuir na quantificação desses gases.

Recentemente, tem sido observado o desenvolvimento de novos materiais que tem possibilitado a produção de diodos emissores de luz, do inglês *Light Emitting Diode* (LED) e filtros de interferência óptica para a região NIR e MIR (MACKA, *et.al.*, 2014; BUI, *et.al.*, 2015). Os custos destes dispositivos vêm se reduzindo ao longo dos anos o que possibilita o desenvolvimento de equipamentos dedicados com custo bastante reduzido quando comparados com aqueles que vêm sendo normalmente empregados na determinação de GEE (HODGKINSON e TATAM, 2013). Outra característica a se destacar é o baixo consumo de energia que esses componentes utilizam permitindo o uso em abordagens relacionadas com a quantificação dos GEE em locais remotos. Além disso, o desenvolvimento de um equipamento que possibilite a determinação dos GEE no local de amostragem pode minimizar erros envolvidos no processo de amostragem e análise dos GEE. O desenvolvimento de sistemas de baixo custo financeiro e energético e que podem ser utilizados de forma contínua e em tempo real na quantificação de GEE estão sendo amplamente estudados na literatura. A utilização de sistemas com essas características permite uma avaliação da real contribuição das emissões de GEE oriundos de diferentes fontes de emissões, como por exemplo no setor hidroelétrico e na agropecuária. Tendo essa perspectiva, este trabalho contemplará a avaliação da espectroscopia NIR por meio de espectrofotômetro de bancada e pelo emprego de LED na quantificação de CH₄, CO₂, N₂O.

OBJETIVOS

2. Objetivo Geral

Avaliar o emprego da espectroscopia NIR e MIR na determinação dos principais GEE, dióxido de carbono, metano e óxido nitroso empregando espectrofotômetros de bancada e fotômetro baseado em LED e filtros de interferência, acoplados à uma célula de longo caminho óptico.

2.1. Objetivos Específicos

- Desenvolver modelos de calibração multivariada empregando espectrofotômetro NIR com transformada de *Fourier* que permitam a previsão das concentrações dos GEE em amostras sem remoção de umidade relativa.
- Comparar os resultados anteriormente obtidos com a espectroscopia MIR com transformada de *Fourier*.
- Desenvolver método por cromatografia gasosa acoplado com espectrômetro de massas para servir como método de referência para os métodos NIR e MIR com e sem remoção de umidade relativa das amostras.
- A partir dos modelos de calibração multivariada determinar os principais comprimentos de onda para a determinação GEE visando selecionar LED e filtros de interferência disponíveis comercialmente para a construção de um fotômetro de baixo custo.
- Avaliar o emprego de LED e filtros de interferência na determinação de GEE na região NIR e MIR acoplado a uma célula de longo caminho óptico.

REVISÃO

BIBLIOGRÁFICA

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. GASES CAUSADORES DO EFEITO ESTUFA (GEE)

A superfície e a atmosfera da Terra são mantidas aquecidas pela energia proveniente do Sol. Como qualquer corpo aquecido, o planeta Terra absorve e emite energia em quantidades semelhantes para que a temperatura, em média, se mantenha constante (BAIRD, 2008; IPCC, 2013). Todavia, alguns gases presentes no ar atmosférico podem absorver temporariamente a radiação infravermelha térmica derivada do Sol e refletida pela superfície terrestre, e remetê-la novamente para a Terra, ocorrendo um desbalanço na emissão dessa radiação tanto por parte da atmosfera (para o espaço) como da superfície terrestre (albedo). Esse desbalanço promove um armazenamento dessas radiações de baixa frequência, acarretando um aumento da temperatura no planeta (IPCC, 2013). Esse fenômeno de ocorrência natural é conhecido como efeito estufa e é diretamente responsável por manter a temperatura média da superfície do planeta em aproximadamente 15°C. Gases que absorvem radiação nos comprimentos de onda na região do infravermelho e possuem o comportamento descrito, são chamados de gases causadores do efeito estufa (USEPA, 2011; IPCC, 2013). Ademais, fatores físicos podem também contribuir nos processos de aquecimento da atmosfera e da superfície terrestre, tais como nuvens e aerossóis, além de influenciarem na absorção da radiação infravermelha por parte dos GEE (IPCC, 2007 - 2013). A Figura 1 apresenta esquema simplificado da interação da radiação solar com planeta Terra e absorção de parte dessa radiação em sua fração infravermelha pelos GEE.

A maioria dos GEE são de ocorrência natural na atmosfera terrestre e, dentre eles podem ser citados: vapor de água (H₂O), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) (IPCC, 2001; BAIRD, 2008; USEPA, 2011; EC, 2010). Dentre os GEE de ocorrência artificial podem ser mencionados os gases derivados de halogenados como os clorofluorocarbonetos (CFC), hidrofluorocarbonetos (HFC) e o hexafluoreto de enxofre (SF₆). Tanto os gases de ocorrência natural quanto artificial são caracterizados e classificados como os principais agravantes do efeito estufa terrestre (USEPA, 2011; EC, 2010). Existem outros gases como, por exemplo, monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), ozônio (O₃) e alguns compostos orgânicos voláteis que contribuem para o efeito estufa, contudo de forma

indireta, alterando o equilíbrio químico da atmosfera terrestre (USEPA, 2011). Gases majoritários na atmosfera, como nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2) e argônio (Ar) são incapazes de absorver radiação infravermelha e, por este motivo, não contribuem para o balanço de radiação na atmosfera (BAIRD, 2008; EC, 2010).

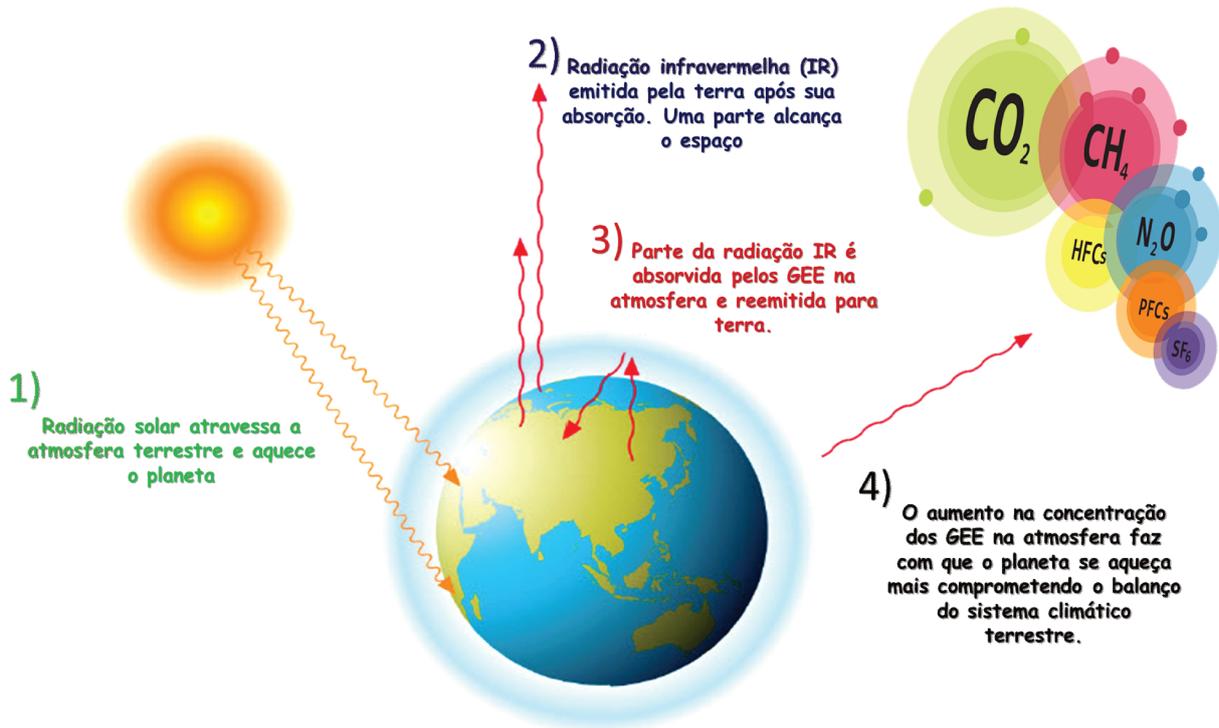


Figura 1 – Esquema da interação da radiação solar com planeta Terra e absorção da mesma pelos GEE.

Dentre os GEE, os de maior preocupação são: CO_2 , CH_4 e N_2O , que atualmente cobrem mais de 98% das emissões de diversas fontes (OECD, 2011). As concentrações desses gases aumentaram, desde o período pré-industrial, em média 144% para CO_2 , 256% para CH_4 e 121% para N_2O (IPCC, 2013; WMO, 2016). Gases como HFC, CFC e SF_6 contribuem com um pouco menos de 2%, entretanto, o total de suas emissões para a atmosfera vem aumentando substancialmente (OECD, 2011).

Segundo dados da organização mundial de meteorologia, a concentração basal em ppmv (partes por milhão em volume) na atmosfera é de aproximadamente 400 para CO₂, 1,85 para CH₄ e 0,33 para N₂O (WMO, 2016). Em relação a essas concentrações, as maiores preocupações no aumento das mesmas são com os gases CH₄ e N₂O, os quais possuem a capacidade de retenção da radiação infravermelha cerca de 28 e 265 vezes, respectivamente, quando comparados ao CO₂ para o mesmo intervalo de tempo em anos (IPCC, 2013). Por essa característica, o protocolo de *Kyoto* prevê que as emissões desses gases devem ser reduzidas e inventários anuais dos mesmos sejam produzidos (OECD, 2011).

Uma das formas de se caracterizar a influência de um GEE sobre o clima é por meio de seu potencial de aquecimento global (GWP). Este potencial é um índice que relaciona o tempo de residência do GEE na atmosfera, assim como o seu calor específico, a massa molar e sua absorvidade no infravermelho (EC, 2010; USEPA, 2011; IPCC, 2013). Esse índice é calculado em função de um intervalo de tempo em anos (20, 100, 500 anos), relacionado com a estabilidade e características do gás CO₂ (usado como referência), sendo atualmente utilizado como ferramenta para facilitar os trabalhos envolvidos com emissões antropogênicas e classificação dos GEE (IPCC, 2007; USEPA, 2011). Embora o GWP não tenha equivalência com o aumento da temperatura no planeta, esses valores servem como referência da capacidade de cada GEE em acumular energia no sistema climático do planeta. Baseado principalmente no forçamento radiativo ($W\ m^{-2}$) de cada GEE, o PAG são ferramentas importantes utilizadas em modelos climáticos e tomadas de decisão vinculadas em protocolos e programas de redução de emissões naturais e antropogênicas. Resumidamente, o forçamento radiativo relaciona a quantidade de energia absorvida pelo GEE, por unidade de área, em função do tempo, que seria perdida para o espaço caso esses gases não estivessem presentes. Analogamente, o GWP pode ser definido como o forçamento radiativo de um GEE ponderado em função do seu tempo de residência na atmosfera em comparação ao gás CO₂ (ELROD, 2009; SCHEUTZ et al., 2009; IPCC, 2013). A Tabela 1 apresenta as concentrações basais dos principais GEE, assim como seus respectivos forçamentos radiativos, tempo de residência na atmosfera e os potenciais de aquecimento global.

Tabela 1 - Valores dos potenciais de aquecimento global, concentrações basais, tempo de residência na atmosfera e forçamento radiativo de alguns dos principais gases causadores do efeito estufa de origem natural e antrópica.

GEE	Concentração basal (ppmv)	Forçamento radiativo ($W m^{-2}$)	Tempo de residência (anos)	GWP (100 anos)
CO ₂	400	1,82	-	1
CH ₄	1,845	0,48	12	28
N ₂ O	0,328	0,17	114	265
HFC-23	0,000024	0,0043	264	12400
CF ₄	0,000079	0,0040	50000	6630
SF ₆	0,0000073	0,0041	3200	23500

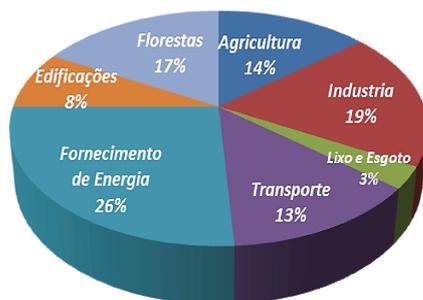
*Adaptado de IPCC, 2013

Os dados presentes na Tabela 1 mostram que o gás CO₂ apresenta o maior forçamento radiativo em comparação aos outros GEE. Isso indica uma maior influência na capacidade desse gás em absorver a radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre. Contudo, pode ser observado que o forçamento radiativo do CO₂ é apenas um pouco menos que 4 vezes o do CH₄ cuja a concentração chega a ser 200 vezes menor. Essa relação é um dos fatos que sustentam a capacidade do gás CH₄ em absorver mais radiação infravermelha comparativamente que o gás CO₂. De maneira análoga, podem ser comparados os valores de forçamento radiativo para os outros GEE na Tabela 1. Vale ressaltar, que comparar valores de forçamento radiativo não mede a real contribuição de um GEE com os efeitos de mudança climática ou alteração da temperatura no planeta, devido ao fato de não serem levados em conta as interações futuras desses gases na atmosfera. Por isso, os valores de GWP são ferramentas mais utilizadas para estratégias envolvendo mudanças no clima.

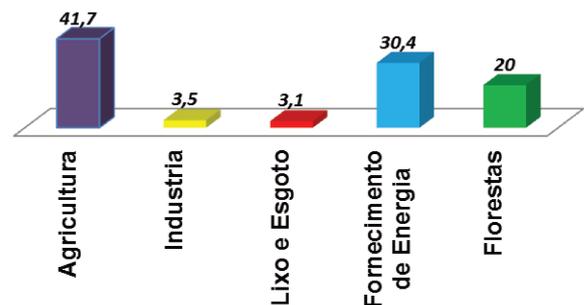
Constatada as possíveis contribuições para o aquecimento global e as emissões dos GEE em função dos seus GWP, o grande foco dos estudos para desenvolvimento de métodos para quantificação e amostragem desses gases passou a ser as fontes geradoras que contribuem para o aumento da concentração dos mesmos na atmosfera. As principais fontes são de maneira geral o foco de

estudo e preocupação com as emissões locais e que possam contribuir com as mudanças climáticas no globo. Em termos gerais, as emissões antrópicas no planeta ainda estão vinculadas com obtenção e geração de energia do petróleo e seus derivados, assim como no fornecimento de energia atribuída à queima de combustíveis fósseis. No entanto, o Brasil que possui a sua produção de energia elétrica praticamente em função de usinas hidroelétricas, pouco explora as emissões particulares dessa fonte. Muito se atribuiu, antigamente, como fontes limpas de geração de energia, contudo em função do metabolismo de sistemas aquáticos, reservatórios naturais e artificiais possuem capacidades, em função do tempo, equivalentes à termoelétricas e outros sistemas de geração de energia (MINISTÉRIO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2002, RUDD, 2000; PBMC, 2013 FEARNSIDE, 1995 – 2005; FURTADO, 2001; GUNKEL, 2009). Na Figura 2 são mostrados dados de emissão de GEE em toneladas de carbono equivalente, normalizados para o gás CO₂ por ano (tCO₂e ano⁻¹) de diferentes fontes geradoras no Brasil e no mundo.

A) *Fontes Globais de emissão de GEE*



B) *Fontes de emissão de GEE - Brasil*



*Adaptado de IPCC, 2007 e PBMC, 2013.

Figura 2 - Emissões de gases causadores do efeito estufa de diversas fontes no Brasil e no mundo. Valores percentuais referentes ao total emitido em carbono normalizado para o gás CO₂. **A)** Percentual global emitido de GEE em equivalente de carbono para as principais fontes emissoras. **B)** Percentual de emissão para as principais fontes emissoras de GEE no Brasil.

Entender a dinâmica das emissões de GEE em suas fontes geradoras é a principal e uma das primeiras medidas a serem tomadas para definição de estratégias de amostragem e quantificação dessas emissões. Dessa forma, podem-se definir quais técnicas são mais adequadas, quais volumes de amostra são representativos daquela emissão e qual a correlação dos dados obtidos num cenário de emissão local ou global. Discutem-se essas premissas devida a dificuldade na obtenção de dados em reservatórios de água natural e artificial, por exemplo, ou como de uma pluma de emissão de uma indústria. Em ambos os casos, fatores como ciclos biogeoquímicos dos sistemas aquáticos ou antropogênicos, microclimáticos e físicos influenciam na obtenção de medidas realistas desses sistemas. A Figura 3 mostra como exemplo uma esquematização de emissões de GEE em um reservatório de água natural e/ou artificial.

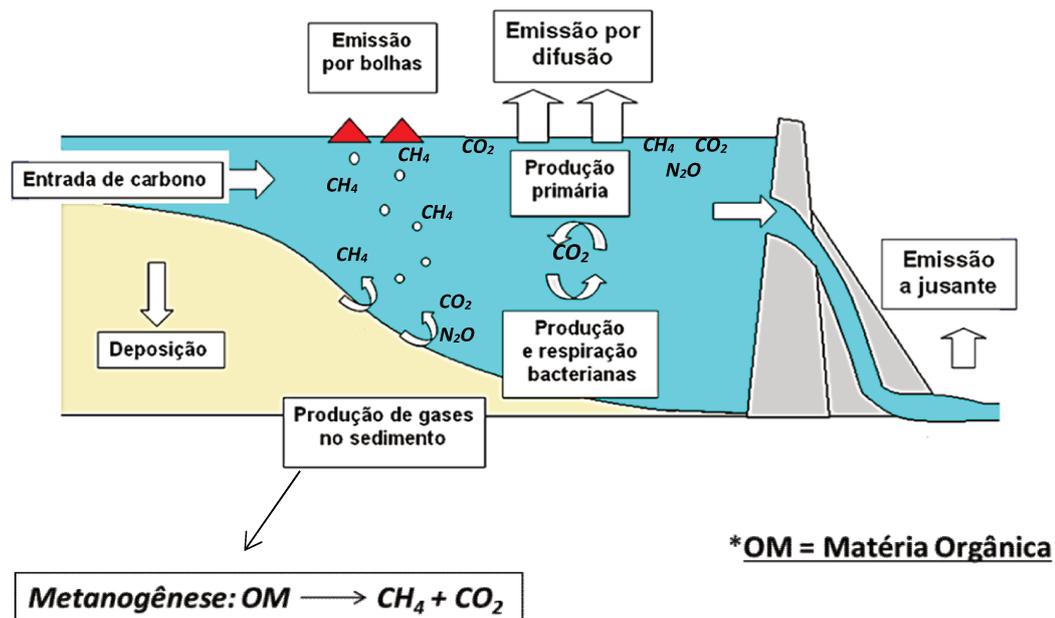


Figura 3 – Esquema da emissão de GEE em reservatórios de água natural e/ou artificial. A produção de GEE em sistemas aquáticos se deve principalmente pelas atividades metabólicas dos organismos presentes, em particular *archaeas*. Os impactos causados na comunidade aquática podem estar relacionados com o aumento na emissão de GEE em função da variação dos níveis de água e o aporte/renovação de sedimentos nesses sistemas.

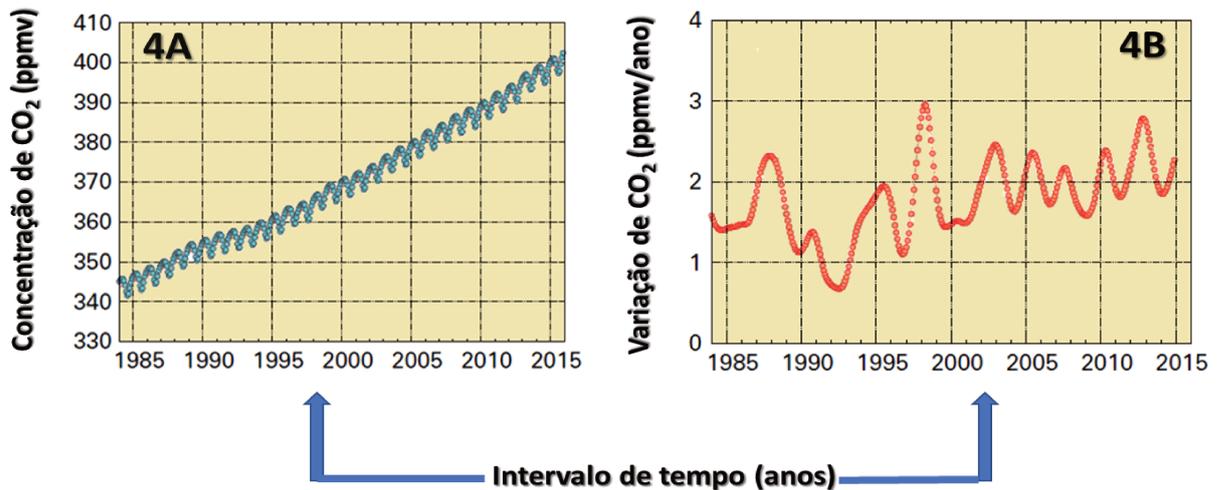
Tendo em vista a complexidade que alguns sistemas apresentam para obtenção de dados representativos, verifica-se uma tendência na adoção de técnicas que se baseiam na quantificação ou amostragem contínua dos GEE. Contudo, amostras discretas ainda são muito utilizadas para obtenção de dados relativos a diversas fontes de emissão, como por exemplo, dados de emissão em câmaras estáticas para medidas de N₂O na agricultura. Características referentes as principais técnicas e estratégias de amostragem serão apresentadas e discutidas mais adiante. Serão apresentados e discutidos a seguir as principais características e fontes geradoras dos gases CO₂, CH₄, N₂O e vapor de água, objetos de estudo desse trabalho.

3.1.1. DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

Dentre os GEE, o CO₂ é aquele que apresenta maior contribuição com os fenômenos de mudança e alteração do sistema climático do planeta. Produzido naturalmente e por fontes antropogênicas, esse gás contribui por aproximadamente 65% do forçamento radiativo total dos GEE na atmosfera (WMO, 2009 - 2016 EC, 2011 USEPA, 2011 IPCC, 2007 - 2013). Atualmente, com uma concentração basal de aproximadamente 400 ppmv, a concentração desse gás vem aumentando na atmosfera nos últimos anos, mesmo depois de tratativas para diminuir as emissões antrópicas em todo globo, como o tratado de *Kyoto*, por exemplo.

Nos últimos 10 anos, o incremento da concentração de CO₂ está relacionado com o aumento em 81% no valor do forçamento radiativo dos GEE na atmosfera (WMO, 2016). Desde o período pré-industrial, sua concentração aumentou em mais de 140%, muito em função da queima de combustíveis fósseis e biomassa, produção de materiais da construção civil, particularmente cimento, desflorestamento e as mudanças no uso e ocupação do solo (WMO, 2016; USEPA, 2011; IPCC, 2013). As emissões desse gás correspondem a mais de 80% do total de emissões de GEE no planeta, sendo que 50% estão vinculadas à queima de combustíveis fósseis para geração de energia, transportes e eletricidade (UNESCO, 2009; IPCC, 2013; WMO, 2016).

A Figura 4 apresenta o aumento da concentração de CO₂ em 30 anos de medidas realizadas (Figura 4A) em diversas partes do globo pelo grupo de trabalho em investigação em GEE, do inglês *Global Atmosphere Watch* (GAW), assim como a taxa de variação para o mesmo período (Figura 4B).



Modificado de WMO, 2016.

Figura 4 – Aumento da concentração de CO₂ ao longo de 30 anos de medidas em diversas partes do planeta. Na Figura 4A são mostrados os valores de 1985 a 2015. Na Figura 4B mostra a taxa de variação para o mesmo período.

As projeções do IPCC para a concentração de CO₂ são de aproximadamente 500 ppmv no ano de 2030. Um aumento de 25% considerando os valores atuais e que pode impactar diversos sistemas ambientais (*i.e.*, acidificação de oceanos). Naturalmente, o gás é regulado pelo ciclo do carbono na natureza fazendo parte do metabolismo de plantas e incorporado pelos solos e oceanos. Os maiores fluxos entre compartimentos ambientais aportando carbono são verificados entre a atmosfera e a biota terrestre que desempenham importante papel no controle da concentração de CO₂ no planeta (LOVETT et al., 2006; IPCC, 2013). Devido ao aumento das emissões antropogênicas, o desbalanço entre esses compartimentos está impactando o clima terrestre por meio do aquecimento global evidenciado ao longo dos anos. Um dos principais motivos é devido ao lento processo de reciclagem do CO₂ atmosférico por meio da vegetação terrestre, oceanos e solos, contribuindo de forma cumulativa a presença desse gás na atmosfera (IPCC, 2013; WMO, 2016).

As emissões de CO₂ no Brasil, assim como entre outras partes do mundo estão vinculadas com os processos de obtenção de energia pelos combustíveis fósseis. Entretanto, o maior percentual de emissões de CO₂ ainda é atribuído às mudanças no uso e ocupação do solo (SEEG, 2016). Da década de 1970 até o ano de 2016, as emissões relativas à CO₂ aumentaram em mais de 1800% em função do desenvolvimento industrial, tecnológico e a expansão agrícola e da agropecuária no país. Nos últimos 15 anos, com incentivo do governo federal no aumento de fiscalizações e compromissos firmados com acordos internacionais relacionados à mudança do clima, as emissões de CO₂ foram reduzidas em aproximadamente 50% (Figura 5A).

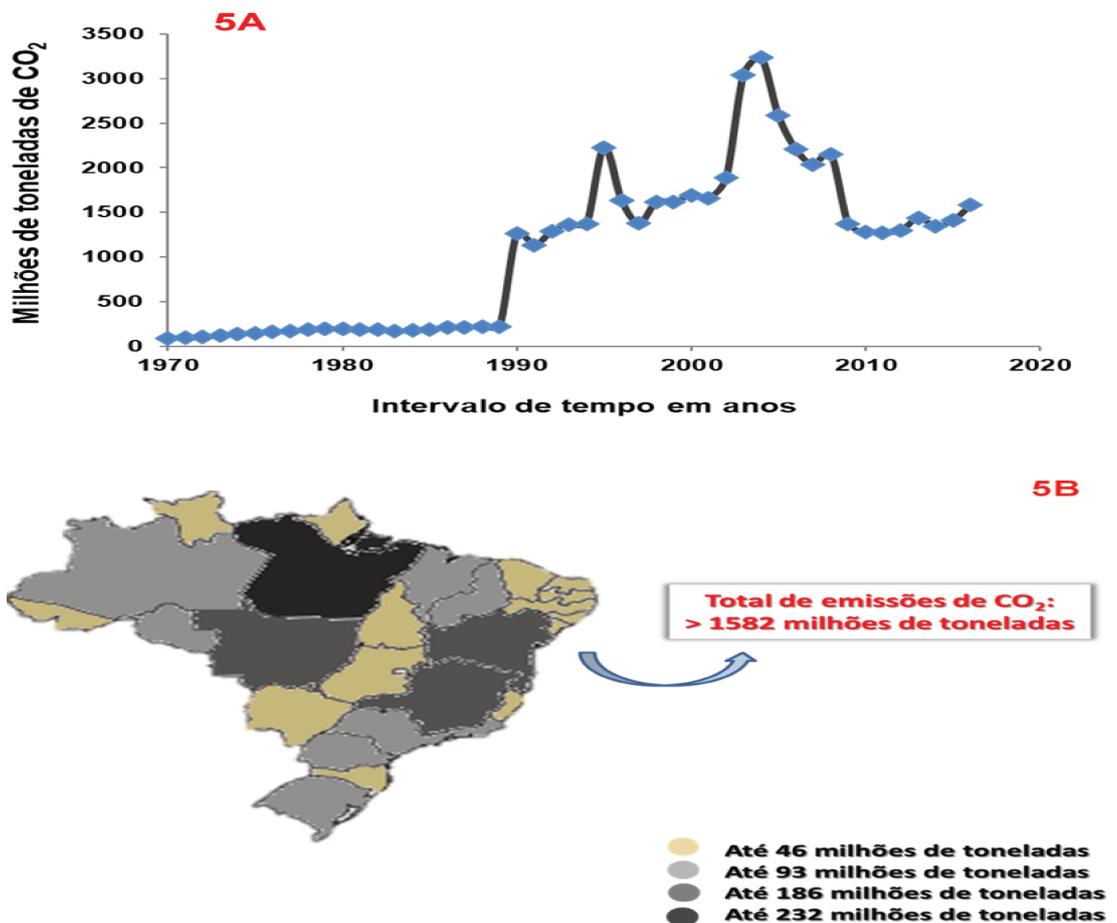
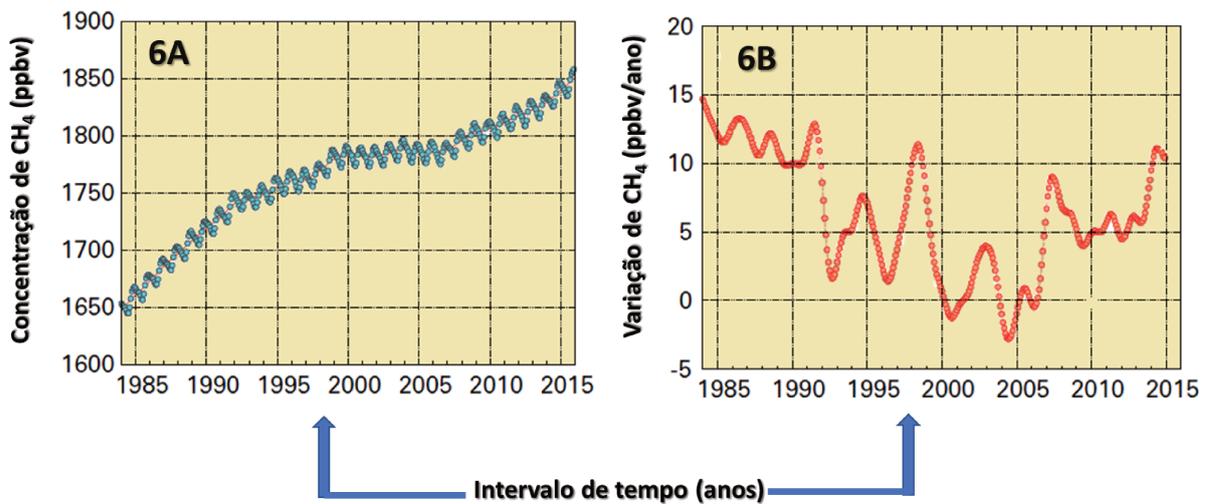


Figura 5 – Emissões totais de CO₂ no Brasil da década de 70 até o ano de 2016. Na Figura 5A é mostrada a evolução da emissão de CO₂ em milhões de toneladas. Na Figura 5B, são mostradas as emissões estimadas para cada estado brasileiro em milhões de toneladas de CO₂ (SEEG, 2016).

Em relação à redução no total de emissões de CO₂, destacam-se a diminuição no desmatamento da floresta amazônica e investimentos na produção de energia elétrica por fontes mais limpas (*i.e.*, eólica). Um detalhe importante é a diferença significativa de emissões de CO₂ entre regiões com índices econômicos e de desenvolvimentos comparativamente diferentes, como no caso dos estados de São Paulo e Pará (Figura **5B**). O estado de São Paulo possui o maior percentual de suas emissões ligadas ao setor energético. Já o estado do Pará, possui praticamente o total de suas emissões vinculadas à mudanças no uso e ocupação do solo, particularmente desflorestamento e atividades agrícolas (SEEG, 2016). Até o ano de 2020, o Brasil almeja cortar em até 37% o total de emissões em GEE. Contudo, ainda é necessário uniformizar de forma equivalente seu quadro de emissões em todo território nacional.

3.1.2. METANO (CH₄)

O gás CH₄ é o que apresenta maior concentração entre os GEE desconsiderando o percentual de CO₂ na atmosfera. Com uma concentração basal de aproximadamente 1,85 ppmv, o gás contribui com 17% do forçamento radiativo total dos GEE na atmosfera. Desde o período pré-industrial, sua concentração aumentou mais de 250%, apresentando forte tendência cumulativa em função das suas principais fontes emissoras (WMO, 2016; USEPA, 2011; IPCC, 2013). Em compensação, foi o gás que apresentou períodos de maior oscilação na taxa de variação de sua concentração na atmosfera. No período de 1985 a 2015 apresentou taxas de crescimento próximas de zero nos anos 2000 e tendências praticamente estáveis entre os anos de 2003 a 2007 (Figura **6A** e **6B**). Contudo, a partir de 2007 apresentou alta taxa de crescimento (~ 10 ppbv/ano), atribuindo-se essa tendência à grande expansão na produção agrícola e pecuária, bem como, na extração de combustíveis fósseis. Não existem indícios para explicar as variações praticamente negativas de CH₄ nos anos 2000, da mesma forma, aos altos valores apresentados nos últimos anos. Não se sabe se são processos curtos de flutuação natural na atmosfera terrestre, haja vista as reações fotoquímicas que o gás apresenta com radicais hidroxila e outros agentes oxidantes que influenciam no seu tempo de residência na atmosfera ou processos de renovação de fluxos envolvendo a biota terrestre.



Modificado de WMO, 2016.

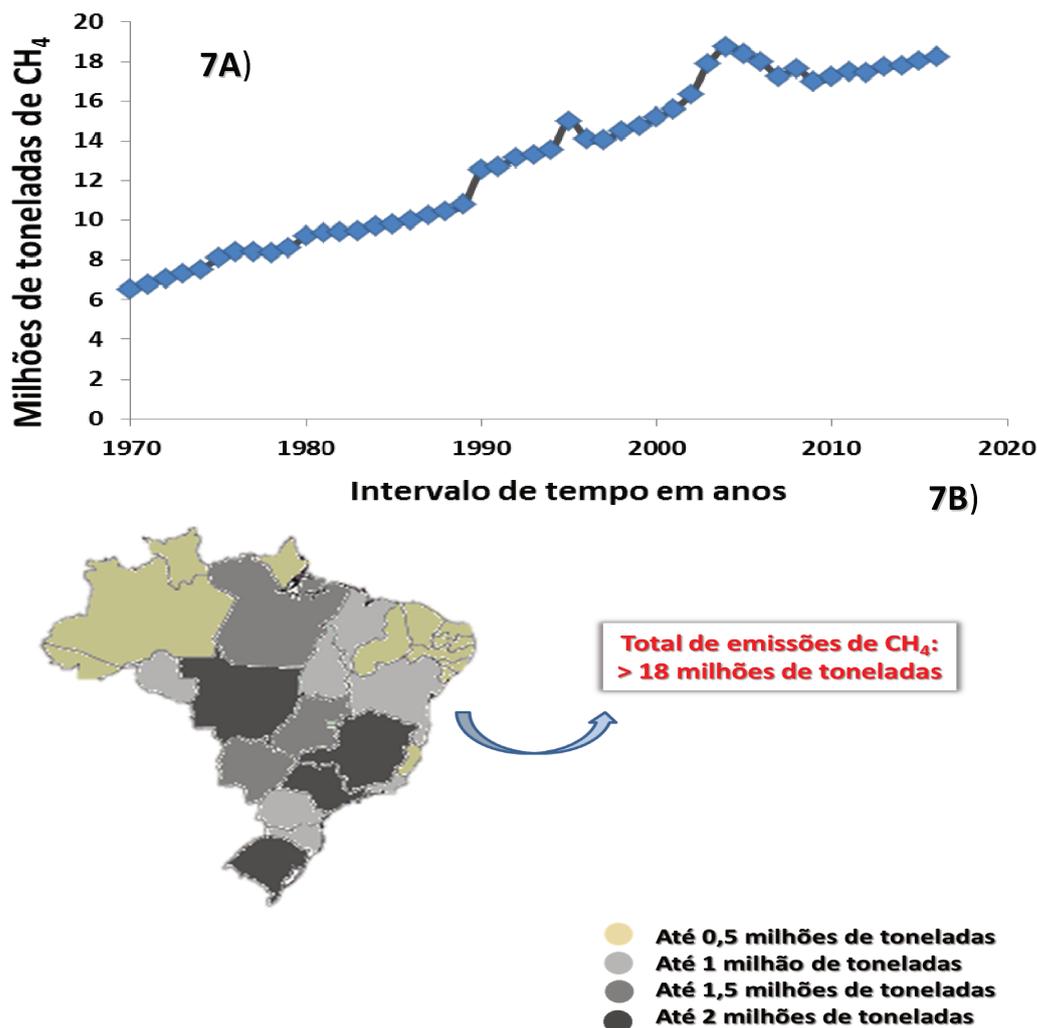
Figura 6 – Aumento da concentração de CH₄ ao longo de 30 anos de medidas em diversas partes do planeta. Na Figura **6A** é mostrada a evolução da concentração de CH₄ no período de 1985 à 2015. Na Figura **6B** mostra a taxa de variação para o mesmo período, destacando-se a estabilidade na evolução da concentração nos anos 2000.

Segundo estimativas do IPCC, até 65% do total de emissões de CH₄ podem ser consideradas de fontes antropogênicas. As principais fontes estão relacionadas com a produção agrícola (arroz e similares), agropecuária (ruminantes), aterros sanitários, lixões, tratamento de efluentes/resíduos sólidos, represamento de lagos e construção de *wetlands*. As emissões naturais estão relacionadas basicamente com fluxo fugitivos de fontes geológicas que estocam CH₄ tanto na forma gasosa como na forma de hidratos de CH₄. Os hidratos de CH₄ apresentam potencial de emissão inúmeras vezes maior que as médias de emissão anual, contudo são considerados fontes estáveis em condições de baixa temperatura e altas pressões. Somam-se à essas emissões aquelas vinculadas com lagos e represamentos naturais, como pântanos, por exemplo (IPCC, 2013).

Resumidamente, as emissões de CH₄ possuem correlação com sistema em condições anóxicas e na presença de microorganismos anaeróbios, especialmente metanogênicos, que metabolizam moléculas como H₂ e CO₂ produzindo o gás. Ademais, dentro das principais utilizações de CH₄, destacam-se emissões fugitivas

no fornecimento e queima de gás natural e biogás (60 a 80% de CH₄) e na produção de metanol/hidrogênio na indústria química.

No Brasil, as emissões de CH₄ aumentaram em mais de 300% desde a década de 70, em função da grande expansão e desenvolvimento dos setores da agropecuária e agricultura, considerados pilares da economia brasileira (Figura 7A). Essas emissões são vinculadas à fermentação entérica de ruminantes e dejetos de animais (EMBRAPA, 2016).



*Adaptado de SEEG, 2016

Figura 7 – Emissões totais de CH₄ no Brasil da década de 70 até o ano de 2016. Na Figura 7A é mostrada a evolução da emissão de CH₄ em milhões de toneladas. Na Figura 7B, são mostradas as emissões estimadas para cada estado brasileiro em milhões de toneladas de CH₄.

Ainda na Figura 7, ressaltam-se as emissões do estado de São Paulo que são majoritariamente provindas do setor de gerenciamento de resíduos, como aterros sanitários, lixões e estações de tratamento de esgoto, além das emissões referentes aos estados de Mato Grosso, Minas Gerais e Pará com percentuais atrelados à agricultura e pecuária.

No que concerne ao setor energético, observa-se que ainda são precários os estudos de emissão de GEE relativos a represamento natural e artificial de água no Brasil, onde as gerações de energia elétrica provenientes de hidrelétricas correspondem a mais de 75% da capacidade instalada no país (MINISTÉRIO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2002). Hidrelétricas são importantes fontes de CH₄, que em função da área represada e o aporte de carbono nesses reservatórios, podem emitir de maneira significativa e comparativa às principais fontes geradoras de CH₄ no país (RUDD, 2000).

3.1.3. ÓXIDO NITROSO (N₂O)

Dos principais GEE emitidos tanto naturalmente e por fontes antropogênicas, o N₂O é aquele que apresenta uma das maiores capacidades em absorver radiação infravermelha, além de possuir considerável tempo de residência na atmosfera (> 100 anos). Com uma concentração basal de aproximadamente 0,33 ppmv, o gás contribui em até 6% do forçamento radiativo total dos GEE na atmosfera (WMO, 2016; IPCC, 2013). Possui a terceira maior concentração entre os principais GEE, apresentando um incremento de mais de 120% desde o período pré-industrial. Nos últimos 30 anos foi o GEE, entre os principais, que mostrou maior tendência cumulativa na atmosfera, não apresentando períodos com taxas de variação próximas de zero como CH₄ (Figuras **8A** e **8B**).

O aumento gradativo da concentração de N₂O pode ser impactante, não só na sua capacidade em perturbar o sistema climático do planeta, mas também em sua química na atmosfera, particularmente com o ozônio presente na estratosfera. A presença do GEE está fortemente ligada com a depleção da concentração de ozônio, gás que tem papel importante em filtrar as radiações na região do UV emitidas pelo Sol e que atinge a superfície terrestre (NOAA, 2012; IPCC, 2013). A

formação de óxidos derivados da fotólise do N_2O são os principais responsáveis pela depleção de ozônio (Equação 1):

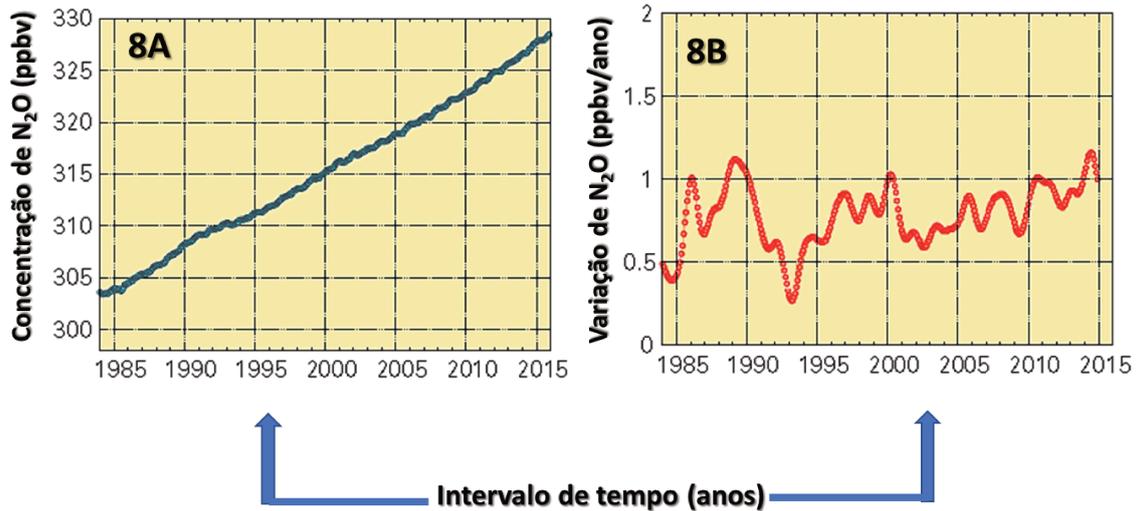


Figura 8 – Aumento da concentração de N_2O ao longo de 30 anos de medidas em diversas partes do planeta. Na Figura **8A** é mostrada a evolução da concentração de N_2O no período de 1985 à 2015. Já na Figura **8B** mostra a taxa de variação para o mesmo período. Observa-se tendência do crescimento da concentração do gás na atmosfera.

Entre os GEE, N_2O é o que apresenta o maior número de emissões relacionadas à fontes naturais com aproximadamente 60% do total. A principal fonte de emissão é devida aos processos de metabolismo de microorganismos, em destaque bactérias, que realizam reações de nitrificação e desnitrificação. Essas reações fazem parte das etapas do ciclo de nitrogênio na superfície terrestre e por meio delas ocorre o balanço das diferentes espécies derivadas do gás entre os compartimentos ambientais (*i.e.*, NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^-). Basicamente, esses microorganismos fazem fixação do nitrogênio gasoso, convertendo o gás em amônia, que é utilizada em diversas reações bioquímicas. Algumas plantas leguminosas, em simbiose com bactérias, podem participar dos processos envolvendo a fixação de nitrogênio gasoso contribuindo analogamente na emissão de N_2O para atmosfera. Outras importantes fontes são os sistemas aquáticos, como

reservatórios naturais, estuários, lagos e oceanos. As emissões antropogênicas de N_2O estão relacionadas com 30 à 45% do total e são oriundas de processos industriais (produção de nylon, ácido nítrico, queima de nitrato de amônio), atividades agrícolas/agropecuárias (fertilizantes, produção de leguminosas) e na queima de combustíveis fósseis e biomassa (EC, 2010; USEPA, 2011; IPCC, 2013).

No Brasil as emissões de N_2O aumentaram em aproximadamente 350% desde a década de 70, impulsionadas pela aceleração e desenvolvimento de atividades agrícolas, particularmente na aplicação de fertilizantes em solos e a produção de espécies leguminosas (Figura 9).

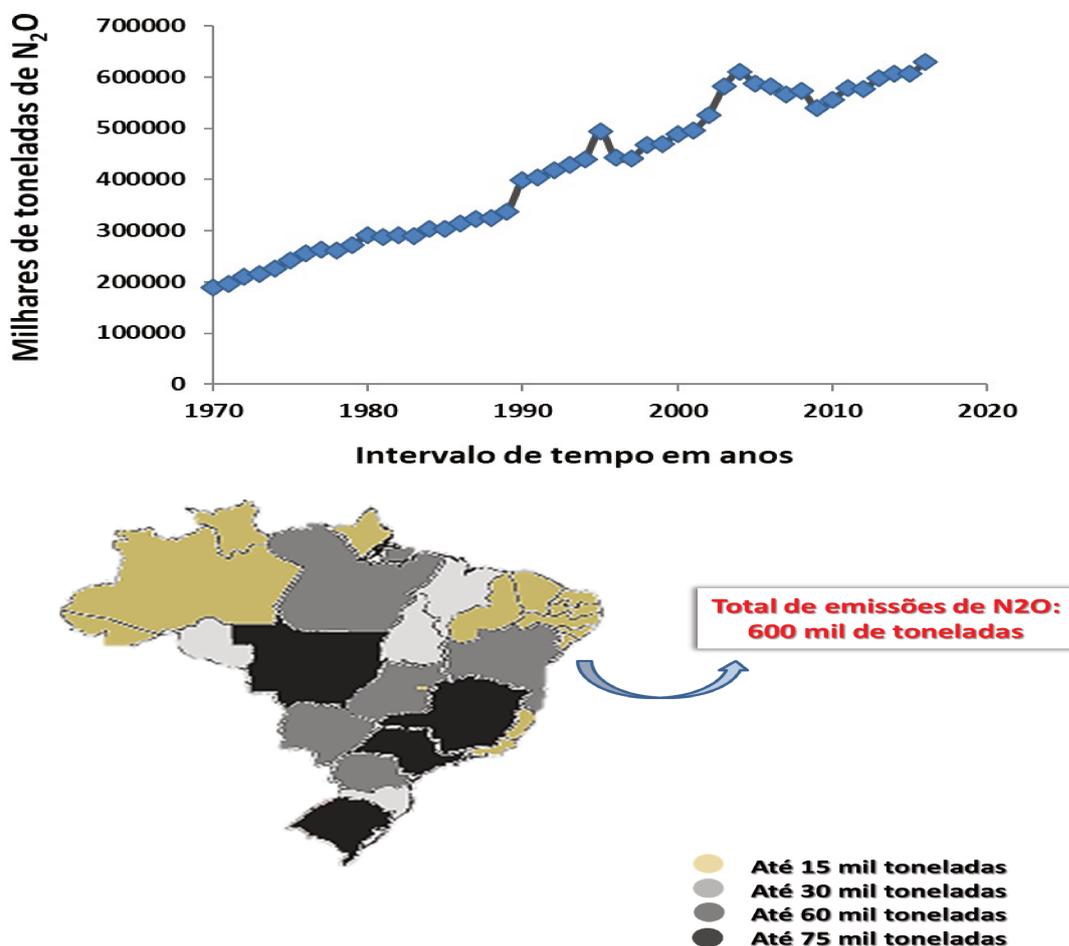


Figura 9 – Emissões totais de N_2O no Brasil da década de 70 até o ano de 2016. Na Figura **9A** é mostrada a evolução da emissão de N_2O em milhares de toneladas. Já na Figura **9B**, são mostradas as emissões estimadas para cada estado brasileiro em milhares de toneladas de N_2O .

Os estados de Mato Grosso, Rio Grande do Sul, Minas Gerais e São Paulo contribuem com até 40% do total de emissões de N₂O no país (Figura 9B), majoritariamente por atividades agrícolas/agropecuárias, seguidas de mudanças no uso e ocupação do solo. Ressalta-se que as emissões vinculadas às mudanças no uso e ocupação do solo possuem os maiores percentuais apenas no estado do Amazonas, em todos os outros, as emissões de N₂O são predominantes do setor da agricultura.

3.1.4. VAPOR DE ÁGUA

O vapor de água é o principal GEE na atmosfera, possui a maior concentração relativa, e conseqüentemente a maior contribuição para os efeitos de aquecimento do sistema climático terrestre. Contudo, o vapor de água é fortemente regulado pelos efeitos de variação de temperatura do planeta (*i.e.*, condensação e precipitação), influenciando no tempo de residência do vapor na atmosfera. Por comparação, o gás CH₄ possui um tempo de vida na atmosfera de aproximadamente 100 anos, já o vapor de água, algo em torno de 10 dias em função dos efeitos de temperatura e fluxos dos sistemas hidrológicos do planeta. Dessa forma, embora de fato o vapor de água contribua de maneira significativa na absorção da radiação infravermelha, possui maior reciclagem entre os compartimentos ambientais e por consequência, possui uma influência secundária quando comparada com os efeitos cumulativos dos outros GEE em perturbar o sistema climático terrestre (IPCC, 2013).

Diferente dos outros GEE, o aumento da concentração de vapor de água na atmosfera (*i.e.*, umidade relativa) está majoritariamente relacionado com efeitos de variação de temperatura no globo do que pelos efeitos de emissões naturais e/ou antropogênicas. As fontes naturais de vapor de água são reguladas pelos processos de evaporação de sistemas aquáticos e de evapotranspiração de plantas e animais. Já as fontes antropogênicas estão vinculadas as atividades agrícolas, como a irrigação (incrementa-se a evaporação), resfriamento de plantas de geração de energia e marginalmente na combustão de combustíveis fósseis e biomassa. Emissões de vapor de água por fontes antropogênicas podem ser consideradas negligíveis em comparação as fontes de emissão natural. Entretanto, essa afirmação ainda é válida apenas para o vapor de água troposférico (IPCC, 2013). Existem indícios do aumento da concentração de vapor de água estratosférico devido a

oxidação de CH₄ levando num aumento do forçamento radiativo nessa camada da atmosfera.

Devido às características do vapor de água em absorver a radiação infravermelha, muito se questiona sobre os efeitos dos outros GEE com clima. No entanto, é observado que em função do aumento da concentração dos GEE na atmosfera, maiores quantidades de vapor de água estão sendo recicladas entre os compartimentos ambientais, influenciando no clima de diversas regiões no planeta.

3.2. PRINCIPAIS MÉTODOS DE AMOSTRAGEM DE GEE

Desde a medição de CO₂ na atmosfera em 1957, feita por *Charles D. Keeling*, com o intuito de verificar uma possível relação entre o aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera com as atividades antrópicas, o interesse na amostragem e análise de GEE tornou-se uma prática constante no mundo (KEELING, 1960). A amostragem discreta feita por *Keeling*, naquela época com frascos de vidro, para as grandes torres de observação on-line utilizadas atualmente, mostram a grande mudança nas estratégias de aplicação dos métodos de coleta de amostras de ar com intuito de avaliar a contribuição de emissões locais e/ou globais dos GEE no planeta (NOAA, 2012).

De uma maneira geral, os métodos para amostragem de GEE podem ser divididos em: (1) amostragem discreta e (2) amostragem contínua (THONING e WANNINKHOF, 1993). A amostragem discreta é composta por medidas isoladas no tempo ou no espaço, onde por meio delas a amostra é armazenada e levada para análise em laboratório (Figura 10A). Nesse tipo de amostragem, observa-se o uso de frascos evacuados ou com atmosfera inerte (*i.e.*, ar sintético), cilindros, *sampling bags*, seringas *gastight*, câmaras estáticas ou flutuantes, entre outros (NOAA, 2012; GUILLOT e BEGHI, 2008; FAN *et al.*, 2011; JANNI *et al.*, 2011; SAPKOTA *et al.*, 2014). Já a amostragem contínua, baseia-se em medidas contínuas da amostra, ou seja, a amostra passa por um sistema no qual ela é amostrada e em seguida analisada. Neste tipo de procedimento utiliza-se sistemas que aspiram o ar amostrado e o direcionam para equipamentos que irão realizar a análise dos compostos de interesse (Figura 10B). É muito comum a utilização de sistemas

compostos por bombas de amostragem para sucção de amostras de ar (*i.e.*, bomba de diafragma, amostradores automáticos).

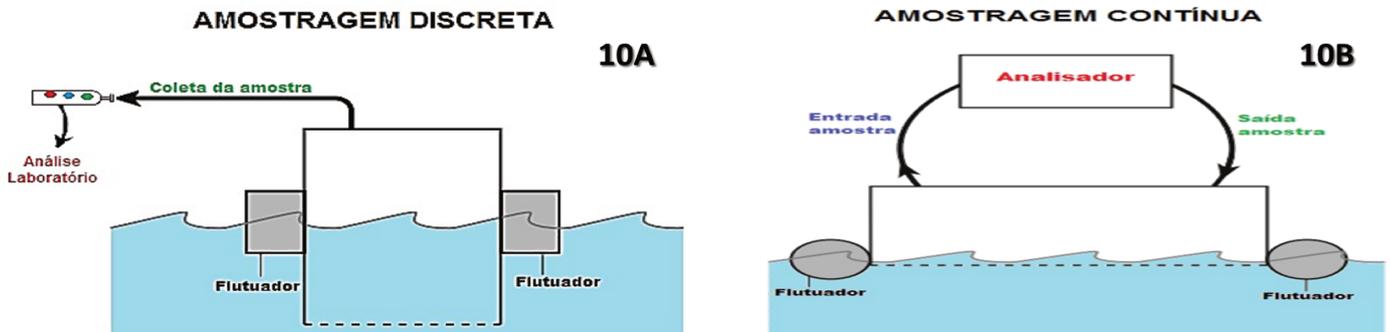


Figura 10 – Esquema e exemplo da aplicação dos métodos de amostragem discreta (Figura 10A) e contínua (Figura 10B) para coleta de amostras de ar para análise de GEE na interface ar/água.

No exemplo da Figura 10, é utilizada uma câmara suportada em flutuador para medidas de GEE na interface ar-água, comumente utilizada em reservatórios de água (*i.e.*, hidrelétricas, lagos). A aplicação dos métodos de amostragem discreta ou contínua permite a composição de modos diferentes de trabalho para avaliação do *headspace* da câmara flutuante (BASTIEN, *et al.*, 2011). A amostragem discreta envolve mais etapas de procedimentos analíticos (armazenagem, condicionamento, transporte) em comparação à amostragem contínua (análise simultânea à coleta), o que pode acarretar propagação de erros. Entretanto, a amostragem contínua pode demandar usos elevados de energia e preparo de amostras em campo, em função da técnica analítica utilizada (*i.e.*, remoção de umidade relativa), o que pode influenciar no número de medidas e de estrutura necessária. Além disso, a amostragem contínua pode ter maior influência de fatores naturais, tais como umidade relativa, temperatura, chuvas, entre outros. Dessa forma, a escolha do método de amostragem fica a critério da representatividade da amostra em função do espaço e tempo. Amostras discretas podem ser coletadas em intervalos de tempo e em diferentes locais para aumentar o espaço amostral. Analogamente, processos de obtenção de amostras continuamente com a mesma representatividade espacial e temporal podem ser obtidas (LAMBERT e FRÉCHETTE JL, 2005). Nos dois casos, o volume de amostra é regulado pela sensibilidade instrumental, pelos níveis de concentração do analito, pela localização geográfica/sazonalidade climática e

principalmente pelas características de emissão do local de amostragem (*i.e.*, metabolismo do sistema aquático, fumaça industrial).

Uma abordagem amplamente utilizada combinando amostragens discretas e contínuas com objetivo de obtenção de amostras contendo GEE com representatividade global é realizado pelo projeto intitulado: “rede de amostragem de ar” (*Air Sampling Network*), de cooperação mundial, executado pelo laboratório ESRL, do inglês *Earth System Research Laboratory*, do instituto NOAA, do inglês *National Oceanic Atmospheric Administration*. Neste projeto há uma distribuição de frascos para vários locais no mundo (trabalho voluntariado) e a utilização de observatórios espalhados em locais remotos no globo (Alasca, Antártida). A instalação desses observatórios permite a avaliação dos níveis de concentração de GEE na atmosfera, pois esses locais possuem mistura de ar homogênea e não estão contaminados com a poluição de fontes locais (Figura 11).

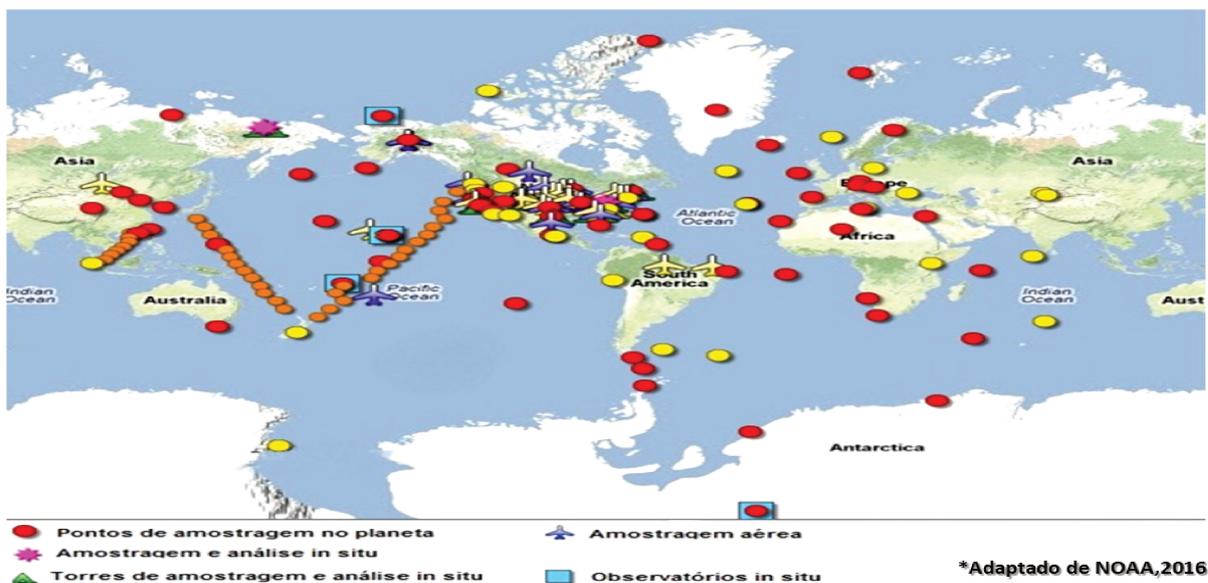


Figura 11 - Distribuição de pontos amostrais e a utilização de amostragem discreta e contínua para quantificação de GEE em diferentes locais no planeta. Os círculos em vermelho e laranja, são pontos de amostragem utilizando frascos para coleta de amostras discretas. Os asteriscos em roxo, são pontos amostrais onde são realizadas amostragens contínuas. Da mesma forma, são usadas torres elevadas e aeronaves para coleta de amostras discretas e ou contínuas em função do espaço e tempo.

A distribuição de pontos amostrais na Figura 11 pode ser abordada por duas perspectivas: os pontos individuais podem fornecer informações regionais, ou os dados de um conjunto de pontos amostrais podem retratar um cenário global. Isso demonstra que a amostragem global é um fator de decisão subjetivo para o tipo de trabalho a ser realizado. Fatores como a variabilidade dos pontos amostrais e a repetibilidade nas medidas influenciam no enfoque ao tipo de amostragem a ser realizada.

Existem vários equipamentos e materiais que podem ser adaptados para amostragem de GEE em diferentes fontes de emissão. Na Figura 12 são mostrados alguns exemplos de aplicação de materiais e equipamentos para amostragem discreta e contínua de amostras de ar para avaliação de GEE.



Figura 12 – Exemplos de materiais e equipamentos para amostragem de amostras de ar para avaliação de GEE. Na Figura **12A**, uma aplicação de câmara flutuante com amostragem contínua. Na Figura **12B**, utilização de uma câmara estática para avaliação de emissão de gases na interface ar-solo. Já na Figura **12C**, aplicação de uma célula de medida espectrofotométrica para análises de amostras ar. Finalmente, a Figura **12D**, mostra uma bomba amostradora e um *sampling bag* para coleta de amostras discretas.

O que pode ser observado na literatura é que diferentes abordagens de amostragem são utilizadas para criar condições de análise em tempo real das emissões de GEE. Com isso, é possível avaliar o balanço desses gases nos sistemas biogeoquímicos de maneira constante, o que permite um melhor entendimento desses processos (BAKWIN et al., 1998; BALDOCCHI et al., 2001; BASTVIKEN et al., 2004; ALVES et al., 2012). No que diz respeito aos avanços nos métodos de amostragem de GEE, percebe-se que o desenvolvimento de novos equipamentos e materiais utilizados nos processos de coleta de ar sofreu ao longo dos anos sensíveis adaptações e mudanças que promoveram melhorias na armazenagem, estabilidade, transporte, custo e facilidade de manusear esse tipo de amostra ambiental, que de certa forma não é tão usual como amostras de água ou solo.

3.3. PRINCIPAIS TÉCNICAS DE QUANTIFICAÇÃO DE GEE

Como discutido anteriormente, a concentração dos GEE na atmosfera tem aumentado significativamente ao longo dos anos devido às atividades antrópicas. Entretanto, a concentração desses gases ainda é considerada como traço no âmbito ($< 0,1\%$) da composição da atmosfera terrestre. Devido às baixas concentrações dos GEE na atmosfera, as técnicas analíticas que normalmente apresentam maior resposta para aplicações ambientais e sensibilidade para análise desses gases traços, são as técnicas espectroscópicas e a cromatografia gasosa (NEFTEL *et.al.*, 2006; MIN *et.al.*, 2009; DELPHINE e JIMENEZ, 2010). Com o desenvolvimento da instrumentação analítica, atualmente existem diversos instrumentos utilizando essas técnicas em aplicações analíticas para determinar a concentração dos principais GEE presentes na atmosfera. Esses instrumentos, ao longo dos anos, sofreram mudanças em seus arranjos visando a melhoria da sensibilidade, seletividade, resolução, repetibilidade, reprodutibilidade, calibração, rapidez, portabilidade e robustez dos métodos analíticos desenvolvidos voltados à determinação de espécies presentes em matrizes atmosféricas (NEFTEL *et.al.*, 2006; MIN *et.al.*, 2009).

3.3.1. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

As técnicas espectroscópicas são baseadas na quantificação da radiação absorvida ou emitida pelas moléculas e/ou pelas espécies atômicas de interesse. Os GEE avaliados por esse trabalho são comumente quantificados por técnicas espectroscópicas que utilizam as regiões do infravermelho médio (MIR) e infravermelho próximo (NIR). A região do NIR compreende de 0,78 μm a 2,5 μm do espectro eletromagnético, onde são observadas transições eletrônicas compostas por sobretons e bandas de combinação de vibrações fundamentais (GAUGLITZ e VO-DINH, 2006; SIESLER, *et al.*, 2008). Já a região do MIR é localizada de 2,5 μm a 50 μm , onde transições eletrônicas de vibrações fundamentais características de ligações químicas são notadas (JULIAN e MIZAIKOFF, 2016).

Em função das características do espectro eletromagnético para cada uma dessas regiões, vários arranjos instrumentais (fontes de emissão, seletores, caminho óptico, filtros de interferência, detectores, entre outros) podem ser utilizados visando aplicações de campo ou em laboratório para medidas isoladas ou simultâneas de GEE (HODGKINSON e TATAM, 2013; PIATT e STUTZ, 2008). Aliás, essas características são muito utilizadas para classificar a aplicação das técnicas espectroscópicas na quantificação desses gases. Alguns autores classificam as técnicas espectroscópicas como de aplicação remota ou de aplicação *in situ* (PIATT e STUTZ, 2008).

Em função da aplicabilidade dessas técnicas em medidas atmosféricas, os sistemas de detecção mais utilizados são aqueles que empregam as seguintes técnicas espectroscópicas: NDIR, do inglês, *non-dispersive infrared*, TDLAS, do inglês, *tunable diode laser absorption spectroscopy*, FTIR, do inglês, *Fourier transform infrared*, LIDAR, do inglês, *light detection and ranging* e CRDS, do inglês, *cavity ringdown spectroscopy* (MEYER e SIGRIST, 1990; GRIFFITH, 2002; UOTILA, *et al.*, 2005; SHAO *et al.*, 2010; GRIFFITH, *et al.*, 2012; HODGKINSON e TATAM, 2013; DINH *et al.*, 2016). Essas técnicas têm em comum a possibilidade de monitoramento dos GEE tanto de forma contínua, quanto de forma discreta. Quando utilizados de forma contínua, o monitoramento pode ser remoto (LIDAR, TDLAS) ou *in situ* (NDIR, TDLAS, FTIR, CRDS). Outra característica que estes sistemas possuem, diz respeito ao arranjo da luz (caminho óptico), que pode ser tanto em

sistema aberto (*open path* – LIDAR, FTIR) ou fechado (*closed path* - NDIR, TDLAS, FTIR, CRDS). Em função da aplicação, essas técnicas podem ainda ser divididas em função da detecção, que podem ser por medidas de atenuação (NDIR, FTIR, CRDS) ou espalhamento da radiação infravermelha (LIDAR, TDLAS). Diversos trabalhos na literatura mostram a aplicabilidade desses sistemas nas regiões do MIR com diferentes aplicações ambientais (MEYER e SIGRIST, 1990; UOTILA, et.al., 2005; PLATT e STUTZ, 2008, HODGKINSON e TATAM, 2013). A região do NIR ainda é pouca explorada, contudo devido ao custo mais baixo da instrumentação requerida pelas técnicas citadas, a região vem cada vez ganhando mais espaço e sendo utilizada em equipamentos comerciais, baseados em NDIR e CRDS para aplicações em determinações ambientais como, monitoramento agrícola e na determinação de gases na atmosfera.

Com o desenvolvimento de novos materiais e o melhor entendimento das características fundamentais da interação da radiação eletromagnética com a matéria, as técnicas espectroscópicas atualmente são utilizadas na quantificação de praticamente todos os GEE listados no inventário de mudanças climáticas do IPCC. Diferentes abordagens instrumentais possibilitam ganhos em sensibilidade, precisão e repetibilidade em medidas de amostras ambientais (BAER et.al, 2002). Para isso, em função das características de absorção da radiação infravermelha pelos GEE e baseados na lei de Lambert-Beer, longos caminhos ópticos são idealmente necessários para atingir os baixos limites de quantificação encontrados na atmosfera e em alguns compartimentos ambientais. É comum ser utilizado caminhos ópticos na faixa de centenas de metros até quilômetros. São comumente utilizadas células espectrofotométricas de longo caminho óptico (LCO) para aplicações em sistema fechado e avaliação dos fenômenos de espalhamento da radiação na atmosfera, para aplicações em sistema aberto.

As principais células LCO utilizadas em conjunto com as técnicas espectroscópicas são baseadas nos arranjos ópticos de *White*, *Chernin*, *Herriott* e *Hanst* (HANST, 2002). O incremento de caminho óptico é obtido por meio das diversas reflexões que ocorrem entre espelhos com altíssimo índice de reflexão (Figura 13B). Como as bandas de absorção no NIR podem ser de 10 à 100 vezes menos intensa que aquelas observadas na região do MIR, caminhos ópticos de 50 a

300 metros podem ser utilizados (Figura **13A**). Analogamente, caminhos ópticos de algumas dezenas de metros são utilizados na região do MIR. Na Figura 13 são mostradas algumas configurações e tipos de células LCO e uma esquematização das reflexões que ocorrem entre os espelhos para obtenção do caminho óptico.

Na Figura **13B** é mostrado esquema de reflexão da radiação infravermelha de uma fonte comumente utilizada pelas técnicas já descritas. Nesse exemplo, ocorrem quatro passagens da radiação (número de passos) entre os espelhos objetivos e o espelho de campo até chegar ao detector do sistema. O número de passos multiplicados pela distância entre os espelhos define o caminho óptico de trabalho na célula de LCO, para cada reflexão observada no espelho de campo. Essa configuração é muito utilizada em células do tipo White, onde duas linhas de imagens são visualizadas no espelho de campo, podendo alcançar vários metros de caminho óptico. Ainda na mesma Figura, podem ser observados espelhos planos que podem ser usados para aumentar o número de passos entre os espelhos objetivos e de campo. A utilização dos espelhos planos causa a formação de seis linhas de imagens observadas no espelho de campo, configuração muito utilizada em células do tipo Hanst. O arranjo proposto por Hanst trabalha com uma triplicação do arranjo proposto por White, dessa forma é comum alcançar até 200 metros de caminho óptico com células comerciais.

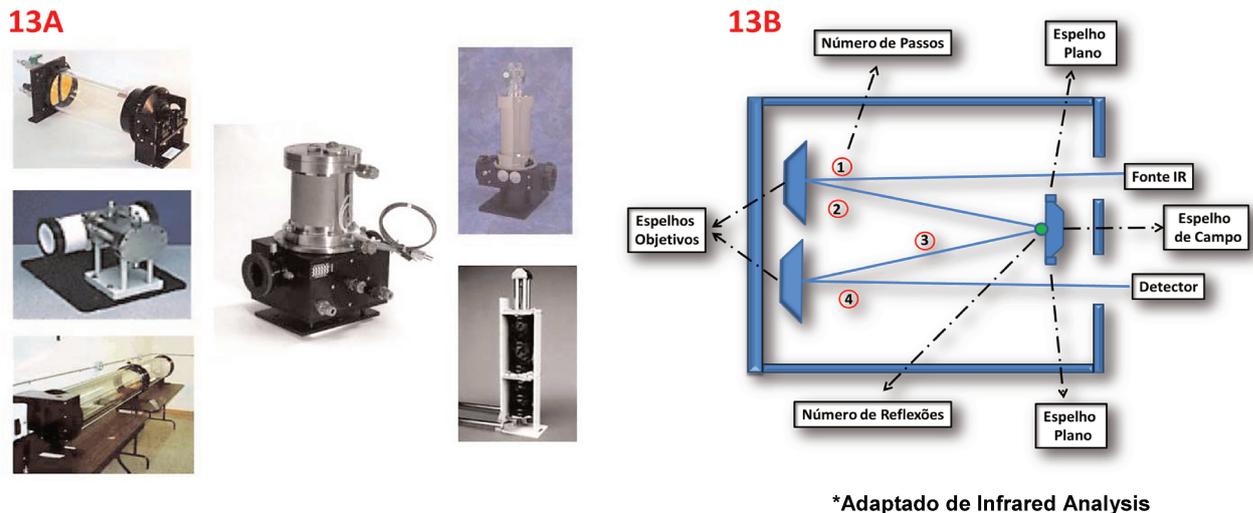


Figura 13 – Exemplos de células LCO aplicadas para obtenção de longos caminhos ópticos para quantificação de GEE. Na Figura **13A** são mostrados diversos tamanhos de célula LCO. A Figura **13B** o número de reflexões entre os espelhos determina o caminho óptico em função da distância dos mesmos.

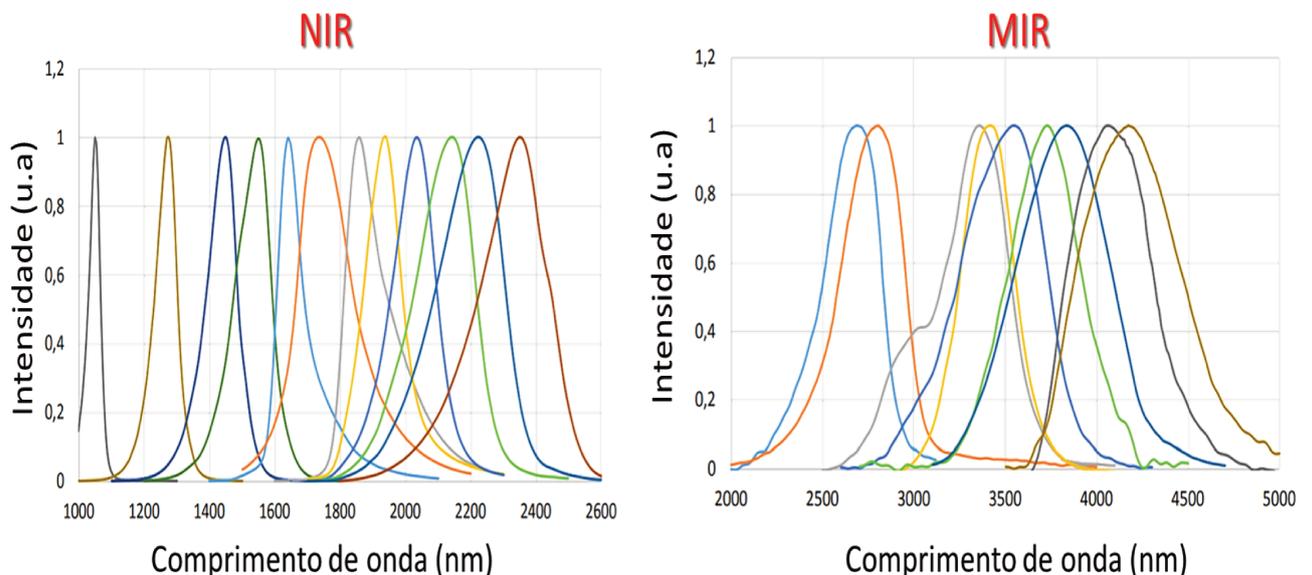
Existem outras formas de manejar o arranjo da luz num sistema espectroscópico. Nesse sentido, também são utilizadas guias de onda (HWG), fibras ópticas (ondas evanescentes) e esferas de integração como formas de se obter longos caminhos ópticos. Em comparação com as células mencionadas anteriormente, a versatilidade em usar guias de onda e esferas de integração está relacionado com volume de amostra e a maior portabilidade (ALARCON et al., 1987; HAWE et al., 2007). Células do tipo *Hanst* e *White* podem necessitar de volume de amostras na faixa de um litro até dezenas de litros, enquanto guias de onda podem operar com poucos mililitros da amostra. Não se pode atribuir vantagem em relação ao volume de amostra para determinação de GEE, pois os mesmos podem possuir variações nos perfis de concentração em função do tempo e características climáticas. Ademais, caminhos ópticos na faixa de quilômetros podem ser alcançados utilizando a técnica de CRDS. Isso se deve, ao arranjo instrumental da técnica que é baseada na reflexão entre dois espelhos (coeficiente de refletividade $> 99,99\%$) separados entre 10 a 200 cm e contido numa cavidade ressonante passiva. Essa cavidade é excitada por um pulso de laser, geralmente na região do NIR, e devido à alta refletividade dos espelhos, milhares de reflexões do feixe do laser são obtidas. Dessa forma, o número de passagens da radiação entre os espelhos é

magnificada diversas vezes em comparação as outras células já descritas. Os efeitos de atenuação da radiação do laser ou decaimento da duração do tempo de pulso (ring down) do laser na cavidade são utilizados para quantificação dos GEE (CROSSON, 2008; FIDDLER et al., 2009).

As principais fontes de radiação utilizadas para aplicação nos sistemas apresentados podem ser divididas em 1) fontes térmicas de radiação, tais como lâmpadas de tungstênio, arco voltaico e elementos cerâmicos e 2) fontes não térmicas de radiação, como diodo laser, LED e lasers. Contudo, a escolha dessas fontes para quantificação dos GEE está ligada com a possibilidade de utilização em campo em termos de sensibilidade, arranjo instrumental, detecção simultânea, miniaturização, consumo energético e custo. Em termos de sensibilidade, praticamente todas as fontes de radiação aqui citadas podem ser utilizadas em aplicações envolvendo a quantificação dos GEE na atmosfera e em compartimentos ambientais (MEYER e SIGRIST, 1990; UOTILA, et.al., 2005; PIATT e STUTZ, 2008). A principal diferença está associada na aplicação das fontes de radiação em determinações discretas (lasers, LED) ou simultâneas. Os arranjos instrumentais devem ser levados em consideração devido a exposição dos componentes à fatores climáticos, por exemplo. Além disso, a existência de partes móveis pode acarretar dificuldades na obtenção de medidas estáveis, necessitando a utilização de estruturas mais compactas (*i.e.*, aplicação de FTIR em flutuadores).

Recentemente, tem sido observada uma tendência em reduzir o custo e tamanho de equipamentos espectroscópicos para aplicações analíticas em campo. O desenvolvimento de novos materiais, como a produção de LED e filtros de interferência óptica para a região NIR e MIR, tem-se destacado. Esses materiais podem oferecer eficiência espectral superiores a fontes de radiação térmicas, produzindo emissões em comprimentos de onda centrados em regiões específicas que os GEE absorvem (SCHUBERT et al., 2005). Além disso, com os recentes avanços na produção de semicondutores, é possível encontrar, dependendo da região espectral, LED com larguras de banda na faixa de 30 a 50 nm.

Diferentemente das outras fontes de radiação, LEDs podem ser modulados eletronicamente para anular ou minimizar efeitos de radiação de fundo que possam interferir na estabilidade de linha base do instrumento. Para obtenção de maiores intensidades de radiação, normalmente são operados em modo pulsado, contudo apresentam maior razão sinal/ruído quando operados em modo quase-contínuo de operação (GIBSON, et al., 2013; BUI et al., 2015; FACHENKO et al., 2016; THURMOND et al., 2016). Outras características importantes dos LEDs estão no baixo consumo de energia (potências na faixa de mW), tempo de vida e estabilidade. Na Figura 14 são apresentados espectros de emissão de alguns LEDs encontrados atualmente no comércio.



*Adaptado de *Microsensor NT*

Figura 14 – Espectros de emissão de alguns LEDs nas regiões NIR e MIR encontrados no comércio.

Para aplicações em campo, embora LEDs ofereçam as vantagens de tamanho, operação e baixo consumo de energia, a janela de emissão espectral é fortemente dependente da variação de temperatura. A variação de temperatura pode ser por influência do ambiente e do modo com que eles são operados. Nos casos do modo de operação, estão relacionados os seus usos em modo pulsado e com altos valores de corrente o que faz com que os materiais empregados na construção do LED aqueçam, deslocando o perfil de emissão espectral. Na Figura 15 é apresentado um

comportamento típico da dependência entre o espectro de emissão de um LED com a temperatura. No exemplo é mostrado um LED na região do NIR centrado em 2150 nm.

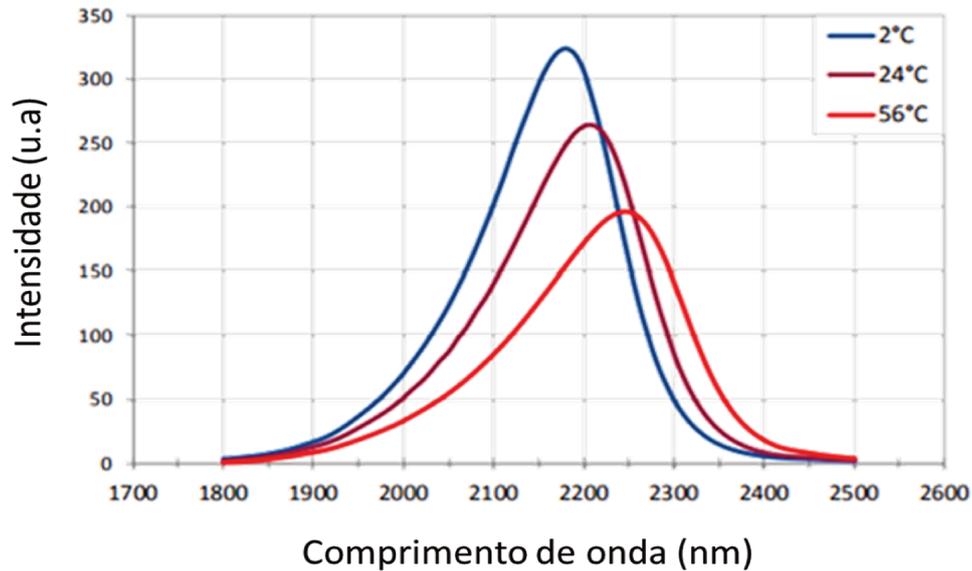


Figura 15 – Deslocamento e diminuição da intensidade do espectro de emissão de um LED na região NIR, centrado em 2150 nm em função da variação de temperatura.

Os efeitos de deslocamento da janela espectral e a diminuição da intensidade de radiação dos LED em função do aumento temperatura são efeitos comuns em semicondutores utilizados na confecção desses sensores. Para minimizar esses efeitos, trocadores de calor (*i.e.*, *Peltier*) embutidos nos circuitos eletrônicos são normalmente utilizados.

Existem poucos trabalhos na literatura utilizando a aplicação de LED para quantificação de GEE na atmosfera ou em compartimentos ambientais. Um dos principais motivos é a baixa disponibilidade comercial destes dispositivos e a dificuldade em desenvolver sistemas com sensibilidade e reprodutibilidade que possam atender as análises desses gases. (FACHENKO et al., 2016; THURMOND et al., 2016).

3.3.2. CROMATOGRAFIA GASOSA

As técnicas apresentadas até aqui apresentam a possibilidade de aplicações em campo ou laboratório. Entretanto, na quantificação de GEE as técnicas de separação ainda são consideradas como referência. As técnicas de separação para quantificação de GEE são baseadas em cromatografia gasosa (GC), basicamente utilizando colunas empacotadas ou capilares com sistemas de detecção atualmente disponíveis para análise de gases e voláteis. Como exemplo, podem ser citados os detectores por ionização em chamas (FID), por captura de elétrons (ECD) e por espectrometria de massas (MS). Aplicações em campo são mais limitadas para esses sistemas, contudo apresentam maior sensibilidade, baixos volumes de amostra, amplas faixas analíticas, além de possuírem menor interferência por componentes presentes na matriz. Contudo, os métodos aplicados para detecção dos GEE na atmosfera utilizando cromatografia são normalmente empregadas com amostras discretas, porém existem algumas aplicações com amostra contínuas.

Para medidas de CH₄ o sistema de detecção mais utilizado é o FID. Adaptações no sistema permitem também a quantificação de CO₂ e CO, utilizando um metanizador. É o principal detector utilizado pelo NOAA e WMO nas quantificações de CH₄ tanto nas amostragens contínua quanto discreta (BAKWIN, 1998; POPA et.al., 2010; SCHUCK et.al., 2010). Limites de quantificação (LQ) para CH₄ abaixo de 0,2 ppmv são apresentados por alguns trabalhos na literatura (CRILL et.al., 1995; CANUEL et.al., 1997; KAMINSKI et.al., 2003). Altos valores de sensibilidade e baixos limites de detecção são necessários para verificar as pequenas mudanças nas concentrações de CH₄ na atmosfera. KAMINSKI et.al., (2003) obtiveram LD de 0,2 ppmv na quantificação de CO₂ utilizando um metanizador no sistema de detecção. Normalmente CO₂ é quantificado por FID com sistema metanizador, contudo aplicações utilizando TCD (detector por condutividade térmica) são observadas. Embora o TCD seja considerado como detector universal, para quantificações onde se necessita avaliar pequenas variações ao longo do tempo, não é um sistema indicado. Devido a sua baixa sensibilidade, este detector não é indicado para análise de gases como CH₄ e N₂O que estão na ordem de ppbv. Por este motivo, o TCD pode ser utilizado na determinação de CO₂, contudo com a

praticidade e sensibilidade de analisadores de infravermelho (*i.e.*, NDIR), seu uso tornou-se bem limitado.

O ECD é usado predominante nas quantificações de N₂O na atmosfera e em compartimentos ambientais. É considerado o detector de referência utilizado pelo NOAA na quantificação de N₂O e SF₆, sendo usado tanto em amostragem discreta quanto contínua (HELMIG *et.al.*, 2008; THOMPSON *et.al.*, 2009; POPA *et.al.*, 2010). Possui sensibilidade na detecção de gases traços na faixa de pptv (parte por trilhão volume) e ppqv (parte por quatrilhão volume). Entretanto, possui baixa faixa dinâmica linear e a necessidade de injeção de grandes volumes, entre 5-25 mL (MEYER e SIGRIST, 1990; ELKINS, 2008; HALL *et.al.*, 2011).

Dos sistemas utilizados na quantificação de GEE, aquele que se destaca tanto pela sensibilidade quanto pela capacidade de detecção simultânea é o espectrômetro de massas. O contínuo desenvolvimento e avanço na instrumentação nesse tipo de sistema permitem, atualmente, que o MS seja um detector versátil, sensível e ajustável a qualquer espécie (HOFFMANN e STROOBANT, 2007; SKOOG, 2007). Dentre os diversos tipos, o quadrupolar e o de tempo de voo são os mais utilizados na quantificação dos GEE (DELPHINE e JIMENEZ, 2010). Devido a essa abrangência é capaz de quantificar CO₂, CH₄, N₂O, O₃, SF₆ e CFC com baixos limites de detecção. Contudo, é um sistema de detecção com instrumentação bem complexa e de custo elevado, sendo sua utilização, normalmente, voltada para análise em laboratório. EKEBERG *et.al.*, (2004) utilizaram MS quadrupolar na determinação de CO₂, CH₄, N₂O, emitidos na interface de solo, onde obtiveram LD, em ppmv, de 20, 0,1 e 0,02 respectivamente. Outra aplicação importante de MS é na análise da relação isotópica de amostras contendo CO₂ e CH₄ (HELMIG *et.al.*, LOPEZ 2008). Isso é feito por meio de setor magnético que consegue diferenciar as relações massa/carga dos isótopos de amostras contendo esses gases (HOFFMANN e STROOBANT, 2007). Este tipo de análise é fundamental no estabelecimento de impressões digitais, *fingerprint*, das fontes de emissão de GEE no planeta (NOAA, 2012).

Com o desenvolvimento de novas colunas para separação de gases inertes, corridas cromatográficas realizadas em temperatura ambiente são comuns e com tempos de análise menores que 5 minutos. Filmes poliméricos, como divinilbenzeno

(PLOT) e colunas baseadas em peneiras moleculares ainda são as mais utilizadas. É comum a hifenização dos vários sistemas de detecção e o uso de colunas cromatográficas diferentes. No mercado, existem equipamentos hifenizados para quantificação de GEE em matrizes ambientais. Esses equipamentos são equipados com válvulas multicanais que direcionam a amostra para o detector específico de cada GEE. É comum a montagem com FID/ECD/TCD para quantificação simultânea de amostras contendo CO_2 , CH_4 e N_2O (Figura 16)

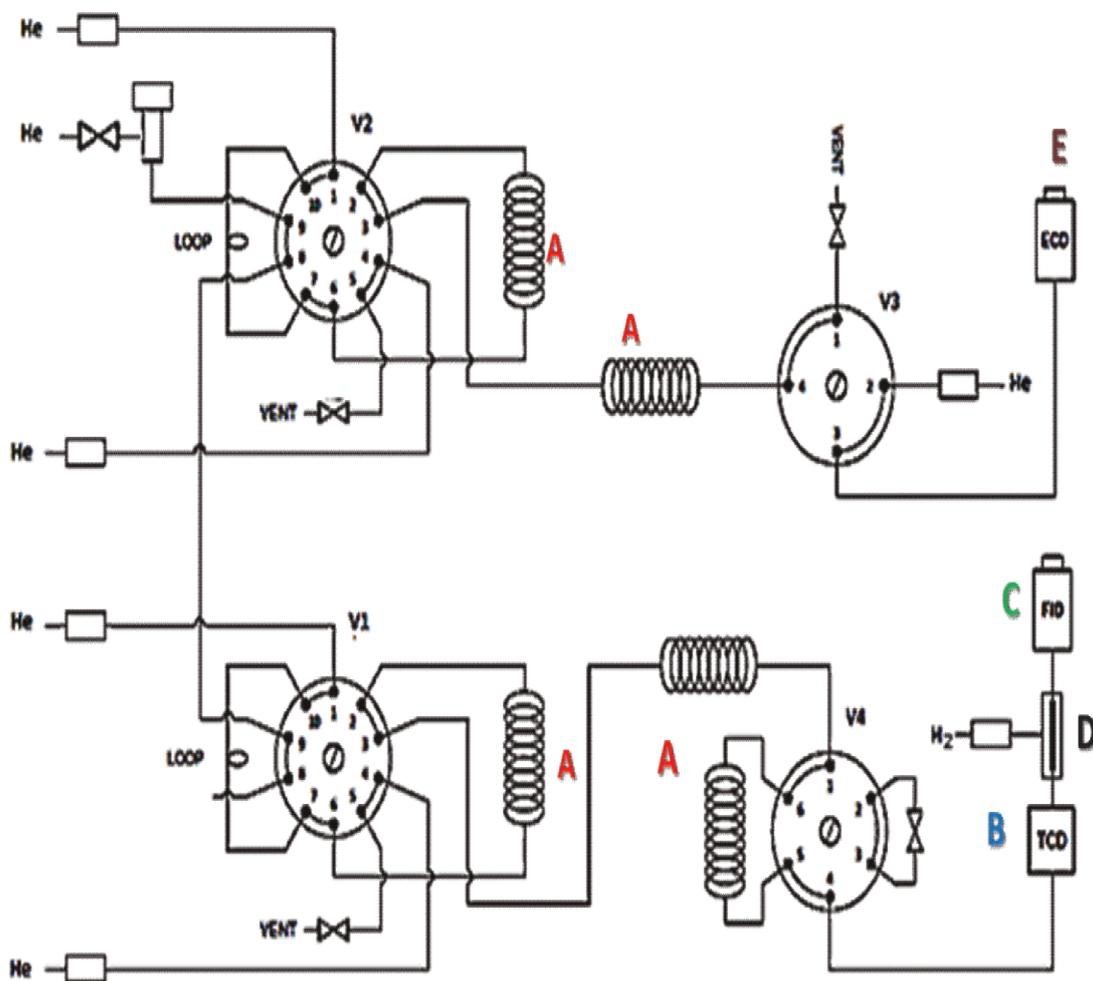


Figura 16 – Exemplo de hifenização utilizando os detectores FID, ECD, TCD para análise de GEE. Em: **A)** Temos colunas cromatográficas dispostas em série com as válvulas multicanais (V₁, V₂ e V₃). **B)** Detector TCD para quantificação de CO_2 . **C)** Detector FID para quantificação de CH_4 . **D)** Metanizador para análise de CO_2 , direcionado para detector FID. **E)** Detector ECD para quantificação de N_2O .

Por fim, opções existem no mercado para associação das principais técnicas para quantificação dos GEE. A escolha correta da técnica ao escopo do trabalho, por mais trivial que seja, é de extrema importância para evitar limitações técnicas em campo ou em laboratório.

3.3.3. TENDÊNCIAS VERIFICADAS NAS TÉCNICAS DE ANÁLISE DOS GEE

Conforme abordado anteriormente, a concentração dos GEE na atmosfera está na ordem de traços (ppmv) e ultratraços (< ppbv). Dessa forma, as técnicas analíticas devem possuir plena capacidade de mensurar essas faixas de concentração para possibilitar a quantificação desses gases na atmosfera, com seletividade suficiente para evitar que a medida da espécie de interesse não seja influenciada por outra.

Podem ser consideradas técnicas consagradas na quantificação de GEE: cromatografia gasosa acoplada com FID (CH₄) e ECD (N₂O) e o infravermelho não-dispersivo (CO₂ e H₂O). A consagração dessas técnicas é devido aos baixos limites de detecção e sensibilidade possibilitando a quantificação e pequenas variações na concentração dos GEE na atmosfera. Outro fator a ser considerado é a precisão analítica observada, abaixo de 1%, implicando na quantificação precisa dos GEE. Todavia, essas técnicas são basicamente específicas e atendem apenas a sensibilidade exigida a um gás ou outro, implicando em determinações isoladas e não simultânea dos gases, demandando o uso de diferentes instrumentos.

Tendo em vista que a dinâmica dos GEE na atmosfera é baseada numa química complexa, e que suas concentrações são continuamente variáveis, cria-se a necessidade de utilização de técnicas que, além de serem utilizadas em tempo real, possam cobrir simultaneamente todos os gases de interesse. Essa tendência pode ser observada em diversos trabalhos da literatura, sendo que a maioria dos trabalhos utilizam técnicas espectroscópicas baseado no infravermelho.

Os principais avanços observados nas técnicas de quantificação dos GEE foram o desenvolvimento de novos componentes dos sistemas de detecção e a melhoria dos sistemas de interface como, por exemplo, a comunicação com internet

e satélites. Outro avanço observado foi a adaptação dos sistemas para utilização em forma contínua, verificado nos estudos envolvendo, por exemplo, o uso de torres e aeronaves. Diversos trabalhos na literatura apresentam modificações instrumentais detalhadas de vários sistemas propostos à quantificação dos GEE. A evolução nos detectores, nas interfaces, nas fontes de radiação e ionização, nas colunas cromatográficas, e a aplicação de novos materiais nos sistemas, permitiram o alcance de sensibilidade notável frente às baixas concentrações dos GEE na atmosfera. Contudo, ainda não existe um sistema de detecção que tenha aceitação inegável frente à quantificação simultânea dos GEE, o que acarreta na utilização das técnicas com já observada consagração.

Vale destacar que, embora existam técnicas consagradas e sensíveis na quantificação de GEE, percebe-se uma tendência na utilização de técnicas espectroscópicas, devido a maior simplicidade, moderada seletividade (detecção simultânea), praticidade e menor custo, para o uso em medidas *in situ* e em tempo real. Contudo, deve-se levar em conta o principal objetivo da utilização dessas técnicas em função da representatividade exigida da medida, pois a grande vantagem na utilização de técnicas com aplicabilidade em tempo real reside na oportunidade de verificar as concentrações medidas e suas variações numa escala de tempo fidedigna e ainda, a possibilidade de verificar problemas inerentes aos procedimentos realizados, a fim de evitar que os mesmos influenciem ou prejudiquem o desenvolvimento de estudos relacionados a essa temática.

MATERIAIS

E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Instrumentação analítica

4.1.1. Espectroscopia no infravermelho

Espectros NIR dos gases: CH₄, CO₂ e N₂O foram obtidos utilizando espectrofotômetro de infravermelho próximo com transformada de *Fourier* (ABB Bomem, MD 160D). Os espectros foram obtidos com resolução espectral de 8 cm⁻¹ e médias de 100 varreduras na faixa de 4000 a 6600 cm⁻¹. Para construção das curvas analíticas de CH₄, CO₂ e N₂O empregando a espectroscopia NIR foram selecionados os seguintes números de onda: CH₄ (4273,9 cm⁻¹), N₂O (4744,5 cm⁻¹) e CO₂ (4991,4 cm⁻¹). A correção de linha base foi feita utilizando a região de 4675,1 cm⁻¹.

Os espectros MIR foram obtidos utilizando espectrofotômetro de infravermelho médio com transformada de *Fourier* (ABB Bomem, MD 100D). Foram obtidos espectros com resolução espectral de 8 cm⁻¹ e média de 100 varreduras entre 400 a 4000 cm⁻¹. Para construção das curvas analíticas de CH₄, CO₂ e N₂O empregando a espectroscopia MIR foram selecionados os seguintes números de onda: CH₄ (3016,4 cm⁻¹), N₂O (2214,1 cm⁻¹) e CO₂ (671,17cm⁻¹). A correção de linha base foi feita utilizando a região de 1002,9 cm⁻¹.

A aquisição e tratamentos dos espectros e dos dados foram obtidos com o programa computacional do próprio equipamento e tratados utilizando programa *Origin 8.1* (*Originlab Corporation*) e *The Unscrambler X 10.3* (*Camo*) para a construção, respectivamente, de modelos univariados e multivariados de misturas gasosas dos GEE. Os dados obtidos por essa técnica foram comparados com método desenvolvido por cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas (subitem 4.1.4).

4.1.2. Fotômetro

Um fotômetro para a determinação de CH₄, CO₂ e N₂O e umidade relativa foi construído baseado em LED e detectores (*Microsensor NT*) e filtros de interferência (*Spectrogon Inc*) que operam na região do infravermelho próximo e médio. Foram

empregados como detectores fotodiodos (*Microsensor NT*) com e sem amplificadores operacionais, montados diretamente no próprio sensor. Os LED e os fotodiodos sem pré-amplificação possuem no seu encapsulamento um sistema de resfriamento baseado em *Peltier* e termistor para o controle da temperatura de trabalho. Os LED sempre foram utilizados no modo pulsado empregando diferentes módulos de controle (DLT-37M ou AMT-07M, *Microsensor NT*) que permite controlar o valor da corrente do LED, a frequência de pulso e a temperatura de trabalho. Diferentes placas eletrônicas (D-51 ou SDM, *Microsensor NT*) foram utilizadas para amplificar o sinal do detector e sincronizar sua leitura com a frequência de pulso do LED (Figura 17).

Foram construídos em laboratório, circuitos eletrônicos para a manipulação do sinal proveniente do detector, empregando amplificadores operacionais LM392 (*Texas Instruments*). Este circuito também permitia o controle da corrente do LED através de resistores de 22 ohms, 10 W, bem como o controle da corrente do *Peltier* (LED e detector). Para controle de frequência de pulso da corrente do LED foi empregado circuito integrado (CI) 555 (*Texas Instruments*) e transistores IRFZ44N (*International rectifier*). Para minimização de ruídos foram utilizados filtros analógicos do modelo UAF42 (*Texas Instruments*). Para obtenção dos dados foi utilizada uma placa paralela DC PCI-9111 DG (*NuDAQ*) e um programa computacional desenvolvido no próprio laboratório e escrito em Visual Basic 6.0 (Figura 17).

Em alguns estudos, e também para a obtenção dos espectros dos LED e filtros, foram empregados um amplificador lock-in (*Femto*) para sincronismo de fase e amplificação de sinal eletrônico proveniente do detector. Uma lâmpada de filamento de tungstênio de 12 V, 50 W (*Osram*) foi empregada como fonte de radiação. A potência da lâmpada foi ajustada empregando uma fonte de alimentação com controle de corrente e voltagem (IPS1810H, *Iso-Tech*). Um filtro óptico-acústico sintonizável (*AOTF, Brimrose*) provido de um gerador de radiofrequência (*Brimrose*) foi empregado como elemento monocromador. Um *chopper* óptico (*Stanford Research Systems*) foi empregado para a modulação da radiação proveniente da lâmpada de tungstênio (Figura 18).

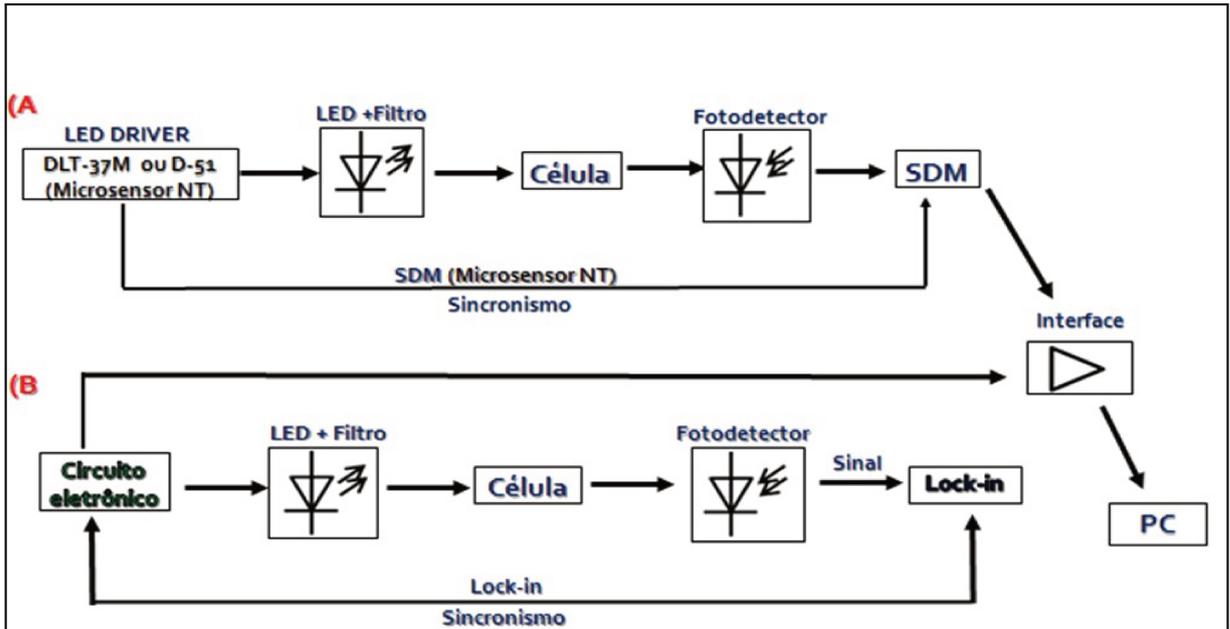


Figura 17 – Esquema da montagem do fotômetro de baixo custo utilizando LED nas regiões do NIR e MIR, filtros de interferência e fotodiodos como detectores. Em: **A)** Fotômetro utilizando circuitos eletrônicos da *Microsensor NT*. Em: **B)** Esquematisação utilizando circuitos construídos em laboratório.

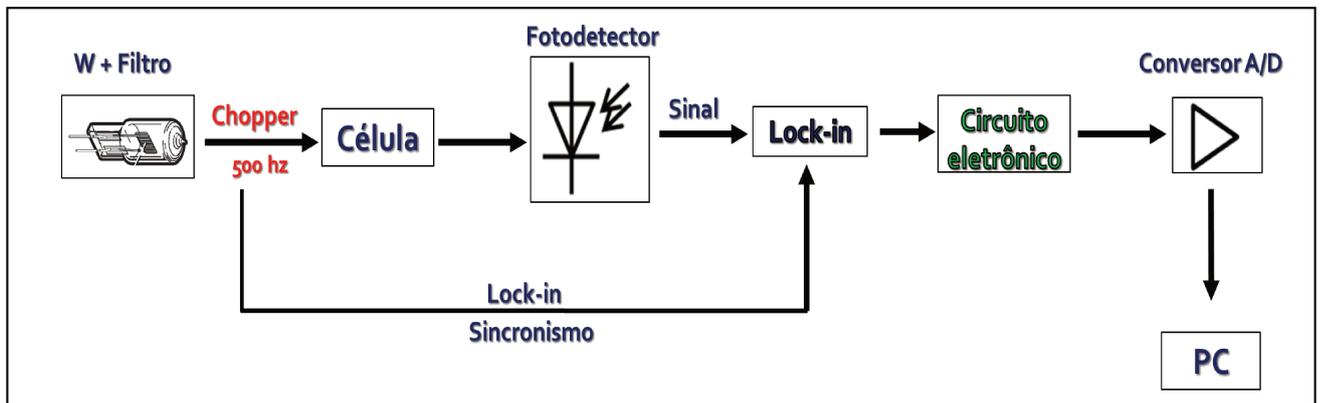


Figura 18 – Esquema da montagem do fotômetro utilizando uma lâmpada de tungstênio como fonte de radiação, um amplificador *lock-in* para sincronismo de fase e amplificação de sinal eletrônico proveniente do detector e um *chopper* óptico para modulação da radiação.

Na Tabela 2 são mostrados os códigos do fabricante dos *LED*, fotodiodos e filtros de interferência, seus máximos de emissão e a largura de banda a meia altura.

Tabela 2 - Faixa espectral dos *LED* e filtros de interferência utilizados na montagem do fotômetro.

Região NIR						
GEE	LED Código Fabricante	Máximo de Emissão (λ, nm)	Largura de Banda (λ, nm)	Filtro Código fabricante	Filtro (λ, nm)	Largura de Banda (λ, nm)
CH₄	Lms23LED-TEM-R	2350	400	BP-2360-080	2360	80
N₂O	Lms21LED-TEM-R	2107	350	BP-2100-46	2100	46
CO₂	Lms20LED-TEM-R	2003	300	BP-2006-45	2006	45
H₂O	Lms19LED-TEM-R	1870	200	BP-1870-104	1870	104
Referência	Lms16LED-TEM-R	1600	100	BP-1570-80	1570	80
Região MIR						
GEE	LED Código Fabricante	Máximo de Emissão (λ, nm)	Largura de Banda (λ, nm)	Filtro Código fabricante	Filtro (λ, nm)	Largura de Banda (λ, nm)
CH₄	Lms34LED-TEM-R	3300	350	BP-3390-345	3390	345
N₂O	Lms46LED-TEM-R	4600	200	BP-4450-200	4450	200
CO₂	Lms43LED-TEM-R	4300	600	BP-4220-200	4220	200
H₂O	Lms29LED-TEM-R	2850	200	–	–	–
Referência	Lms37LED-TEM-R	3750	300	BP-3700-110	3700	110
Detectores						
	Sem amplificador Código Fabricante		Faixa de trabalho (λ, nm)	Com amplificador Código Fabricante		Faixa de trabalho (λ, nm)
NIR	Lms24PD-05-TEM-R		1850-2300	Lms24PD-05-PA		1850-2300
MIR	Lms43PD-03-TEM-R		3800-4200	Lms43PD-03-PA		3500-4200

4.1.3. Óptica instrumental

A célula de longo caminho óptico (LCO) utilizada, é constituída de um cilindro em borossilicato com comprimento de 90 cm, 15 cm de diâmetro e volume interno de 16 litros. A célula possui arranjo ótico que permite múltiplas reflexões por meio de três espelhos côncavos providos de ajuste fino (parafusos micrométricos), podendo

variar o caminho óptico de 3,2 a 105,6 m. Permite configurações baseadas nos arranjos ópticos propostos por White e outro por *Hanst* (HANST, 1971; WHITE, 1942). Em todos os estudos realizados foi utilizado a configuração *Hanst* e um caminho óptico de 105,6 metros para os estudos com a região NIR e 57,6 metros para os estudos com a região MIR. A célula possui ainda um conjunto de válvulas para entrada e saída das amostras, uma válvula de segurança e um medidor de pressão. Internamente, ligado à válvula de saída da célula, existe um tubo metálico (semelhante a um pescador) de aproximadamente 80 cm. Este tubo garante uma melhor homogeneização das misturas gasosas no interior da célula. A célula LCO foi adaptada diretamente aos espectrofotômetros NIR e MIR. Para as medidas envolvendo os LED, a célula LCO foi fixada a uma placa de ferro onde também foram montados os LED, detector e diversos componentes ópticos (Figuras 19A e 19B).

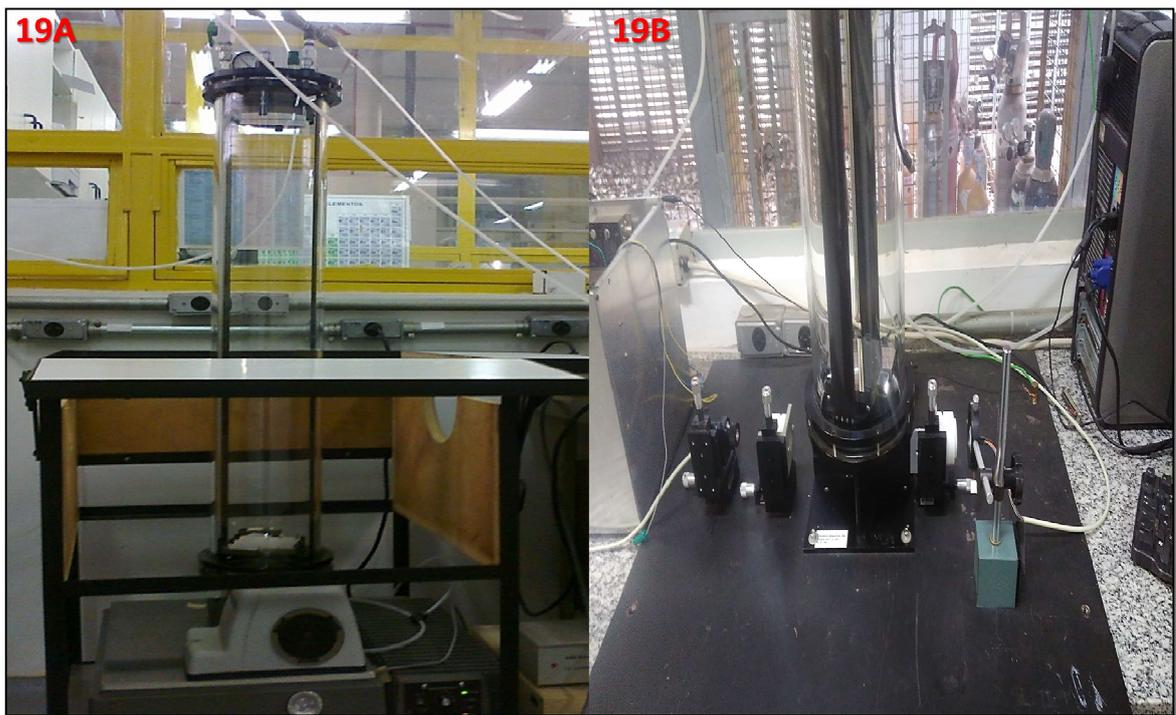


Figura 19 – Imagens do emprego da célula de LCO. Em **19A**, a célula de LCO adaptada aos espectrofotômetros NIR ou MIR Na Figura **19B** montagem envolvendo o uso de LED/filtro de interferência (à direita da célula de LCO) e fotodiodo (à esquerda da célula de LCO).

Para os experimentos como o fotômetro, o caminho óptico foi de 105,6 metros e foram empregadas lentes plano/convexa de *BK7* (*Edumd Optics*) de 50 mm de distância focal e diferentes suportes ópticos (*Thorlabs*) para alinhamento dos *LED*, filtros de interferência e detectores.

A célula de LCO foi utilizada também para preparo de misturas gasosas empregadas nos experimentos com espectroscopia e cromatografia, assim como no preparo de curvas de calibração e avaliação de amostras de ar de matrizes ambientais (*i.e.*, amostras de ar atmosférico e de lagos).

4.1.4. Cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (GC-MS)

Foi utilizado um cromatógrafo gasoso *Shimadzu* modelo 17A acoplado com um espectrômetro de massas do tipo quadrupolar modelo QP5050A e uma coluna capilar TG-BOND Q (*Thermo Scientific*). A coluna possui comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,32 mm e espessura do filme de 10 μm . Os cromatogramas e espectros de massa obtidos foram tratados diretamente no programa computacional do instrumento.

Para desenvolvimento das curvas analíticas de CH_4 , CO_2 e N_2O empregando GC-MS foram utilizadas as seguintes razões massa/carga no modo *single ion monitoring* (SIM): CH_4 (16, 15, 14), CO_2 (44, 28, 16) e N_2O (44, 30, 14). Ganhos de voltagem de 1,4 kV, 1,6 kV e 1,8 kV respectivamente para CO_2 , CH_4 e N_2O foram utilizados para aumento de sensibilidade. O modo de injeção utilizado foi *splitless*. A Tabela 3 apresenta os parâmetros cromatográficos e de espectrometria de massas usados para o desenvolvimento do método analítico.

Tabela 3 - Parâmetros cromatográficos e de massas utilizados no desenvolvimento do método analítico para determinação de CH₄, CO₂ e N₂O.

Parâmetros Cromatográficos	Valores Estabelecidos
Temperatura do Forno	25°C
Tempo de Equilíbrio	1,00 min
Temperatura do Injetor	100°C
Temperatura da Interface	250°C
Pressão na Coluna	21,2 KPa
Vazão na Coluna	2,0 mL/min
Velocidade Linear	51,4 cm/s
Tempo <i>Splitless</i>	0,5 min
Vazão Total	64 mL/min
Injeção	Manual
Energia de Ionização	70 eV
Temperatura da fonte de Ions	200°C
Temperatura da Interface	250°C
Ganho de Voltagem do Detector	1,4 a 1,8 kV
Modo de Aquisição de Massas	<i>SIM</i>

4.2. Preparo de amostras

4.2.1. Procedimento padrão de preparo de misturas gasosas

Para o preparo das misturas gasosas foram utilizados gases puros, CH₄ (99,5%), CO₂ (99,5%) e N₂O (99,5%) todos adquiridos da *White Martins*. As misturas gasosas foram preparadas por meio da diluição de volume apropriado dos GEE em N₂ (99,5%, *White Martins*) ou ar sintético (99,95%, *White Martins*), em *sampling bags* (*SKC, Inc*) ou dentro da própria célula de LCO. Seringas do tipo *gastight* (*SGE* ou *Hamilton*) de volumes compreendidos entre 1 µL e 100 mL foram usadas para as medidas de alíquota dos gases puros e de suas misturas. O controle de diluição dos gases para o preparo das misturas foi feito utilizando fluxímetros (*Cole Parmer*) previamente calibrados empregando bolhomêtro. Diferentes misturas gasosas com

concentrações próximas dos valores basais encontrados na atmosfera foram utilizadas para o desenvolvimento de curvas analíticas. Na Tabela 4 são apresentadas as faixas de preparo de todas as misturas gasosas usadas nos desenvolvimentos de métodos analíticos e na avaliação das técnicas de espectroscopia NIR, MIR, GC-MS e no fotômetro de LED.

Tabela 4 - Faixas de concentração analítica dos gases CH₄, CO₂ e N₂O empregadas para construção de curvas analíticas e misturas gasosas para desenvolvimento de método e avaliação das técnicas de espectroscopia e cromatografia.

GEE	Concentração basal (ppmv) *	Faixa de concentração das misturas (ppmv)
CO₂	± 400	25 a 1000
CH₄	± 1,85	0,25 a 100
N₂O	± 0,33	0,25 a 100

*Fonte: Earth System Research Laboratory (ESRL, 2016) e World Meteorological Organization (WMO, 2016)

4.2.2. Misturas de referência

Para validação analítica dos métodos desenvolvidos neste trabalho, foram adquiridas três misturas gasosas certificadas contendo diferentes concentrações de CH₄, CO₂ e N₂O (*Air Liquide*). A Tabela 5 apresenta a concentração das misturas de referência utilizadas para validação dos métodos desenvolvidos por espectroscopia NIR, MIR e GC-MS.

Tabela 5 - Misturas certificadas de CH₄, CO₂ e N₂O, utilizados para validação dos métodos analíticos desenvolvidos empregando as técnicas NIR, MIR e GC-MS.

GEE	Mistura 1 (ppmv)	Mistura 2 (ppmv)	Mistura 3 (ppmv)
CH₄	1,95 (± 0,20)	3,84 (± 0,38)	8,12 (± 0,81)
N₂O	5,40 (± 0,50)	10,40 (± 0,50)	17,10 (± 0,80)
CO₂	308,0 (± 9,0)	603,0 (± 0,18)	911,0 (± 27,0)

4.3. Método de preparo das misturas gasosas para o desenvolvimento de curvas de calibração analítica dos métodos NIR, MIR e GC-MS

As misturas gasosas utilizadas na construção das curvas de calibração analítica dos gases CH₄, CO₂ e N₂O foram preparadas diretamente na célula LCO, previamente purgada com ar sintético. As curvas analíticas foram preparadas por adições sucessivas de volumes apropriados de misturas de trabalho e/ou do gás puro empregando seringas *gastight*.

Para construção das curvas analíticas de CH₄ e N₂O foram utilizadas misturas de trabalho de 4000 ppmv. Para isso, a mistura foi previamente preparada em *sampling bags* de 1 L contendo um volume de 996 mL de ar sintético, medido com fluxímetro (calibrado por bolhomêtro). Em seguida, um volume de 4 mL do gás puro de CH₄ ou N₂O medidos com seringa *gastight* foi adicionado a diferentes *sampling bag* para completar 1 L da mistura gasosa. Para o gás CO₂, foram realizadas adições diretas do gás puro na célula LCO. Neste caso, o gás puro foi coletado em um *sampling bag* de 1 L e, a partir deste, um volume apropriado de CO₂ foi injetado na célula LCO com auxílio de uma seringa *gastight*.

Após adição de todos os gases, a célula foi homogeneizada por 3 minutos empregando uma bomba de diafragma com vazão de 30 L/min (*Gast, Inc*). Em seguida, espectros NIR e MIR foram obtidos e tratados conforme descritos nos subitens 4.1.1. Após obtenção dos espectros, uma alíquota de 300 µL da mistura presente no interior da célula de LCO foi injetada no GC-MS. As medidas cromatográficas foram realizadas em quintuplicata (n = 5). Os cromatogramas e espectros de massa foram obtidos e tratados conforme subitem 4.1.4. As curvas analíticas foram construídas em triplicata em diferentes dias mantendo a temperatura do laboratório à 20 ± 1 °C.

Foram utilizadas diferentes faixas de concentração analítica para cada GEE em função da técnica analítica avaliada. Para a espectroscopia NIR, a faixa analítica utilizada foi de 1 a 32 ppmv para CH₄ e N₂O, enquanto que para CO₂, a faixa de concentração analítica foi de 100 a 1000 ppmv. Foram empregados 6 níveis de concentração para construção das curvas de calibração analítica para cada gás.

Para a espectroscopia MIR, a faixa analítica de CH₄ foi de 1 a 6 ppmv, para N₂O foi de 0,25 a 6 ppmv e para CO₂, a faixa analítica utilizada foi de 100 a 800 ppmv. Foram empregados 5 níveis de concentração para construção das curvas de calibração analítica para cada gás. As faixas de concentração analítica dos GEE empregadas utilizando a técnica de GC-MS foram as mesmas das técnicas NIR e MIR. Os resultados obtidos por GC-MS foram usados como valores de referência para comparação dos dados obtidos com as técnicas espectroscópicas.

4.4. Método de preparo para validação das curvas de calibração analítica dos métodos NIR, MIR e GC-MS

Para a validação das curvas analíticas, conectou-se o cilindro contendo as misturas de referência na célula LCO. A vazão das misturas de referência foi de 10 L/min, controlada por um fluxímetro (Aalborg) durante 5 minutos. Após esse intervalo de tempo, a célula LCO foi homogeneizada com auxílio de uma bomba de diafragma (*Gast, Inc*) durante 3 minutos. Após homogeneização das misturas de referência, espectros NIR e MIR foram obtidos e tratados de maneira análoga ao preparo das respectivas curvas analíticas. Em seguida, uma alíquota de 300 µL da mistura de referência foi injetada no GC-MS (n = 5), igualmente ao preparo das curvas analíticas. O procedimento de validação foi realizado em triplicata.

4.5. Preparo de misturas gasosas com umidade relativa controlada

Misturas com umidade relativa controlada foram preparadas por meio da umidificação de nitrogênio ou ar sintético, empregados como diluentes. O procedimento de umidificação foi feito por meio da passagem do diluente em quatro frascos lavadores de gases de 500 mL contendo água ultrapura montados em série. Para evitar a contaminação dos diluentes por gases dissolvidos na água ultrapura, os lavadores foram purgados por 10 minutos com o próprio gás diluente. Após a purga, os frascos lavadores foram conectados na célula de LCO por meio de um tubo de nylon com diâmetro interno de ¼ de polegada. Um fluxímetro (Aalborg) foi empregado utilizado na montagem para o controle da vazão de trabalho que foi de 10 L/min. O valor da umidade relativa no interior da célula de LCO foi adquirido com auxílio de um termo-higrômetro (*Digi-sense, Cole Parmer*). A faixa de trabalho avaliada foi de 10 a 90% de umidade relativa (20 ± 1 °C). Após obtenção da mistura

com umidade relativa, a mesma foi homogeneizada por 3 minutos utilizando bomba de diafragma com vazão de 30 L/min (*Gast, Inc*). Em seguida, espectros NIR e MIR foram obtidos e tratados conforme descritos nos subitens 4.1.1. Após obtenção dos espectros, uma alíquota de 300 μ L da mistura presente no interior da célula de LCO foi injetada imediatamente no GC-MS.

Após o preparo das misturas contendo umidade relativa controlada, foram realizadas adições dos gases CH₄, CO₂ e N₂O de maneira análoga ao preparo das curvas de calibração analítica mencionado no subitem 4.3.

4.6. Amostras de ar atmosférico

Amostras de ar atmosférico foram coletadas de maneira discreta e contínua para avaliação e comparação dos métodos desenvolvidos. Amostras de ar do interior e exterior do laboratório e de lagos da região de Campinas foram avaliados. Para o procedimento discreto foram empregadas seringas gastight e também *sampling bags* (Figura **20A**) conectados a uma bomba amostradora portátil (*Universal PCXR8; SKC*). Já para as coletas contínuas de ar atmosférico foi empregada a mesma bomba de diafragma empregada no procedimento de homogeneização da célula LCO.

Para coleta de amostras de ar nos lagos foi empregado um flutuador colocado sobre a superfície do lago. Basicamente, o flutuador (Figura **20B**) consiste em uma boia salva-vidas de 60 cm de diâmetro, um funil de diâmetro similar ao da boia fixado em uma base plástica (60 cm de comprimento x 60 cm de largura). Na haste do funil foi acoplado um tubo de nylon de 50 mm e a bomba amostradora utilizada para transferir o ar da interface ar/líquido presente sob o flutuador para o interior de *sampling bag* de 20 L. Em cada campanha de amostragem foram coletados 4 *sampling bag* de 20 L. Para obtenção dos espectros a célula de LCO foi previamente purgada com a própria amostra com um volume de pelo menos 3 vezes o seu volume interno antes de iniciar a obtenção dos espectros. Este procedimento foi realizado pela transferência das amostras presente nos *sampling bag* para a célula LCO por meio de bomba de diafragma. Após a etapa de lavagem e homogeneização da amostra os espectros foram obtidos e um alíquota de 300 μ L do interior da célula

de LCO foi injetada no GC-MS. O espectro do branco foi previamente obtido estando a célula LCO preenchido com o diluente.



Figura 20- Exemplos de coleta de amostras de ar atmosférico em diferentes matrizes ambientais. Na Figura **20A**, exemplo de coleta de amostras discretas de ar externo ao laboratório. Na Figura **20B**, flutuador utilizado para coleta do ar atmosférico na interface ar/água.

4.7. Métodos multivariados empregando a espectroscopia *NIR* e *MIR*

Foram preparadas 55 misturas contendo diferentes concentrações de CH_4 , CO_2 e N_2O . Para a região NIR as concentrações de CH_4 e N_2O ficaram compreendidas entre 1 a 30 ppmv e para CO_2 entre 100 e 950 ppmv. Na região MIR as concentrações analíticas utilizadas foram: CH_4 de 1 a 10 ppmv, N_2O de 0,25 a 6 ppmv e CO_2 de 100 a 600 ppmv. Todas as misturas foram preparadas diretamente na célula de LCO injetando volumes apropriados de misturas de trabalho de 4000 ppmv de CH_4 e N_2O , sendo que para CO_2 foram injetados volumes apropriados do gás puro. Para evitar que as concentrações das espécies gasosas nas misturas fossem correlacionadas, um planejamento experimental foi construído empregando o programa *The Unscrambler*. As amostras foram preparadas em ar sintético com diferentes teores de umidade relativa compreendido entre 37 e 95%. As misturas foram homogeneizadas na célula por 3 minutos antes da obtenção do espectro. O espectro do branco foi obtido estando a célula de LCO preenchida com o ar sintético seco. Uma alíquota de 300 μL de cada mistura gasosa foi injetada no GC-MS e as concentrações encontradas foram utilizadas como valores de referências para a construção dos modelos de calibração empregando regressão por mínimos

quadrados parciais (*PLS*) utilizando algoritmo *NIPALS* (quadrados mínimos parciais não iterativos). Todas as medidas foram obtidas a $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Do total das misturas preparadas, 40 foram empregadas para a construção do modelo de calibração e 15 para a validação externa. A seleção das amostras de calibração e de validação foram realizadas empregando o algoritmo *Kennard-Stone*. Os espectros foram centrados na média e derivados empregando o algoritmo de *Savitzky-Golay*, com janela de 7 pontos e um polinômio de segunda ordem. Os limites de detecção foram calculados usando a seguinte fórmula $LD = 3 \times (sd/\|b\|)$, onde *sd* é o desvio padrão do branco e *b* é a norma do vetor de regressão gerado para cada um dos modelos *PLS*. Analogamente, para o cálculo do limite de quantificação foi utilizado a expressão matemática $LQ = 10 \times (sd/\|b\|)$ (VALDERRAMA et.al., 2007; KUMAR et.al., 2014).

4.7.3. Fotômetro empregando LED e filtros de interferência

Diferentes misturas gasosas foram preparadas na célula LCO para avaliação do fotômetro. Os experimentos no fotômetro foram divididos basicamente em 3 etapas: 1) Avaliação do fotômetro empregando as placas eletrônicas produzidas pela *Microsensor NT* (Figura 17); 2) Avaliação do fotômetro empregando os circuitos eletrônicos desenvolvidos no laboratório (Figura 17); 3) Medidas das misturas gasosa utilizando uma lâmpada de filamento tungstênio como fonte de radiação (Figura 18). Em cada etapa foram avaliados os ruídos instrumentais, repetibilidade das medidas, estabilidade da linha base e parâmetros de curvas de calibração analítica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Medidas Espectroscópicas

5.1.1. Espectros NIR

Na Figura 21 são mostrados os espectros NIR dos gases CH_4 , N_2O e CO_2 entre 4000 e 6500 cm^{-1} , com concentração de 600 ppmv em N_2 , obtidos com auxílio do espectrofotômetro NIR com transformada de Fourier e acoplado na célula LCO ajustada para um caminho óptico de $105,6\text{ m}$. Todos os espectros foram obtidos na mesma faixa espectral como pode ser visto na Figura 21. Esta região foi selecionada por apresentarem as bandas de maior intensidade de absorbância dos gases estudados neste trabalho.

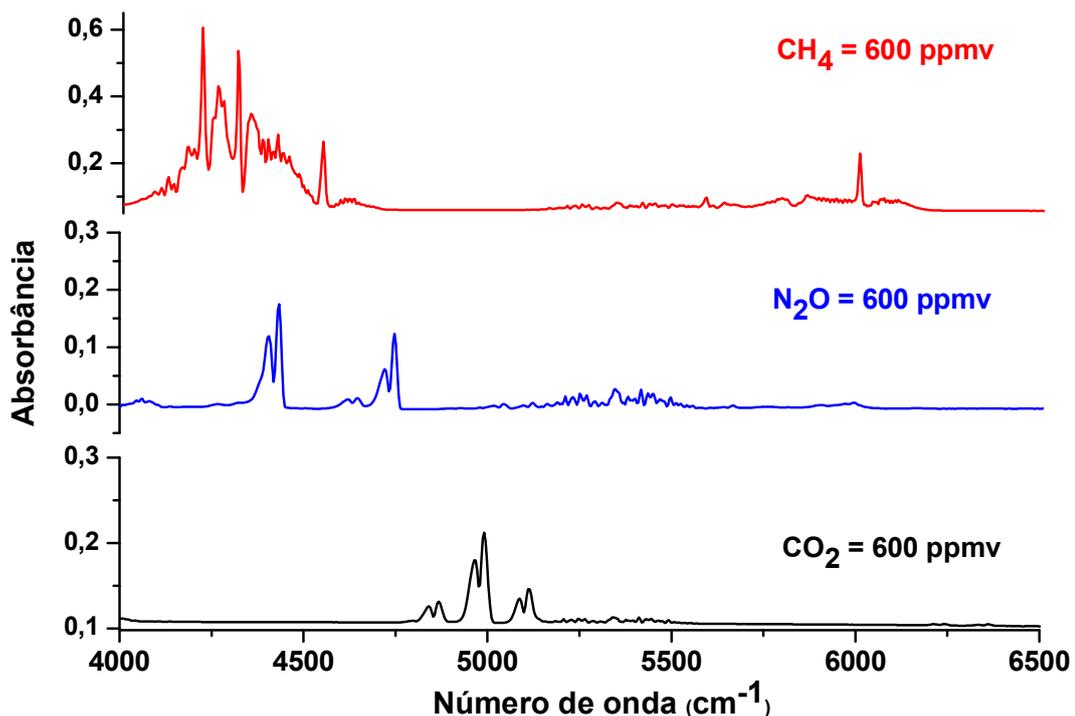


Figura 21 – Espectros NIR de CH_4 , CO_2 e N_2O com concentração de 600 ppmv em N_2 empregando espectrofotômetro NIR com transformada de Fourier e uma célula de LCO com $105,6$ metros de caminho óptico.

Pode ser observado nos espectros NIR da Figura 21, diferenças significativas nas intensidades das bandas de absorção de cada GEE, mesmo em níveis de concentração semelhantes. Essas diferenças estão associadas as bandas de combinação e sobretoms referentes aos estiramentos e deformações assimétricas das ligações presentes nas moléculas dos gases. Avaliando cada espectro, verifica-se que as bandas que apresentam os maiores valores de absorção aparecem na região entre 4000 e 4750 cm^{-1} e estão relacionadas com o gás CH_4 . Nesta região, são observadas as bandas de combinação devido aos estiramentos e deformações assimétricas das ligações C-H ($\nu_3+\nu_2$). Sinais mais intensos de absorção são esperados para bandas de combinação como consequência do fato de que um fóton pode excitar simultaneamente dois estados vibracionais diferentes. (MOORHEAD, 1932; NELSON et.al., 1948; KASSI et.al., 2008). Dessa forma, essa é a região do espectro de CH_4 que apresenta maior intensidade no NIR. Verifica-se isso, comparando-se com a banda localizada aproximadamente em 6000 cm^{-1} ($2\nu_3$), por exemplo, essa banda refere-se ao primeiro sobretom do estiramento assimétrico da vibração fundamental em 3016 cm^{-1} (ν_3) (Figura 22). Observa-se ainda pequena sobreposição da região em questão (entre 4250 a 4500 cm^{-1}) com uma das bandas de absorção do N_2O ($\sim 4475 \text{ cm}^{-1}$), contudo não apresentando interferências na determinação de cada espécie.

Duas bandas de maior intensidade são observadas para o espectro de N_2O uma localizada próxima a 4475 cm^{-1} e outra próxima à 4750 cm^{-1} . Estas bandas se referem ao primeiro sobretom do estiramento assimétrico das ligações $\text{N}\equiv\text{N}=\text{O}$ ($2\nu_3$) e a banda de combinação do primeiro sobretom do estiramento simétrico com estiramento assimétrico das mesmas ligações ($2\nu_1+\nu_3$) (PLYLER e BARKER, 1931; BURCH et.al., 1972).

Já para o espectro do gás CO_2 , são observados o primeiro sobretom do estiramento assimétrico ($2\nu_3$) e bandas de combinação dos estiramentos simétrico (ν_1), assimétrico (ν_3) e da deformação angular (ν_2) das ligações $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, localizados aproximadamente entre 4750 e 5250 cm^{-1} ($\nu_3 + \{\nu_1+2\nu_2\}$) (MARTIN, e BARKER, 1932; TANAKA et.al., 1977; KIEHL et.al., 1985).

Em todos os espectros é possível perceber a presença de bandas de baixa intensidade de absorção localizadas entre 5000 a 5500 cm^{-1} . Estas bandas são consequência da presença de umidade residual nos gases puros ($< 0,1\%$) e também nos gases empregado como diluentes N_2 e ar sintético.

5.1.1. Espectros MIR

Espectros MIR dos gases CH_4 , N_2O e CO_2 entre 400 e 4000 cm^{-1} , em concentrações de 100 ppmv em N_2 , obtidos com auxílio de uma célula de LCO, ajustada para um caminho óptico de 57,6 m, acoplada em um espectrofotômetro MIR com transformada de Fourier são mostrados na Figura 22. Analogamente aos espectros NIR, esta região foi selecionada por apresentar as maiores intensidades das bandas de absorção dos gases estudados

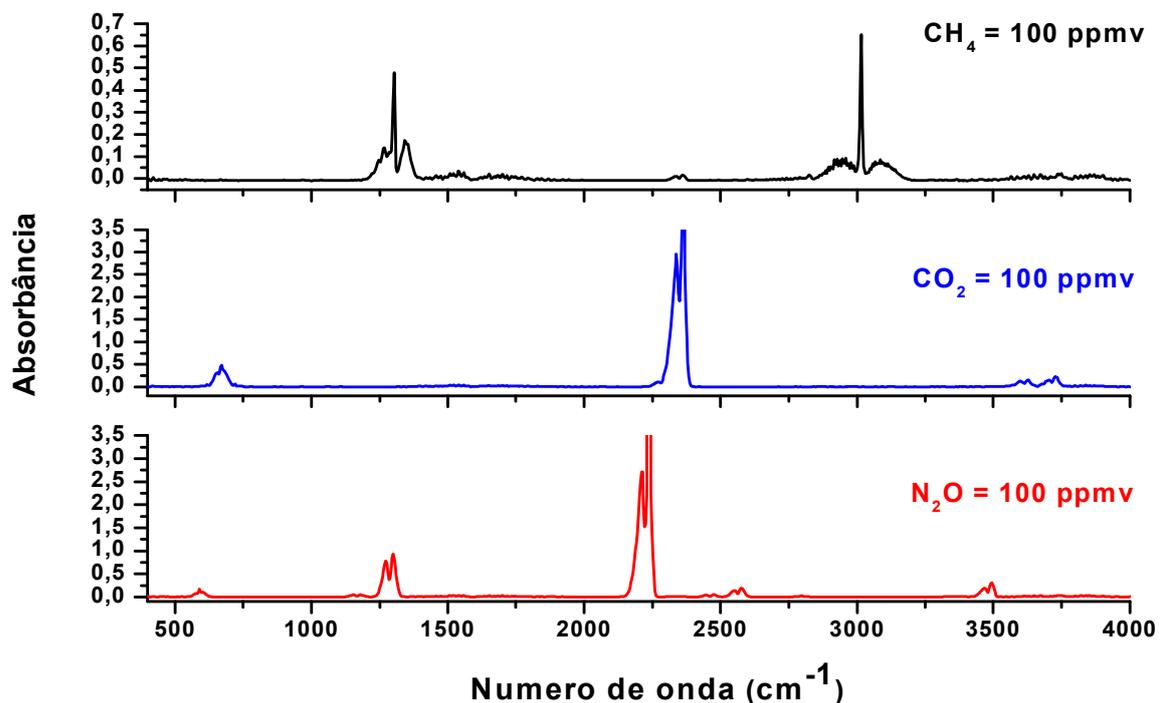


Figura 22 – Espectros MIR com transformada de Fourier dos gases CH_4 , CO_2 e N_2O com concentração de 100 ppmv em N_2 empregando uma célula de LCO com 57,6 metros de caminho óptico.

Como ocorrido na região NIR, os espectros mostrados na Figura 22 apresentaram diferenças significativas na intensidade, em termos de absorvância, das principais regiões dos gases estudados mesmo em concentrações semelhantes. Por se tratarem de regiões de vibrações fundamentais, as características das ligações (momento de dipolo, massa reduzida) de cada gás influenciam nas intensidades relativas dos mesmos no espectro.

Avaliando a região espectral em questão, pode-se observar que as maiores intensidades estão relacionadas com as regiões de absorção dos gases CO₂ e N₂O entre 2000 e 2500 cm⁻¹. Estas regiões são pertinentes às vibrações fundamentais dos estiramentos assimétricos das ligações O=C=O, em aproximadamente 2240 cm⁻¹ (v₃), e N≡N=O em aproximados 2210 cm⁻¹ (v₃). Analisando individualmente cada espectro para as ligações mencionadas, temos ainda para CO₂ a deformação angular em aproximados 670 cm⁻¹ (v₂) como a segunda região com maior intensidade e bandas de combinação de baixas intensidades relacionadas com os estiramentos simétrico e assimétrico em 3700 cm⁻¹ (v₁ + v₃) e do sobretudo da deformação angular com estiramento assimétrico em 3600 cm⁻¹ (2v₂ + v₃). Em relação ao N₂O, pode-se ainda verificar a vibração fundamental do estiramento simétrico por volta de 1300 cm⁻¹ (v₁) com a segunda maior intensidade, seguidas da deformação angular em 590 cm⁻¹ (v₂). Bandas de combinação dessas vibrações fundamentais podem ser observadas entre as regiões de 2500 e 3500 cm⁻¹ (PLYLER e BARKER, 1931; MARTIN, e BARKER, 1932; GERAKINES et.al., 1994; BARRETT, 2005).

O gás CH₄ apresenta duas regiões vibracionais de interesse para região avaliada. Uma em aproximadamente 3000 cm⁻¹ relacionada com estiramento assimétrico das ligações C-H (v₃) e outra relativa a deformação angular em 1300 cm⁻¹ (v₄) (WILMSHURST e BERNSTEIN, 1957; BARRETT, 2005).

É possível verificar bandas com baixas intensidades nas regiões de 1500 a 1750 cm⁻¹ (deformação angular das ligações H-O-H) e nas regiões de 3500 a 4000 cm⁻¹ (estiramentos simétricos e assimétricos das ligações H-O-H) relacionadas à umidade relativa residual presente nos gases puros e nos diluentes utilizados (BARRETT, 2005).

5.2. Medidas cromatográficas

5.2.1. Cromatogramas dos GEE

Um cromatograma obtido para as espécies gasosas estudadas neste trabalho, todos na concentração de 100 ppmv, por meio de um cromatógrafo gasoso acoplado com espectrômetro de massas operado em modo SIM são mostrados na Figura 23. Utilizando os parâmetros cromatográficos e de espectrometria de massas apresentados no item 4.4.1 (Tabela 3) obteve-se resolução cromatográfica e sensibilidade suficiente para quantificação dos GEE em concentrações próximas às basais.

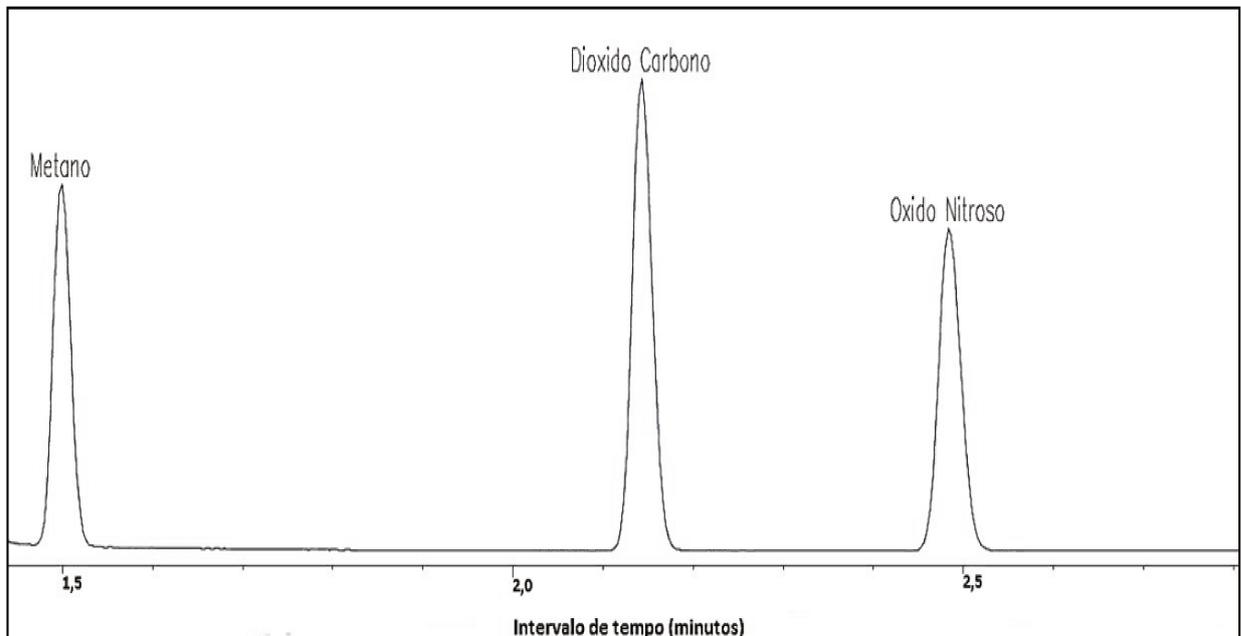


Figura 23 – Cromatograma típico dos GEE obtidos com parâmetros cromatográficos e de espectrometria de massas mostrados na Tabela 3 para uma concentração de 100 ppmv dos gases CH₄, CO₂ e N₂O.

A concentração em 100 ppmv dos GEE foi utilizada como referência para o desenvolvimento do método analítico apresentado no item 4.4.1. A partir de dados obtidos para essa faixa de concentração, ajustes como: volume para injeção no modo *splitless* (300 µL), vazão na coluna, ganho de voltagem no detector, foram otimizados para obtenção de cromatogramas mais resolvidos devido a interferência de outros gases como o N₂ e O₂. Pode ser observado pela Figura 23 que a

separação cromatográfica ocorre um pouco menos que 2,5 minutos e que não há co-eluição ou *drift* da linha base para essa concentração. Entretanto, em valores abaixo da concentração basal e em amostras com grande quantidade de umidade, o comportamento da linha base apresentou-se um pouco instável principalmente para os gases CH₄ e N₂O. Esse problema foi corrigido alterando algumas ferramentas cromatográficas do software do equipamento.

Tempo de retenções médios para CH₄ (1,498), CO₂ (2,142) e N₂O (2,483) foram obtidos em diversas injeções para método desenvolvido.

Em relação a magnitude dos picos, observa-se que para a mesma concentração de GEE avaliada, o CO₂ apresenta maior intensidade que os outros GEE, isso pode ser explicado pela seção de choque desse gás ser maior que os outros na cela de ionização do espectrômetro de massas, implicando dessa forma uma maior sensibilidade nos cromatogramas obtidos.

5.3. Métodos Analíticos

5.3.1. Método GC-MS

Para a determinação das concentrações de CH₄, CO₂ e N₂O nas misturas gasosas foi desenvolvido um método baseado em cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas. Após o preparo e homogeneização das misturas de trabalho um volume de 300 µL foi injetado no cromatógrafo. As faixas de concentração respeitaram os valores basais encontrados na atmosfera também para aquelas encontradas em fontes típicas de emissão para cada uma das espécies gasosas estudadas. Dessa forma, as faixas analíticas utilizadas para desenvolvimento do método por GC-MS foram de 1 a 32 ppmv para CH₄, 0,25 a 32 ppmv para N₂O e de 100 a 1000 ppmv para CO₂.

O método GC-MS desenvolvido foi validado empregando 3 diferentes misturas certificadas contendo os 3 gases diluídos em ar sintético (Tabela 5). Na Figura 24 são apresentadas as curvas analíticas médias (n = 5) obtidas para os GEE no desenvolvimento do método para quantificação dos GEE por GC-MS.

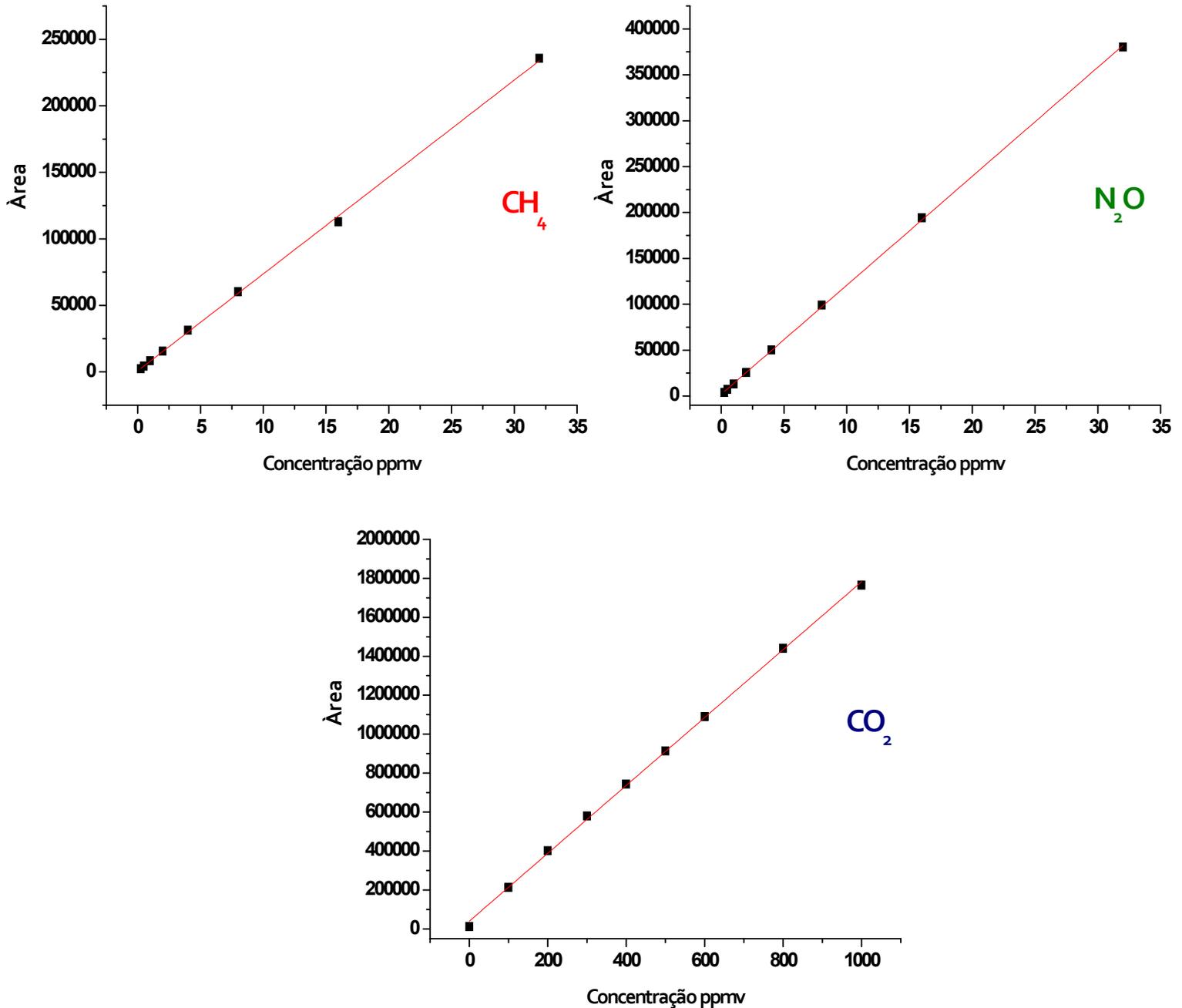


Figura 24 – Curvas analíticas médias ($n = 5$) dos gases CH₄, N₂O e CO₂ obtidas pelo método desenvolvido por GC-MS.

Na Tabela 6 são mostrados os principais resultados para as curvas analíticas construídas. Os limites de detecção (LD) foram calculados usando a seguinte expressão matemática: $3,33 \times (sd/b)$. Os limites de quantificação foram calculados pela expressão: $10 \times (sd/b)$. Onde sd é o desvio padrão do branco analítico (ar sintético) e b é o coeficiente angular da curva analítica de cada gás. Os dados de

validação empregando 3 misturas certificadas contendo os gases estudados, diluídos em ar sintético, são mostrados na Tabela 7 (RIBANI et.al., 2004).

Tabela 6 – Resultados para a média de 5 curvas analíticas obtidas em diferentes dias para CH₄, CO₂ e N₂O obtidas por GC-MS em ar sintético.

	Coefficiente angular (Área/ppmv)	Coefficiente linear (Área)	R²	CV^a (%)	LD^b (ppmv)	LQ^c (ppmv)	TR^d (min)
CH₄	7283	779	0,9994	1,30	0,08	0,27	1,49
CO₂	1743	39484	0,9951	1,01	2,30	7,80	2,14
N₂O	11887	1691	0,9996	2,56	0,06	0,20	2,48

^aCoefficiente de variação para a mistura intermediária da curva analítica (CH₄, N₂O = 4 ppmv; CO₂ = 400 ppmv) n =5

^bLimite de detecção

^cLimite de quantificação

^dTempo de retenção em minutos

Tabela 7 – Resultados para a validação das curvas analíticas de CH₄, CO₂ e N₂O obtidas por GC-MS empregando 3 diferentes misturas certificadas. Diluente ar sintético.

	Mistura 1		Mistura 2		Mistura 3	
	Recuperação analítica (%)	CV^a (%)	Recuperação analítica (%)	CV^a (%)	Recuperação analítica (%)	CV^a (%)
CH₄	94	4,5	97	1,4	100	1,9
CO₂	92	2,3	100	2,7	106	2,6
N₂O	97	4,1	100	3,4	98	3,1

^aCoefficiente de variação referente ao valor de recuperação em função da concentração da espécie gasosa na mistura certificada n =3

Pode ser observado que o método desenvolvido demonstra-se adequado para as determinações de CH₄, CO₂ e N₂O, nos níveis de concentração basal dos mesmos. As curvas analíticas desenvolvidas apresentaram linearidade para as faixas analíticas utilizadas. Variações em torno de 2% foram observadas na maioria das concentrações, em cada curva, e de 5% para as concentrações próximas às basais, em especial para o CH₄ e N₂O. Observa-se ainda que a recuperação dos

padrões de referência permaneceu numa faixa de 94 até 106% mostrando que o preparo de amostra e o método proposto foram reprodutivos. Por se tratar de um método de injeção manual e não utilizar sistemas de injeção automático para análise de gases traços, o método demonstrou-se eficiente para ser usado como referência aos métodos baseados na espectroscopia NIR e MIR. Vale ressaltar que a determinação dos gases em questão, utilizando GC-MS permite rápida aquisição, contudo em função de sua complexa instrumentação, demanda a utilização de sistemas de amostragem discreta, o que impossibilita o monitoramento em tempo real. Em virtude desse fato, métodos espectroscópicos possuem maior aplicabilidade como, por exemplo, em medidas de campo.

5.3.2. Método NIR

Para avaliar a aplicabilidade da espectroscopia NIR na determinação das concentrações de CH₄, CO₂ e N₂O foi empregado um espectrofotômetro de bancada e uma célula de LCO. Inicialmente foram preparadas curvas analíticas individuais para cada espécie gasosa estudada.

Após o preparo e homogeneização das misturas de trabalho no interior da célula de LCO o espectro foi obtido conforme subitem 4.1.1. A faixa de concentração para a construção da curva analítica individual foi de 1 a 32 ppmv para CH₄ e N₂O, enquanto que para CO₂ a faixa de concentração foi de 100 a 1000 ppmv. Foram empregados 6 níveis de concentração para construção das curvas analíticas para cada gás. Na Figura 25 são apresentadas as curvas médias (n = 5) analíticas obtidas por espectrometria NIR para cada um dos GEE.

Assim como para o método GC-MS, o método NIR foi validado empregando 3 diferentes misturas certificadas contendo os 3 gases diluídos em ar sintético. A Tabela 8 mostra os principais resultados para as curvas analíticas construídas. Os dados de validação empregando 3 misturas certificadas para os gases estudados diluídas em ar sintético são mostrados na Tabela 9. Os LD e LQ das curvas de calibração analítica foram calculados de maneira análoga ao método de GC-MS. Para isso, o desvio padrão do branco (ar sintético, n = 5) foi calculado através das diferenças de intensidades de absorção observadas para o número de onda

4675,1 cm^{-1} , sendo este valor selecionado por não apresentar bandas de absorção dos gases estudados e do vapor de água.

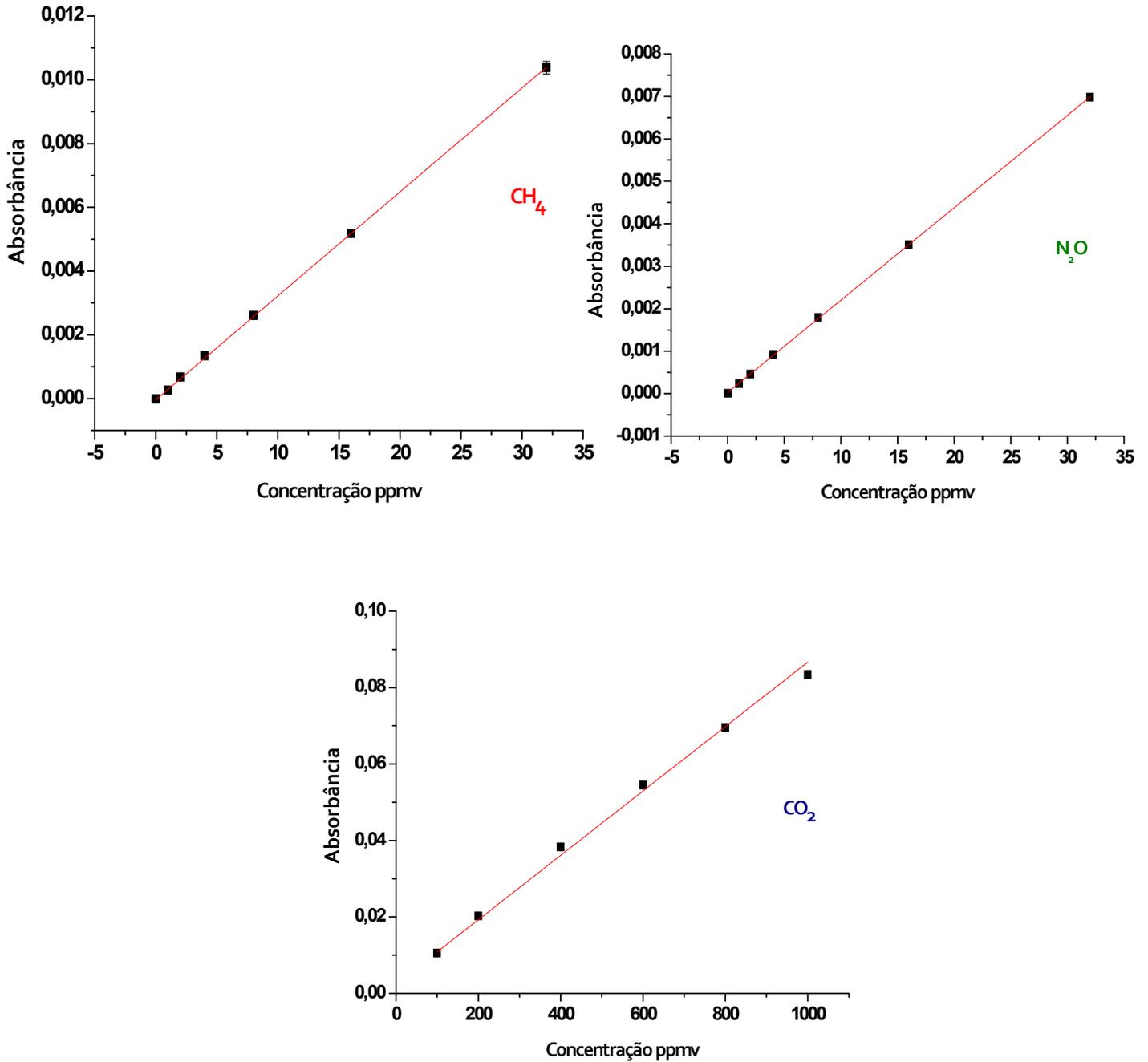


Figura 25 – Curvas analíticas médias ($n = 5$) dos gases CH_4 , NO_2 e CO_2 obtidas pelo método NIR.

Tabela 8 – Resultados para a média de 5 curvas analíticas obtidas em diferentes dias para de CH₄, CO₂ e N₂O obtidas por espectroscopia NIR. Diluente ar sintético.

	Coefficiente angular (Absorbância/ppmv)	Coefficiente linear (Absorbância)	R²	CV^a (%)	LD^b (ppmv)	LQ^c (ppmv)
CH₄	3,3.10 ⁻⁴	-3,6.10 ⁻⁵	0,9999	7,5	0,12	0,39
CO₂	8,4. 10 ⁻⁵	24,3.10 ⁻⁴	0,9965	1,8	5,79	19,3
N₂O	2,2.10 ⁻⁴	2,9.10 ⁻⁵	0,9999	13,2	0,14	0,47

^aCoefficiente de variação para a mistura intermediária da curva analítica (CH₄, N₂O = 4 ppmv; CO₂ = 400 ppmv) n = 3

^bLimite de detecção

^cLimite de quantificação

Tabela 9 – Resultados para a validação das curvas analíticas de metano, dióxido de carbono e óxido nítrico obtidas por espectroscopia NIR empregando 3 diferentes misturas certificadas.

	Mistura 1		Mistura 2		Mistura 3	
	Recuperação analítica (%)	CV^a (%)	Recuperação analítica (%)	CV^a (%)	Recuperação analítica (%)	CV^a (%)
CH₄	94	6,6	100	1,2	97	2,2
CO₂	98	3,1	98	2,4	91	7,6
N₂O	87	13,3	82	7,6	86	13,5

^aCoefficiente de variação referente ao valor de recuperação em função da concentração da espécie gasosa na mistura certificada n =3

As curvas analíticas obtidas pelo método NIR apresentaram linearidade para faixa de concentração avaliada para cada GEE, indicando um adequado preparo das misturas gasosas. De maneira similar ao método por GC-MS, apresentou recuperação analítica das misturas de referência numa faixa de 82 a 100%. Contudo, quando comparamos os dois métodos, o método NIR apresentou valores de LQ que são em média 2 vezes maiores para a mesma faixa de concentração

analítica. O método desenvolvido apresentou-se adequado apenas para monitoramento das concentrações basais de CH₄ e CO₂. Embora, com menor precisão analítica que o método GC-MS, o método NIR se mostra adequado para determinações analíticas dos analitos estudados em amostras provenientes de emissões industriais, aterros sanitários e fontes naturais, como por exemplo, reservatórios de hidroelétricas. Todas essas fontes apresentam comportamentos de emissão acima do basal, sendo a faixa analítica aplicável para essas determinações. Entretanto, quando se compara com métodos estabelecidos na literatura, como os obtidos pela técnica de CRDS, por exemplo, a sensibilidade do método ainda não é satisfatória, em função das limitações instrumentais de equipamento e óptica do sistema utilizado (NARA et.al, 2012; RELLA et.al, 2012; RICHARDON et.al, 2012; CHEN et al., 2013). O método desenvolvido torna-se aplicável, assim como, o método de GC-MS para determinações analíticas de rotina, como a quantificação instantânea dos GEE na atmosfera. Para quantificação de pequenas variações ao longo do dia, necessita-se de maior sensibilidade e precisão analítica.

Considerando que a técnica MIR vem sendo aplicada a vários anos na determinação de GEE, optou-se por realizar também medidas de CH₄, CO₂ e N₂O empregando esta técnica para comparar os seus resultados com a técnica NIR. Lembrando que técnica NIR, na sua forma clássica, isto é, empregando um espectrofotômetro de bancada, ainda não foi empregada em aplicações analíticas visando a quantificação de GEE próximos as suas concentrações basais. Além disso, a técnica NIR apresenta fonte de radiação e detectores mais estáveis, que aqueles empregados na técnica MIR, o que lhe confere uma melhor razão sinal/ruído. Por fim, a técnica NIR por empregar dispositivos e ópticas semelhantes a aqueles empregados em espectrofotômetros que operam na região do visível é menos susceptível a problemas relacionados com a umidade. Isto também garante um menor custo da instrumentação NIR quando comparado com a espectroscopia MIR.

5.3.3. Método MIR

Para comparação com o método NIR foi desenvolvido um método baseado na espectroscopia MIR visando a determinação das concentrações de CH₄, CO₂ e N₂O em misturas gasosas. De maneira análoga ao método NIR, curvas analíticas individuais para cada GEE estudado foram preparadas. Para tanto, misturas de trabalho foram preparadas e homogeneizadas no interior da célula de LCO, onde após esse procedimento, espectros MIR foram obtidos conforme subitem 4.1.1. A faixa de concentração utilizada para a construção das curvas de calibração analítica foram de 1 a 6 ppmv para CH₄, 0,25 a 6 ppmv para N₂O e de 100 a 800 ppmv para CO₂. Em função da maior sensibilidade que a região NIR, foi empregado um caminho óptico de 57,6 metros utilizando a configuração *Hanst* na célula de LCO. Na Figura 26 são apresentadas as curvas analíticas médias (n = 5) obtidas para os GEE.

De forma semelhante ao método NIR, os LD e LQ das curvas de calibração analítica foram calculados utilizando o desvio padrão do branco (ar sintético, n = 5) obtido através das diferenças de intensidades de absorção observadas para o número de onda 1002,9 cm⁻¹, sendo este valor selecionado por não apresentar bandas de absorção dos gases estudados e do vapor de água.

O método MIR foi validado empregando as mesmas misturas certificadas contendo os 3 gases diluídos em ar sintético utilizadas anteriormente. A Tabela 10 mostra os principais resultados para as curvas analíticas construídas. Os dados de validação empregando 2 misturas certificadas para os gases estudados diluídos em ar sintético são mostrados na Tabela 10.

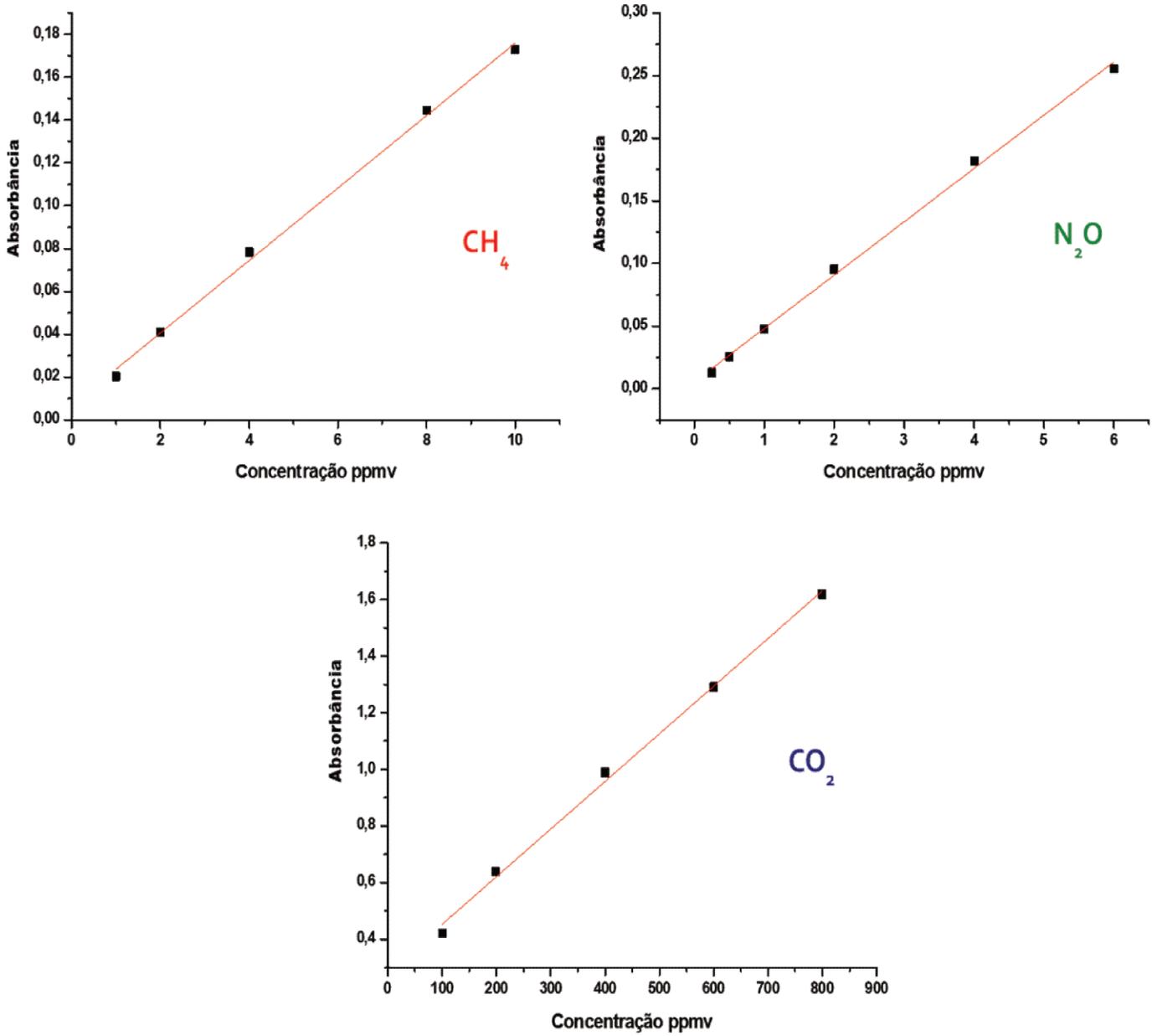


Figura 26 – Curvas analíticas médias (n= 5) dos gases CH₄, N₂O e CO₂ obtidas pelo método desenvolvido por MIR.

Tabela 10 – Resultados para a média de 5 curvas analíticas obtidas em dias diferentes para de CH₄, CO₂ e N₂O obtidas por espectroscopia MIR. Diluente ar sintético.

	Coefficiente angular (Absorbância/ppmv)	Coefficiente linear (Absorbância)	R²	CV^a (%)	LD^b (ppmv)	LQ^c (ppmv)
CH₄	0,01692	0,068	0,9966	2,8	0,12	0,36
CO₂	0,00168	0,284	0,9965	1,3	2,44	7,34
N₂O	0,04251	0,005	0,9973	8,5	0,09	0,26

^aCoefficiente de variação (%) para a mistura intermediária da curva analítica (CH₄ = 4 ppmv; N₂O = 2 ppmv; CO₂ = 400 ppmv) n = 5

^bLimite de detecção (ppmv)

^cLimite de quantificação (ppmv)

Tabela 11 – Resultados para a validação das curvas analíticas de metano, dióxido de carbono e óxido nitroso obtidas por espectroscopia MIR empregando 3 diferentes misturas certificadas.

	Mistura 1		Mistura 2	
	Recuperação analítica (%)	CV^a (%)	Recuperação analítica (%)	CV^a (%)
CH₄	100	4,9	100	2,9
CO₂	99,5	1,2	94,5	1,9
N₂O	99,6	2,9	-	-

^aCoefficiente de variação referente ao valor de recuperação em função da concentração da espécie gasosa na mistura certificada n =3

Assim como os outros métodos desenvolvidos, as curvas de calibração analíticas obtidas para cada GEE pelo método MIR apresentaram linearidade para faixa analítica avaliada, reforçando que o preparo de amostra apresenta-se adequado para a obtenção de misturas gasosas visando determinações analíticas dos GEE em suas concentrações basais.

O método MIR apresentou sensibilidade equivalente ao método GC-MS apresentando a possibilidade de aplicação para quantificação dos três GEE estudados neste trabalho, levando em conta seus valores basais. A repetibilidade das medidas para a quantificação de CH₄ e N₂O são melhores para a técnica MIR quando comparadas aos resultados encontrados por NIR e são equivalentes para CO₂.

O método apresentou recuperação analítica para GEE nas misturas certificadas numa faixa de 94 a 100%, apresentando melhores valores de CV quando comparados aos valores encontrados pela técnica NIR. Não foi possível avaliar a recuperação de todos os gases nas misturas certificadas uma vez que em alguns casos as concentrações destas espécies nas misturas certificadas superam o maior valor de concentração das curvas analíticas.

A grande diferença entre os resultados observados para as duas técnicas espectroscópicas está no valor do limite de quantificação (LQ) do N₂O. Enquanto a técnica MIR pode ser empregada para quantificação deste gás no seu valor basal encontrado na atmosfera, a técnica NIR apresenta um LQ que é praticamente igual ao valor basal do N₂O. Considerando que os resultados para o método MIR foram obtidos com um caminho óptico de 57,6 m, contra 106,7 m para o método NIR, um caminho óptico superior a 200 m seria necessário para realizar a determinação de N₂O, por NIR, no seu valor basal. Este aumento do caminho óptico apresenta dificuldades adicionais, uma vez que as intensidades de sinais observados nos espectros para o método NIR são bastante baixos (ordem de miliabsorbância). Desta forma, a perda da razão sinal/ruído passa ser um fator determinante mesmo empregando um espectrofotômetro com transformada de Fourier.

5.4. Medidas de amostras de ar atmosférico

As concentrações de metano, dióxido de carbono e óxido nitroso foram determinadas em amostras de ar atmosférico coletadas em lagos e no interior e exterior do laboratório de pesquisa. As amostras dos lagos foram coletadas em 3 diferentes campanhas sendo que foram coletadas no mínimo 60 L de amostra. Em todos os casos as amostras foram inicialmente utilizadas para lavar a célula de LCO e depois para preenchimento da mesma. Como a célula de LCO possui volume

interno de 16 L foi necessário coletar no mínimo 60 L de amostra uma vez que foi verificado a necessidade de um volume 3 vezes maior daquele da célula para a sua limpeza. Após a etapa de lavagem, preenchimento e homogeneização da amostra o espectro NIR da mistura foi obtido. Um volume de 300 μ L desta mistura foi injetado no cromatógrafo. A Tabela 12 mostra os resultados médios obtidos na determinação de CH₄, CO₂ e N₂O nas amostras coletadas no lago Isaura Teles Alves de Lima (Parque do Taquaral).

Tabela 12 – Resultados encontrados na determinação de CH₄, CO₂ e N₂O em misturas gasosas empregando os métodos desenvolvidos para GC-MS e espectroscopia NIR nas amostras coletadas no parque do Taquaral em três diferentes campanhas. Entre parênteses são mostrados o desvio padrão de 3 replicatas.

Amostra	Concentração (ppmv)						Umidade relativa (%)
	GC-MS			Espectroscopia NIR			
	CH ₄	CO ₂	N ₂ O	CH ₄	CO ₂	N ₂ O	
1	6,2 (0,4)	465,1 (9,4)	0,27 (0,01)	14,7 (0,3)	497,1 (29,8)	< LD	91
2	2,8 (0,1)	684,2 (37,6)	< LQ	7,0 (4,0)	500,7 (135,2)	< LD	88
3	0,7 (0,1)	189,1 (4,5)	0,21 (0,02)	16,0 (0,6)	506,2 (170,3)	< LD	85

Analisando os dados apresentados na Tabela 12, pode-se concluir que os resultados obtidos pelos métodos GC-MS e NIR apresentam diferenças significativas. Outro fato que chama a atenção são os altos valores de desvio para as replicatas, com valores de coeficiente de variação (CV) superiores a 50%. As maiores diferenças de resultados obtidos para ambas as técnicas podem ser observadas nas medidas de CH₄ onde variações na concentração de até 22 vezes foram encontrados. Como esperado, a concentração de N₂O nas amostras ficaram

abaixo do limite de detecção empregando a espectroscopia NIR impedindo a comparação dos seus resultados com aqueles obtidos por GC-MS.

É possível que esteja ocorrendo alguma interferência nas medidas das amostras. Estas por sua vez afetam muito mais as medidas espectroscópicas do que aquelas obtidas por cromatografia. Para uma mesma técnica, como GC, por exemplo, é ainda importante considerar que os diferentes valores de concentração dos GEE mostrado na Tabela 12 refletem as diferenças entre as amostras que foram coletadas em diferentes campanhas.

Na Figura **27A** é mostrado o espectro NIR de uma amostra que apresenta um valor de 80% de umidade relativa. É possível perceber neste espectro a presença de duas bandas localizadas entre 4000 e 4300 cm^{-1} e 5000 e 5500 cm^{-1} sendo uma bastante intensa e larga. Estas bandas estão relacionadas, respectivamente, a parte final da banda fundamental de absorção e 1^osobretom da molécula de água no seu estado vapor, relativos ao estiramento da ligação OH. A Figura **27B** é uma ampliação deste mesmo espectro sobreposto ao espectro de uma mistura contendo 32 ppmv de CH_4 e N_2O e 1000 ppmv para CO_2 . Devido ao alto teor de umidade relativa presente nas amostras e aos altos valores do coeficiente de absorvidade molar da água na região NIR, associados as pequenas concentrações dos GEE, é possível perceber que água possui uma alta interferência nas medidas espectroscópicas.

Em função desta interferência, modelos univariados baseados nas condições experimentais da técnica NIR, superestimam os valores encontrados para CH_4 e CO_2 . Apesar de não ter sido possível determinar os valores de N_2O nas amostras por espectroscopia NIR é possível perceber que a água irá também afetar os seus resultados, assim como aqueles observados para o CH_4 e CO_2 .

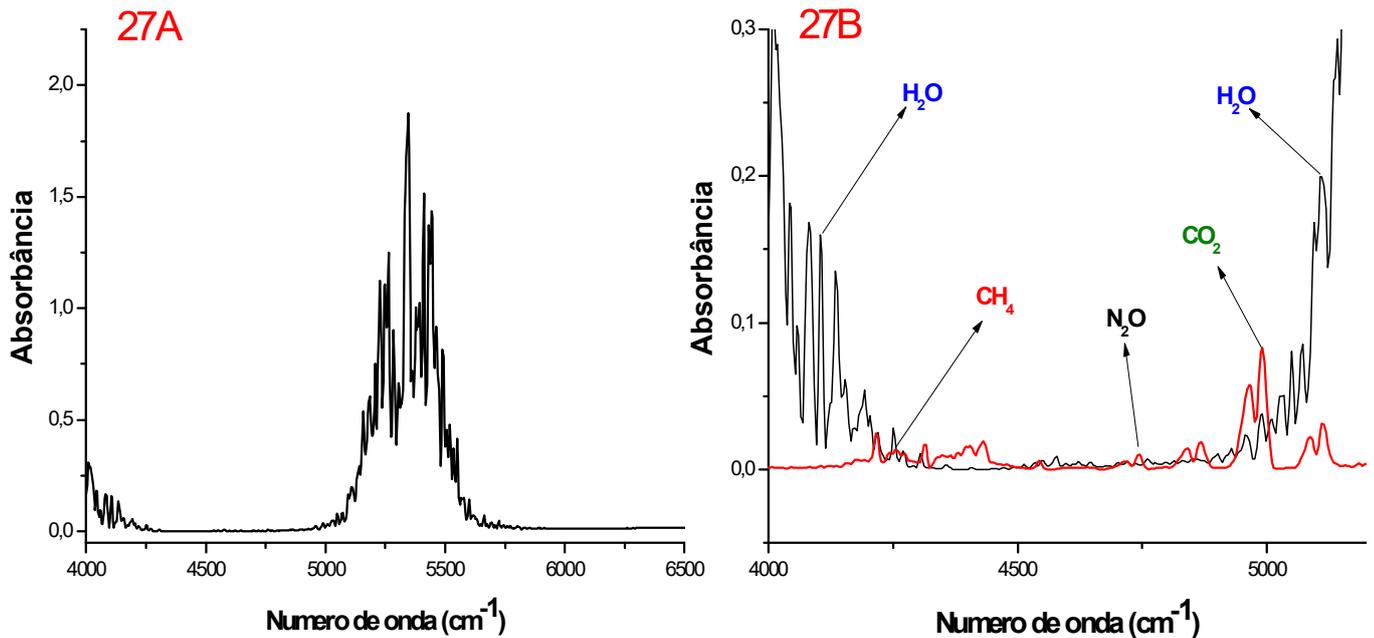


Figura 27 - Espectro de uma amostra de ar atmosférico contendo 80% de umidade relativa (**27A**). Espectro de uma mistura contendo 32 ppmv de CH_4 e N_2O e 1000 ppmv para CO_2 (**27B**) sobrepostos ao espectro mostrado em **27A**.

Além disso, a alta concentração de H_2O na célula espectrofotométrica pode ocasionar outras interferências espectrais tais como: mudança do índice de refração, espalhamento, deslocamento de bandas, adsorção/absorção e solubilização dos gases (GRUTTER, 2003; NARA et.al, 2012; RELLA et.al, 2012). Nas condições descritas para a Figura 27, observa-se ainda que, comparativamente as intensidades máximas da banda de absorvância da água chegam a ser aproximadamente 100 vezes maiores que os gases CH_4 e N_2O e 20 vezes maior que CO_2 .

Comportamento semelhante foi observado ao se quantificar uma amostra de ar atmosférico utilizando a técnica MIR. Para isso foi utilizada uma bomba de diafragma conectada à célula LCO para aspirar o ar externo ao laboratório. O ar foi aspirado durante 15 minutos para completa limpeza da Célula. Após homogeneização da célula LCO, espectros MIR foram adquiridos para quantificação da mesma. Foi retirado um volume de 300 μL para quantificação por GC-MS.

Na Figura **28A** é mostrado um espectro MIR de uma amostra de ar atmosférico apresentado 35% de umidade relativa. É possível observar nesta figura a presença

das bandas do vapor de água, uma na região de 3500 a 4000 cm^{-1} (estiramentos simétricos e assimétricos das ligações H-O-H) e outra na região de 1500 a 1750 cm^{-1} (deformação angular das ligações H-O-H).

Uma banda intensa, porém, saturada é observada neste espectro entre 2000 e 2500 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico das ligações O=C=O do gás CO_2 . Em função da saturação desta banda ela não pode ser empregada para quantificar este gás. Parece existir influência das bandas rotacionais de H_2O entre 500 e 750 cm^{-1} com as bandas da deformação angular em 670 cm^{-1} atribuída ao gás CO_2 , com exceção desta, todas as outras vibrações fundamentais dos GEE estudados neste trabalho são sobrepostas pelas bandas fundamentais do vapor de água. A Figura **28B** é uma ampliação deste mesmo espectro sobreposto ao espectro de uma mistura contendo CH_4 , CO_2 e N_2O com concentração de 2, 1 e 100 ppmv, respectivamente.

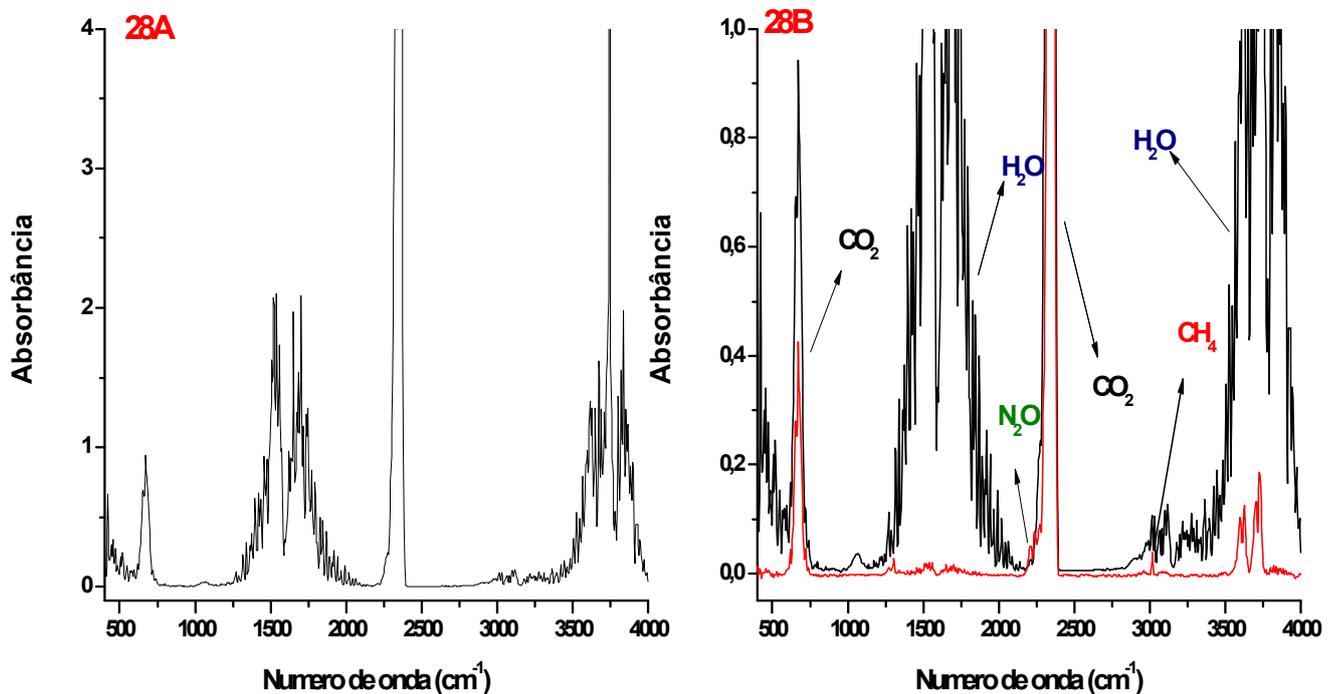


Figura 28 - Espectro de uma amostra de ar atmosférico contendo 35% de umidade relativa (**28A**). Espectro de uma mistura contendo 2 ppmv de CH_4 , 1 ppmv de N_2O e 100 ppmv para CO_2 (**28B**) sobrepostos ao espectro mostrado na figura **28A**.

Ainda na Figura 28B pode ser observado que a banda fundamental da água, para uma amostra contendo 35% de umidade relativa, na região de 1250 a 2000 cm^{-1} chega a ser até 40 vezes mais intensa que as bandas relacionadas com CH_4 e N_2O próximos das suas concentrações basais.

Dessa forma, assim como no caso da técnica NIR, o desenvolvimento e aplicação de modelos univariados utilizando a espectroscopia MIR podem superestimar as concentrações dos GEE devido a influência significativa das bandas fundamentais da água nessas regiões.

Existem métodos que são empregados para eliminar água presentes em misturas gasosas (*i.e.*, peneiras moleculares, membranas permeáveis), entretanto, estes métodos poder ser difíceis de serem implementados medidas em campo. Além disso, existem relatos na literatura de que a remoção de água pode afetar a determinação dos GEE, principalmente do CO_2 , que ficam absorvidos durante o processo de remoção da água (MA e EIVIND, 2007; WELP et al., 2013). Assim, visando simplificar o processo de determinação dos GEE estudados e buscando eliminar a interferência do vapor de água nas medidas envolvendo a espectroscopia NIR e MIR foi realizada a construção de modelos calibração multivariada empregando regressão por mínimos quadrados parciais (*PLS*).

5.5. Calibração multivariada

5.5.1. Modelo multivariado NIR

Na Figura 29 são mostrados os espectros NIR obtidos para 55 misturas gasosas preparadas para construção do modelo de calibração multivariada empregando *PLS*. As misturas foram preparadas considerando a variabilidade das concentrações de CH_4 , N_2O e CO_2 e da umidade relativa. A concentração de CH_4 e N_2O ficou compreendido de 1 a 30 ppmv, enquanto que para CO_2 os valores ficaram compreendidos entre 100 a 950 ppmv. Os valores de umidade relativa nas misturas ficaram compreendidos entre 55 e 95% ($20 \pm 1^\circ\text{C}$).

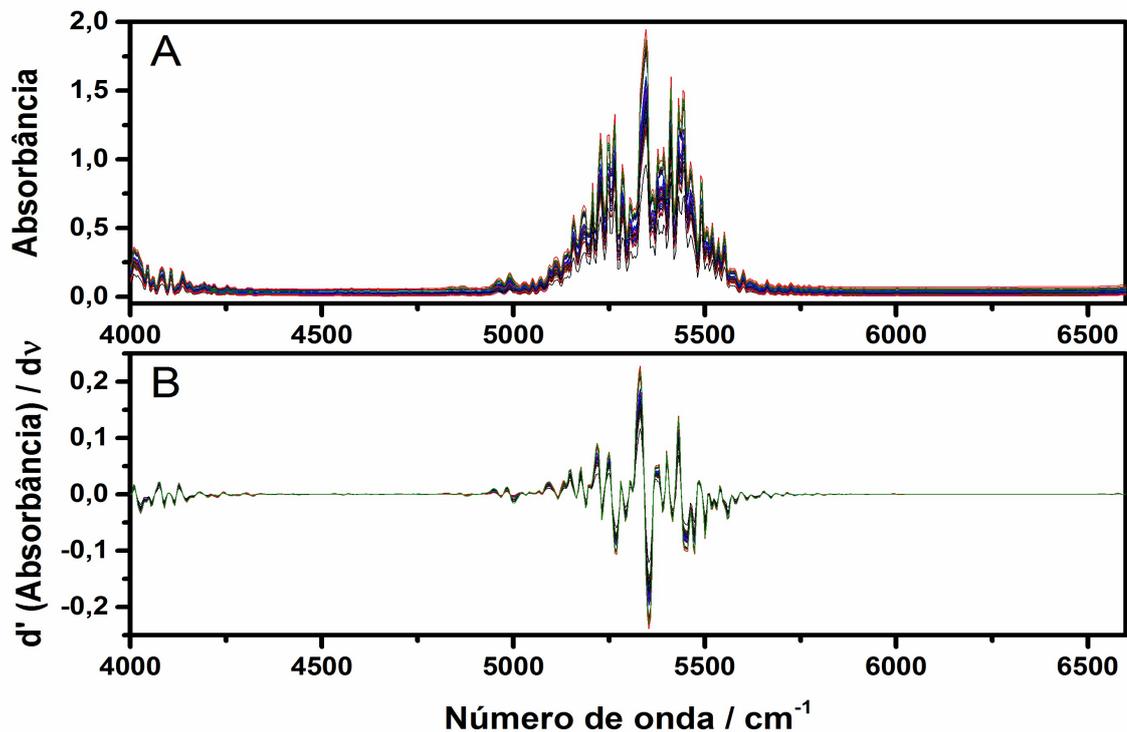


Figura 29 - Espectros das 55 misturas gasosas utilizadas na construção dos modelos de calibração empregando PLS. **A)** Espectros brutos das 55 amostras. **B)** Primeira derivada dos 55 espectros.

Os espectros mostrados na Figura 29 apresentam bandas intensas devido a presença da umidade relativa nas amostras em $4000\text{-}4500\text{ cm}^{-1}$ e $5000\text{-}5650\text{ cm}^{-1}$. Dessa forma, conforme discutido anteriormente, não é possível distinguir as principais bandas de absorção de CH_4 , N_2O e CO_2 nos espectros devido à baixa concentração destas espécies nas misturas comparadas ao teor de água no estado vapor.

Os espectros brutos apresentaram pequenas variações da linha de base, características de instrumentos de feixe simples. Estas variações foram corrigidas aplicando a primeira derivada *Savitzky–Golay*. Os espectros foram centrados na média e os primeiros modelos *PLS* foram construídos. Avaliou-se a presença de amostras anômalas usando como critério os valores *leverage* obtidos na análise do modelo. Nenhuma das amostras apresentou valores anômalos usando como referência os valores de *q-residual*. Posteriormente, as misturas foram separadas em amostras de calibração (40) e de validação (15) usando o algoritmo de *Kennard-*

Stone. Os primeiros resultados mostram valores de RMSECV para CH₄, N₂O e CO₂ iguais a 0,75 ppmv, 0,90 ppmv e 43 ppmv, respectivamente.

Com o intuito de otimizar a capacidade de previsão dos modelos PLS desenvolvidos, tomou-se a decisão de utilizar os coeficientes de regressão que apresentassem maior correlação com as principais regiões de absorção de CH₄, N₂O e CO₂ e eliminar as regiões relacionadas com as bandas de H₂O (Figura 30). A Figura 30 apresenta comparação dos coeficientes de regressão obtidos com os modelos PLS e espectros dos GEE puros após aplicação da primeira derivada. A partir dessa avaliação, novos modelos de calibração foram recalculados usando as faixas espectrais: 4000 – 4650 e 5720 – 6215 cm⁻¹ para CH₄, 4280 – 4780 cm⁻¹ para N₂O e 4750 – 5215 e 6180 – 6470 cm⁻¹ para CO₂ (Figura 31).

Na Figura 31 são mostrados gráficos dos valores previsto pelos modelos PLS desenvolvidos após seleção de variáveis pelos valores de referência, encontrados por GC-MS. Nessa mesma figura pode ser observada a existência de uma forte correlação entre os valores de previsão da concentração do GEE com aquelas obtidas pelo método GC-MS. Além disso, é também possível prever os valores de umidade relativa presente nas misturas empregando os espectros NIR completo, sendo que neste caso, as medidas de referência foram obtidas empregando um termo-higrômetro.

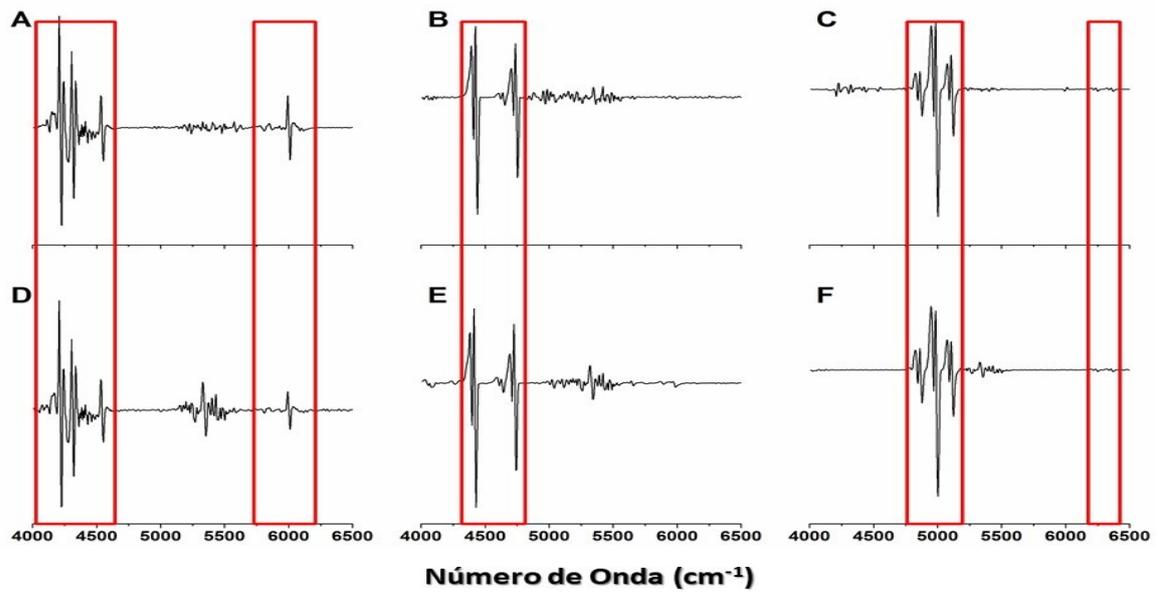


Figura 30 – Comparação entre os coeficientes de regressão obtidos pelos modelos PLS (D, E, F) com a primeira derivada dos espectros dos GEE puros (A, B, C). A, D – Comparação para as regiões de CH₄. B, E – Comparação para regiões do N₂O. C, F – Comparação para as regiões de CO₂.

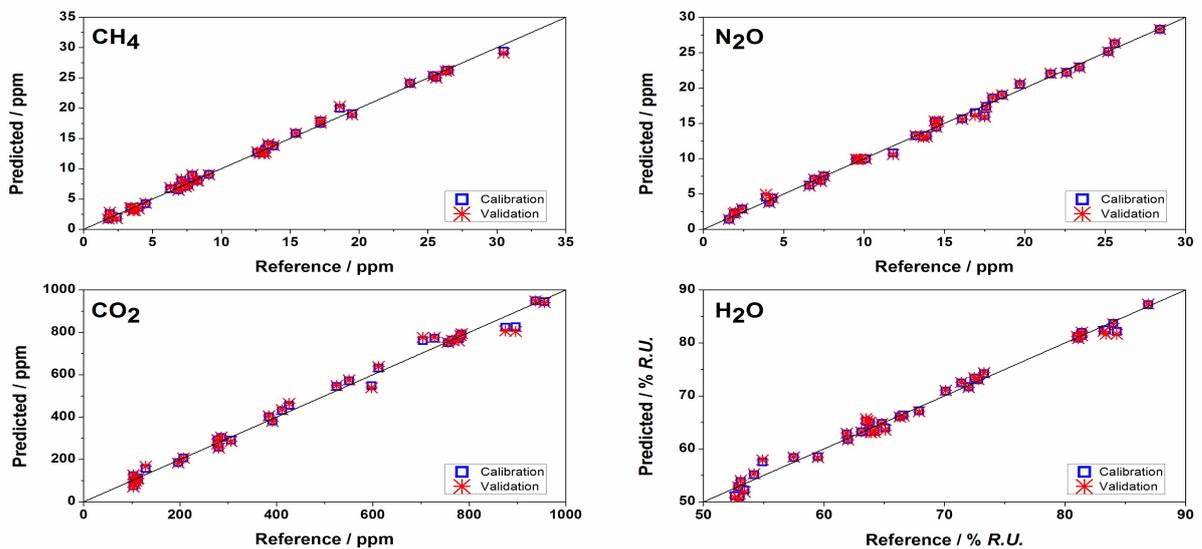


Figura 31 - Correlação entre os valores de concentração dos GEE previstos pelos modelos PLS em função dos valores de referência encontrados por cromatografia gasosa para CH₄, CO₂, N₂O. Também pode ser visto a correlação entre o teor de umidade previstos pelos modelos PLS e os valores de referência encontrados empregando um termo-higrômetro.

Na Tabela 13 são mostrados os resultados obtidos para a construção dos modelos de calibração desenvolvidos para os gases estudados e também para a umidade relativa presente nas misturas preparadas em laboratório.

Tabela 13 - Resultados para os modelos de calibração PLS para metano, óxido nitroso, dióxido de carbono e umidade relativa, construídos empregando os espectros NIR com seleção de variáveis das misturas gasosas e um caminho óptico de 105,6 m. Como valores de referência foram empregados os dados de GC-MS para os GEE e de um termo-higrômetro para umidade relativa.

	Calibração					Validação cruzada		Previsão	
	Fatores	LD	LQ	RMSEC	R ²	RMSECV	R ²	RMSEP	R ²
CH₄ (ppmv)	4	0,10	0,32	0,48	0,996	0,61	0,995	0,70	0,983
N₂O (ppmv)	4	0,30	0,91	0,51	0,995	0,61	0,994	0,75	0,984
CO₂ (ppmv)	4	3,0	9,0	25	0,992	32	0,988	17	0,996
H₂O (%)	4	0,01	0,04	1	0,990	1	0,986	0,9	0,992

Os dados da Tabela 13 mostram que os modelos PLS construídos a partir das faixas espectrais selecionadas apresentam melhores valores *RMSECV* quando comparada aos valores obtidos empregando o espectro completo. Os limites de quantificação são apropriados para a determinação dos valores basais de CH₄ e CO₂ encontrados atualmente na atmosfera, mas acima do valor basal para N₂O. Por outro lado, todos os valores são apropriados para prever os valores destes gases em locais considerados fontes de emissão como, por exemplo, em lagos eutrofizados e ou de hidroelétricas. Comparativamente, os modelos multivariados apresentaram limites de quantificação muito próximos ao da técnica GC-MS. Na Tabela 14 são mostrados os resultados encontrados utilizando os modelos de calibração empregando PLS e os modelos univariados para espectroscopia NIR e GC-MS para misturas dos gases em diferentes percentuais de umidade relativa.

Tabela 14 – Comparação entre os valores de concentração previsto pelo modelo de calibração empregando PLS e aqueles encontrados por calibração univariada para espectroscopia NIR e GC-MS para CH₄, N₂O e CO₂ em misturas contendo diferentes percentuais de umidade relativa.

Amostras	Umidade Relativa	Gás	GC-MS (ppmv)	NIR univariado (ppmv)	Erro relativo %	NIR multivariado (ppmv)	Erro relativo %
1	64,7 %	CH ₄	1,8	24,5	1236	2,1	14
		N ₂ O	14,6	10,9	-25	15,2	4
		CO ₂	544,9	921,3	69	596,9	10
2	71,4 %	CH ₄	18,6	47,1	154	20,3	9
		N ₂ O	9,6	8,3	-14	9,8	2
		CO ₂	728,5	1138,9	56	781,3	7
3	66,3 %	CH ₄	3,6	25,8	609	3,6	-2
		N ₂ O	2,0	2,9	46	2,3	16
		CO ₂	956,2	1269,9	33	937,6	-2
4	81,6 %	CH ₄	3,4	25,8	667	3,7	10
		N ₂ O	3,2	5,2	60	3,5	11
		CO ₂	105,5	489,6	364	97,2	-8
5	81,2 %	CH ₄	14,2	38,8	174	13,6	-4
		N ₂ O	1,6	3,8	131	1,4	-13
		CO ₂	207,3	600,0	189	209,8	1

Os resultados mostram que os modelos de calibração empregando PLS reduzem significativamente a interferência da água e não indicam a presença de erros sistemáticos. Os resultados encontrados para o modelo empregando espectros NIR e calibração multivariada foram estatisticamente semelhantes (*t* de *student*) aos resultados de GC-MS a um nível de confiança de 95%.

5.5.1. Modelo multivariado MIR

Na Figura 32 são mostrados os espectros MIR obtidos para 55 misturas gasosas preparadas para construção do modelo de calibração multivariada empregando PLS. As misturas foram preparadas considerando a variabilidade das concentrações de CH₄, N₂O e CO₂ e da umidade relativa de maneira semelhante realizada com o modelo NIR. A concentração de CH₄ ficou compreendida entre 1 e 6 ppmv, para N₂O ficou compreendida de 0,25 a 6 ppmv, enquanto que para CO₂ os valores ficaram compreendidos entre 100 a 600 ppmv. Os valores de umidade relativa nas misturas ficaram compreendidos entre 37 e 82% (22 ± 1°C).

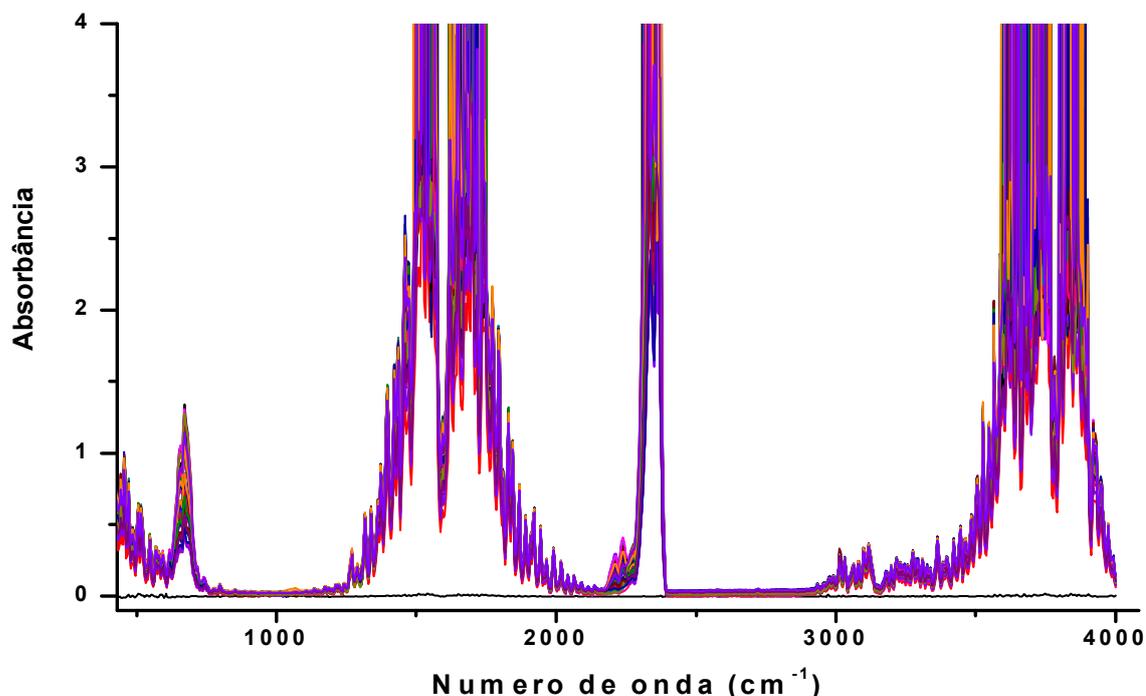


Figura 32 - Espectros das 55 misturas gasosas utilizadas na construção dos modelos de calibração empregando PLS na região MIR.

Os espectros mostrados na Figura 32 apresentam bandas intensas em 400-2250 cm⁻¹, 2250 - 2500 cm⁻¹ e 3000 - 4000 cm⁻¹. Podem ser observadas bandas saturadas entre essas bandas intensas atribuídas principalmente a umidade relativa (1350 - 2000 cm⁻¹ e 3500 - 4000 cm⁻¹) e ao CO₂ (2300 - 2400 cm⁻¹). Diferentemente

da região NIR, podem ser observadas as bandas de absorção de N₂O, contudo apenas em misturas com concentração superior a 20 vezes daquela encontrada na atmosfera. Não é possível distinguir as principais bandas de absorção de CH₄ nos espectros devido à baixa intensidade destas bandas e também da baixa concentração desta espécie nas misturas. Além disso, de fato as bandas rotacionais do vapor de água entre 500 e 750 cm⁻¹ influenciam na região de deformação angular do CO₂ em 670 cm⁻¹, entretanto essa banda ainda pode ser facilmente distinguida no espectro.

Os espectros brutos apresentaram variações da linha de base mais acentuadas que aquela observadas na região NIR. Estas variações foram corrigidas aplicando a primeira derivada *Savitzky–Golay*. Os espectros foram centrados na média e os números de onda referentes as bandas saturadas foram retiradas do espectro para construção dos primeiros modelos *PLS* (Figura 33). Avaliou-se a presença de amostras anômalas usando como critério os valores *leverage* obtidos na análise do modelo. E nenhuma das amostras apresentou valores anômalos usando como referência os valores de *q-residual*. Posteriormente, as misturas foram separadas em as amostras de calibração (40) e de validação (15) usando o algoritmo de *Kennard-Stone*. Os primeiros resultados mostram valores de RMSECV para CH₄, N₂O e CO₂ iguais a 0,6 ppmv, 0,2 ppmv e 14 ppmv, respectivamente (Tabela 15).

Tabela 15 – Resultados para os modelos de calibração *PLS* para CH₄, CO₂, N₂O e umidade relativa, construídos empregando os espectros MIR com um caminho óptico de 57,6 m.

	Calibração			Validação cruzada	
	Fatores	RMSEC	R ²	RMSECV	R ²
CH₄ (ppmv)	5	0,30	0,987	0,60	0,962
N₂O (ppmv)	4	0,15	0,992	0,20	0,985
CO₂ (ppmv)	4	10	0,995	14	0,991
H₂O (%)	3	0,90	0,992	1,1	0,986

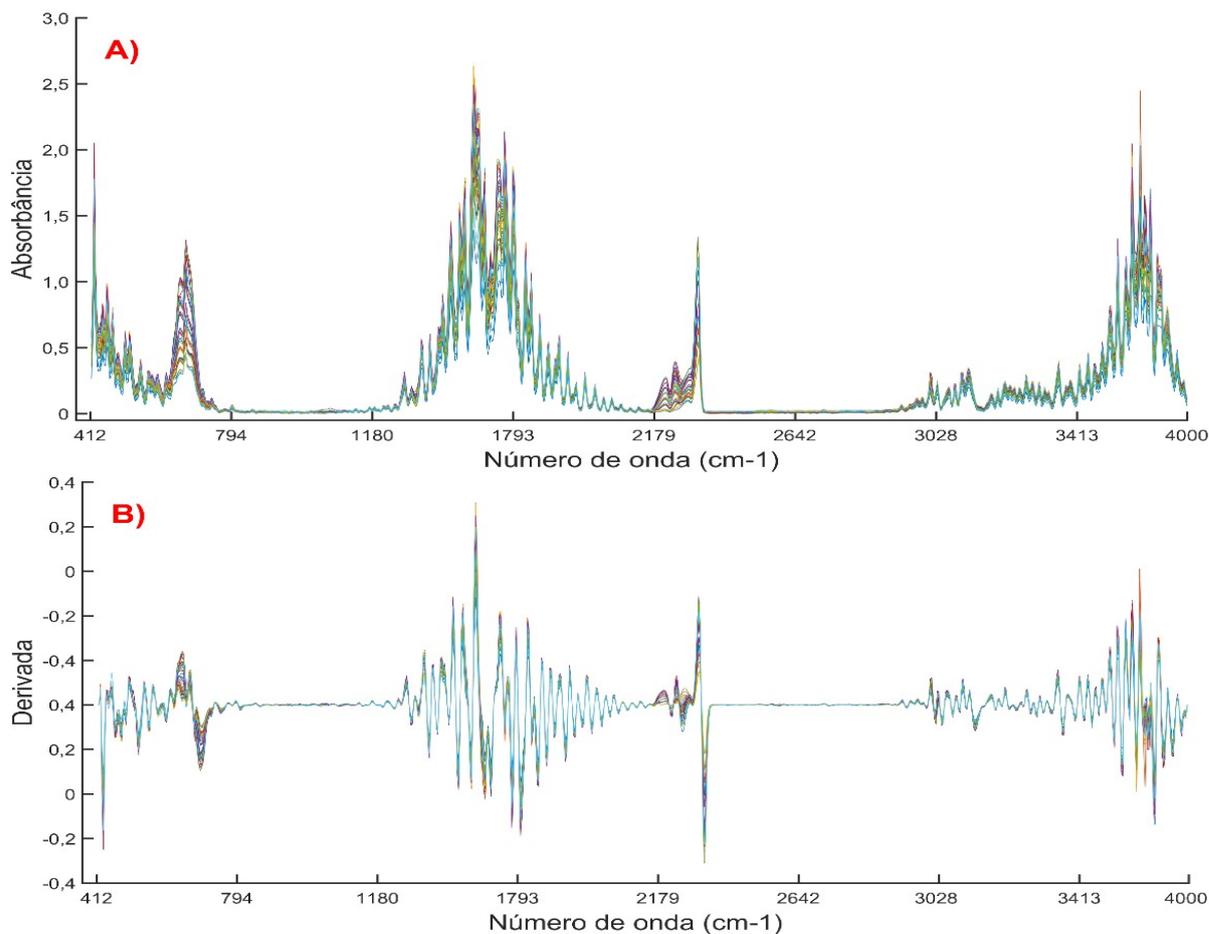


Figura 33 – Espectros com correção da linha base em (A) e primeira derivada em (B) das 55 misturas gasosas utilizadas para construção dos modelos de calibração empregando PLS na região MIR.

Com a finalidade de otimizar a capacidade de previsão dos modelos PLS desenvolvidos para região MIR, utilizou-se procedimento semelhantes a construção dos modelos NIR, ou seja, selecionando os coeficientes de regressão que apresentassem maior correlação com as principais regiões de absorção de CH_4 , N_2O e CO_2 e eliminar as regiões relacionadas com as bandas de H_2O . A partir dessa avaliação, novos modelos de calibração foram recalculados usando as faixas espectrais: 1203 – 1365 e 2873 – 3163 cm^{-1} para CH_4 , 1226 – 1319 e 2140 - 2380 cm^{-1} para N_2O e 574 – 760 e 2217– 2406 cm^{-1} para CO_2 .

Na Figura 34 são mostrados gráficos dos valores previsto pelos modelos PLS desenvolvidos após seleção de variáveis pelos valores de referência por GC-MS. Nessa mesma figura pode ser observada a existência de uma forte correlação entre

os valores de previsão da concentração do GEE com aquelas obtidas pelo método GC-MS. Além disso, é também possível prever os valores de umidade relativa presente nas misturas empregando os espectros MIR completo, sendo que neste caso, as medidas de referência foram obtidas empregando um termo-higrômetro.

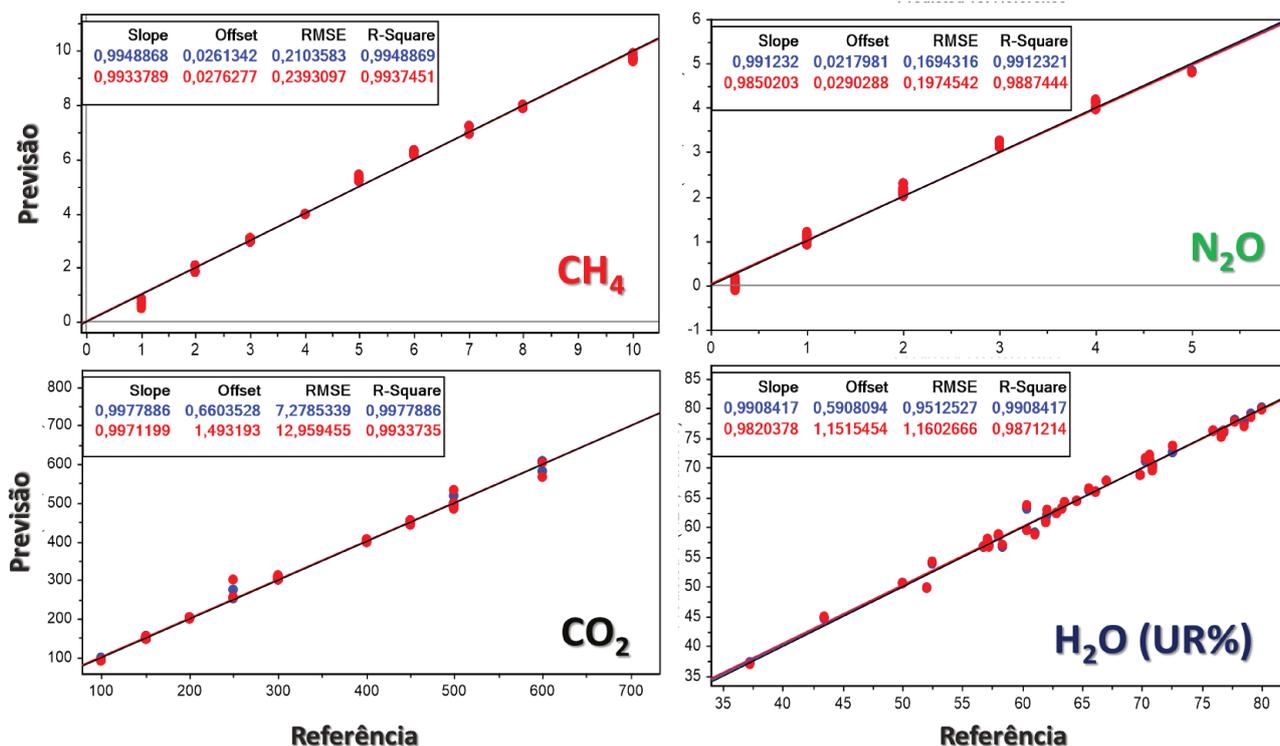


Figura 34 - Correlação entre os valores de concentração dos GEE previstos pelos modelos PLS em função dos valores de referência encontrados por cromatografia gasosa para CH₄, CO₂, N₂O. Também pode ser visto a correlação entre o teor de umidade previsto pelos modelos PLS e os valores de referência encontrados empregando um termo-higrômetro.

Na Tabela 16 são mostrados os principais resultados obtidos para a construção dos modelos de calibração PLS para CH₄, N₂O, CO₂ e para a umidade relativa presente nas amostras. Os dados da Tabela 16 mostram que os modelos PLS construídos utilizando o critério de seleção de variáveis por meio da seleção manual das faixas espectrais, apresentam melhores valores *RMSECV* quando comparados com os valores obtidos empregando o espectro completo. Os limites de

quantificação obtidos são apropriados para a determinação dos três GEE estudados considerando os valores basais atualmente encontrados na atmosfera. Comparativamente, os modelos multivariados apresentaram limites de quantificação muito semelhantes aos da técnica GC-MS e melhores do que os valores encontrados por espectroscopia NIR.

Tabela 16 – Resultados para os modelos de calibração PLS para CH₄, CO₂, N₂O e umidade relativa, construídos empregando os espectros MIR com seleção de variáveis das misturas gasosas e um caminho óptico de 57,6 m.

	Calibração					Validação cruzada		Previsão	
	Fatores	LD	LQ	RMSEC	R ²	RMSECV	R ²	RMSEP	R ²
CH₄ (ppmv)	3	0,07	0,23	0,21	0,994	0,24	0,993	0,27	0,987
N₂O (ppmv)	3	0,02	0,07	0,17	0,991	0,20	0,988	0,16	0,991
CO₂ (ppmv)	3	0,05	1,8	7,3	0,997	13	0,993	13,10	0,993
H₂O (%)	3	0,04	0,2	1	0,991	1	0,986	1	0,992

Os resultados da Tabela 16 indicam novamente que o emprego de modelos de calibração multivariados, em especial PLS, podem reduzir significativamente a influência de interferentes em matizes complexas. Na aplicação da técnica MIR com PLS pode ser verificado a possibilidade de utilização dos modelos de calibração desenvolvidos em medidas de concentração dos três GEE estudados em diferentes fontes de emissão desses gases. Os resultados obtidos não indicam a presença de erros sistemáticos a um nível de confiança de 95%.

Com base nestes resultados e considerando as faixas espectrais selecionadas para a construção dos modelos de calibração empregando PLS, considerou que os LED e filtros de interferências adquiridos comercialmente para região NIR são apropriados para a construção do fotômetro de LED. Entretanto, será necessário empregar regressão linear múltipla (RML) para prever a concentração destes gases visando eliminar a interferência do vapor de água.

5.6. Construção de um Fotômetro empregando LED e filtros de interferência

Foi previsto inicialmente neste trabalho, a construção de um fotômetro de baixo custo para ser empregado em campo, visando as determinações de CH₄, N₂O e CO₂ presentes na atmosfera em algumas de suas principais fontes de emissão, como por exemplo, lagos de hidroelétricas.

Para tanto, foram selecionados LED que apresentassem máximo de radiação próximas aos valores de número de onda que mostraram as melhores correlações com a concentração das espécies de interesse determinados pelos modelos PLS. Além disso, também foi necessário a aquisição de outros dois LED. Um que seria empregado para a determinação da umidade relativa e outro, que deveria apresentar máximo de emissão em uma região do espectro que não apresentasse banda de absorção. Este último LED seria empregado como referência para corrigir flutuações da linha de base.

Os LED fabricados pela empresa *Microsensor NT* (<http://lmsnt.com/>) foram aqueles que apresentaram no mercado as melhores características (Tabela 2), tanto para a região NIR como para a região MIR. Os LED fornecidos por esta empresa apresentavam máximo de radiação com valores de número de onda próximo dos valores previamente definidos para a determinação das concentrações de CH₄, N₂O, CO₂ e H₂O na atmosfera, além daquele que seria empregado como referência.

Foi considerado na escolha destes LED os altos valores de intensidade de radiação. Este ponto é importante, uma vez que como mostrado anteriormente, para a determinação de GEE é necessário um longo caminho óptico. Outro ponto que colaborou com a escolha desta empresa foi que além dos LED ela fornece também detectores de baixo custo para a faixa de trabalho dos LED e ainda, módulos eletrônicos específicos para a operação dos LED e dos detectores.

Para a construção do fotômetro na região NIR e MIR foram adquiridos LED com encapsulamento do tipo TO5 possuindo 6 terminais, sendo que dois terminais são utilizados para definir a corrente aplicada nos LED, dois terminais para definir a corrente no elemento *peltier* e dois terminais para a leitura da temperatura de operação dos LED através de um termistor. Também foram avaliados dois tipos de

detectores fornecidos pelo fabricante (Tabela 2), um contendo pré-amplificador, porém sem controle de resfriamento (*peltier*) e outro contendo o controle de resfriamento, no entanto sem pré-amplificador. Tanto os LED como os detectores possuem refletores de alumínio para focar a radiação emitida ou recebida, além de uma janela de safira para proteger o encapsulamento dos LED e dos fotodiodos.

Os detectores, do tipo fotodiodo, também possuem encapsulamento do tipo TO5. Sendo que o detector com pré-amplificador possui apenas 4 terminais, dois empregados para a alimentação do amplificador (5V) e dois para a leitura do sinal proveniente do detector. Já o detector sem pré-amplificador apresenta, assim como os LED, 6 pinos, dois para o controle da corrente do *Peltier*, dois para a leitura da temperatura de operação do fotodiodo através de um termistor e dois para a leitura do sinal do fotodiodo.

Diferentes módulos eletrônicos fornecidos pelo fabricante foram avaliados durante a montagem do fotômetro, dois módulos do tipo OEM (*Original Equipment Manufacturer*), D-51 e SDM, e um módulo para usuário final DTL-37M. Este último módulo permite ao usuário a seleção de diversos parâmetros dos quais destacamos o valor da corrente aplicada no LED, frequência de pulso, tempo de aplicação da corrente, valor da corrente aplicada ao *peltier*, além de sincronizar o sinal do detector com a frequência de pulso de corrente aplicada ao LED (Figura 17).

O módulo OEM D-51 apresenta características semelhantes ao módulo DTL-37M, sendo que este módulo não aplica a corrente no *peltier* e também não faz a leitura da temperatura do encapsulamento. O módulo SDM é de uso específico do detector, possuindo estágio de amplificação e entrada para receber a frequência de aplicação da corrente no LED visando o sincronismo da leitura do detector (Figura 17).

Como desvantagem destes LED pode ser citado a largura de banda da radiação emitida. É comum que LED que operem na região NIR e MIR apresentem largura de banda superior a 100 nm e por causa disso ocorra a sobreposição de bandas de emissão. A forma de corrigir este problema é usar filtros de interferência para reduzir a largura de banda e evitar interferências espectrais. As larguras de bandas dos filtros empregados neste trabalho podem ser encontradas na Tabela 2.

5.6.1. Características espectrais dos LED (NIR) e filtros ópticos de interferência

Os espectros de emissão dos LED e de absorção dos filtros de interferência para a região NIR são mostrados na Figura 35A. Os espectros dos LED foram obtidos empregando um espectrofotômetro NIR baseado em um filtro AOTF (*Brimrose*) montado no próprio laboratório e que opera entre 1400 e 2800 nm com resolução média de 6 nm. Para a obtenção dos espectros dos LED, estes foram operados no modo quase-contínuo com corrente de 50 mA e frequência de 500 Hz. Estes parâmetros foram obtidos empregando o módulo DTL-37M. Empregou-se um detector de PBS (*Ealing Electro Optics*) e um filtro *lock-in* (*Stanford Research Systems, SR830 DSP*) para sincronizar o pulso de corrente aplicada nos LED com a leitura do detector.

Os espectros mostram que os LED possuem banda largas de emissão e superpostas o que impossibilita a sua aplicação direta na determinação dos gases estudados. A sobreposição das bandas é significativamente minimizada quando se utilizam filtros de interferência (Figura 35B). Verifica-se também, que os filtros apresentam eficiência de transmitância maiores que 50%.

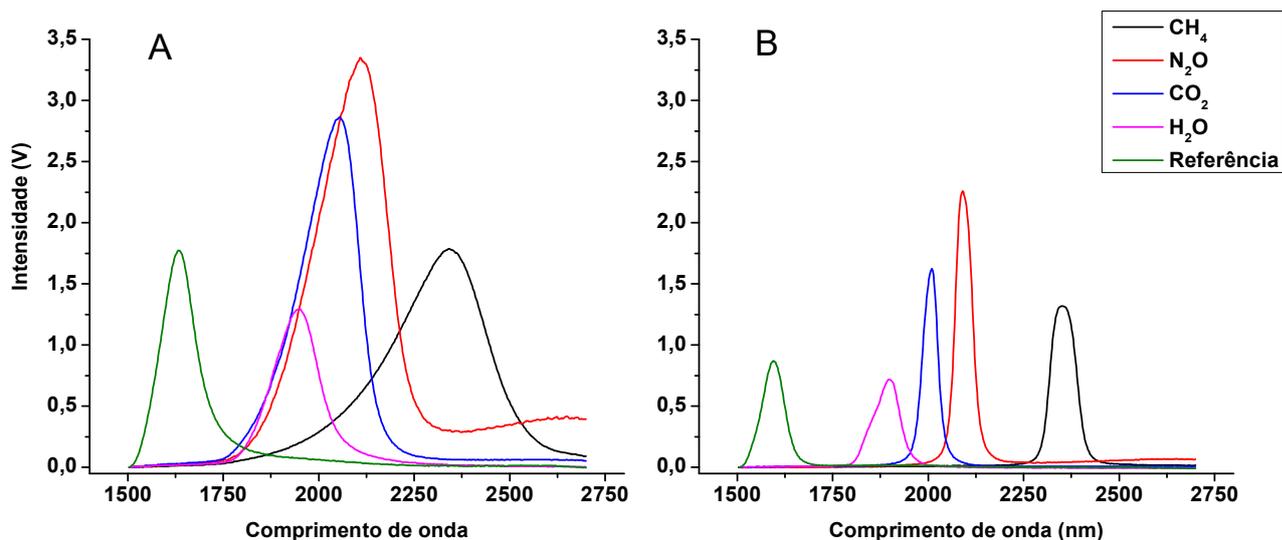


Figura 35 – Espectros dos LED e filtros de interferência obtidos com os LED operando à 20°C e corrente pulsada de 50 mA à 500 Hz, empregando um espectrofotômetro NIR baseado em filtro AOTF e um detector de sulfeto de chumbo. **A)** Espectros dos LED e **B)** Espectros dos filtros de interferência empregando os LED como fonte de radiação. A legenda é comum aos dois gráficos.

5.6.2. Modo de operação dos LED

O módulo DTL-37M, fornecido pelo fabricante, opera com quadro diferentes valores de frequências de pulso, 0,5; 2; 8 e 16 KHz, para aplicar a corrente no LED. Para o módulo DTL-37M é possível selecionar valores de correntes entre 20 mA e 2 A. O módulo D-51 permite selecionar frequências com valores de 0,5; 1; 2 e 4 KHz e pode aplicar valores de corrente de 0,2; 0,6; 1,0; 1,5 e 1,9 A.

Dois modos de pulsos podem ser utilizados para aplicar corrente no LED, sendo que a seleção destes modos vai depender do valor de corrente que será aplicado ao LED. Para valores de correntes inferiores a 250 mA é recomendado o uso do modo quase-contínuo. Neste caso, considerando um ciclo completo de pulso, a corrente é aplicada ao LED em apenas 50% do tempo. Por exemplo, para uma frequência de 500 Hz a duração de um ciclo completo de pulso é de 2 ms. Desta forma, a corrente selecionada é aplicada ao LED por um período de 1 ms. No modo quase-contínuo é possível aplicar o valor máximo de corrente empregando qualquer um dos quatro valores de frequências disponíveis nos módulos de controle fornecidos pelo fabricante.

Para a aplicação de correntes entre 250 mA e 2 A ao LED, o fornecedor recomenda o denominado modo de pulso. Neste caso, além da seleção dos quatro valores de frequência de pulso descrito anteriormente, o usuário deve selecionar também o tempo de duração do pulso em que a corrente é efetivamente aplicada ao LED. O tempo de pulso varia entre 0,6 e 20 μs e está relacionado aos valores de corrente e frequência de pulso aplicados ao LED. Quanto maior a corrente menor o tempo de pulso. Por exemplo, para valores de corrente de 2 A, o tempo de pulso deve ser inferior a 1 μs . A correta seleção da corrente, frequência e duração de pulso é imprescindível, correndo o risco de danificar o LED se alguns destes parâmetros for selecionado de forma incorreta. O fabricante fornece uma tabela onde mostra os valores destes parâmetros que podem ser selecionados sem danificar o LED.

5.6.3. Configuração do Fotômetro

Na montagem inicial do fotômetro empregou-se um LED para CH_4 , o detector provido do pré-amplificador, a célula com caminho óptico de 105,6 m e duas lentes plano convexa de 50 mm, uma para focar a radiação do LED, na entrada da célula de LCO e outra para focar a radiação da saída da célula no detector (Figura 19B). Nesses primeiros estudos foram utilizados o módulo DTL-37M para fazer os ajustes de frequência e corrente aplicado ao LED e o módulo SDM para a manipulação do sinal do detector (Figura 17A). Os sinais analógicos provenientes do módulo SDM foram convertidos para digital empregando uma interface paralela PCI9111DG (NuDAQ) empregando um programa escrito em *Visual Basic 6.0*.

Os testes iniciais foram conduzidos aplicando ao LED corrente de 1 A, pulsadas à 500 Hz e com duração de pulso de 10 μs . A temperatura do LED foi mantida a -10°C . O resultado do sinal analítico (linha de base) contendo apenas ar sintético no interior da célula de LCO pode ser visto na Figura 36A. A linha de base apresenta altos valores de ruído que superam os 600 mV.

Parte deste ruído tinha origem no processo de chaveamento dos componentes eletrônicos necessários para gerar a frequência e a duração de pulso desejada. Visando minimizar este tipo de ruído foi utilizado um filtro analógico baseado em um circuito integrado (CI) UAF42 (*Texas Instruments*). Este CI apresenta a possibilidade de montar filtros do tipo passa baixo, passa alta e passa faixa, associando

externamente a ele um conjunto de resistores e capacitores. O fabricante deste CI disponibiliza um programa que permite selecionar os valores dos resistores e capacitores em função do filtro desejado. Um filtro passa baixo de sexta ordem empregando três circuitos UAF42 com frequência de corte de 1 Hz foi empregado para filtrar o sinal proveniente do módulo SDM e posteriormente enviá-lo a interface PCI9111DG.

A Figura 36B mostra os sinais que foram obtidos empregando o filtro analógico, montado no laboratório, para sucessivas injeções de CH_4 na célula de LCO, enquanto o sinal do detector era constantemente monitorado através do computador empregando o programa desenvolvido em *Visual Basic 3.0*. Após cada injeção a bomba de diafragma foi utilizada para a homogeneização da mistura gasosa no interior da célula.

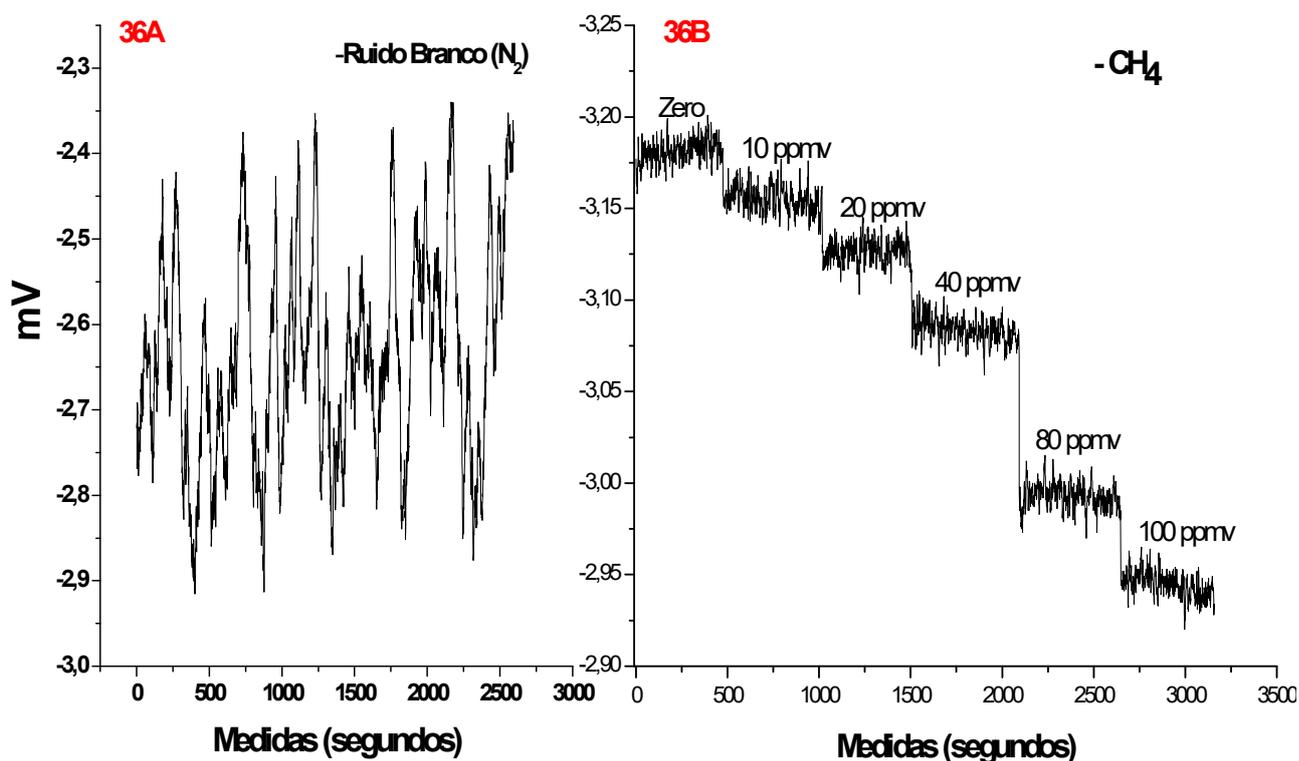


Figura 36 – A Figura **36A** mostra o ruído instrumental obtido utilizando os módulos DTL-37M e SDM. A Figura **36B** mostra o sinal empregado para a construção da curva analítica de CH_4 em N_2 usando filtro analógico desenvolvido no próprio laboratório.

O resultado mostrado na Figura 36B foi um dos poucos onde foi possível perceber a variação do sinal analítico em função da concentração de CH₄. Observa-se que para uma variação de concentração de CH₄ de 10 ppmv o sinal analítico varia em apenas 5 mV. De maneira geral, não era observado qualquer variação de sinal em função da concentração de CH₄. Outra característica observada no sinal analítico foi uma significativa variação da linha de base, que em certos casos superava a 3 V ao longo do dia.

Estudos sistemáticos foram realizados visando determinar a causa destes comportamentos. Uma da primeira possibilidade levantada foi que o LED de CH₄ utilizado nos testes iniciais poderia estar com defeito de fabricação.

Para cada gás estudado neste trabalho foram adquiridos três LED e três detectores com e sem pré-amplificador. Pelo menos dois dispositivos de cada tipo foram testados. Na maioria dos testes de cada dispositivo foi observado o mesmo comportamento o que eliminou a possibilidade de defeito de fabricação.

A segunda possibilidade avaliada foi a variação da temperatura do LED durante as medidas, mesmo este sendo resfriado por um elemento *Peltier*. Para verificar o comportamento da temperatura de um dos LED de CH₄, o refletor e a janela de safira foram removidos e um termopar foi encostado no encapsulamento do LED. Este teste mostrou que quando temperaturas inferiores a 10 °C eram selecionadas no módulo DTL-37M ocorria um aquecimento do LED, alcançando temperaturas superiores a 50 °C.

Duas hipóteses foram consideradas neste caso, o mal funcionamento do Módulo DTL-37M ou o fato do elemento *Peltier* associado ao LED não conseguia dissipar o calor produzido no processo de resfriamento o que causava o aquecimento do LED. Mesmo empregando um dissipador de calor confeccionado em alumínio na oficina do IQ e utilizando uma ventoinha direcionada ao LED, ainda era verificado o aquecimento do mesmo.

Para avaliar o comportamento do módulo DTL-37M, foi realizado um experimento controlando a corrente do *Peltier* por diferentes valores de resistores com potência superiores a 10 W. Uma fonte de 5 V e 4 A também foi empregada

neste estudo. Antes de iniciar os testes, o termistor do LED foi calibrado monitorando a sua resistência com um multímetro e medindo a temperatura do encapsulamento do LED com um termopar. O encapsulamento do LED foi mantido à temperatura do laboratório, dentro de uma geladeira e de um freezer. Nestas condições, a resistência do termistor apresentou os valores: 10,9 K Ω para 22,5 °C, 19,5 K Ω para 9,0 °C e 56 K Ω para -14,1 °C. O termistor de um segundo LED foi também avaliado e apresentou os seguintes valores: 10,7 K Ω para 22,5 °C, 18,4 K Ω para 8,6 °C e 57 K Ω para -16 °C. Uma corrente de 1 A foi aplicado no *Peltier* do LED e um resistor de 37 K Ω foi medido no termistor. Nestas condições a temperatura do encapsulamento se manteve próximo a -0,5 °C durante 1 hora. Outros valores de corrente foram aplicados ao *Peltier* do LED através de resistores e em nenhum momento foi observado o aquecimento do encapsulamento do LED. Estes resultados mostram que existe um problema de mal funcionamento do módulo DTL-37M. Parece que este módulo não consegue manter a corrente constante no *Peltier* e, portanto, não consegue controlar a temperatura do LED.

O módulo DTL-37M foi substituído pelo módulo D-51 e a corrente no *Peltier* foi limitada por um resistor de 10 Ω e 10 W, conferindo uma temperatura de trabalho de 8 °C do LED. Mesmo nestas condições, observava-se a falta de correlação entre a concentração de qualquer um dos GEE estudados com o sinal analítico, além de uma variação ainda significativa da linha de base.

O detector com pré-amplificador foi substituído pelo detector sem amplificador. Isso foi feito para verificar se o comportamento dos sinais observado era função da variação da temperatura do detector com pré-amplificação, uma vez que este não apresenta elemento *Peltier* no seu encapsulamento. Assim como no caso do LED, a corrente do *Peltier*, nesse novo detector, foi limitada por um resistor de 10 Ω e 10 W empregando uma fonte de 5 V e 4 A. Nestas condições a temperatura de trabalho do detector foi de 2 °C medidos com o uso de um termopar.

Como esse novo detector não apresentava um pré-amplificador foi necessário montar um circuito eletrônico para amplificar o seu sinal baseado em dois estágios de amplificação, cada um com ganho de 100 vezes utilizando dois amplificadores operacionais LM 392. Mesmo com todas as alterações realizadas o comportamento

do sinal analítico se manteve o mesmo que aquele observado anteriormente. Comportamentos semelhantes do fotômetro foram observados quando a corrente aplicada no LED foi reduzida para 100 e 200 mA e o modo quase-contínuo foi empregado.

Com base em todos estes resultados restou apenas avaliar o comportamento de resposta do detector. Isso foi feito substituindo o LED por uma lâmpada de tungstênio como fonte de radiação NIR e empregando filtros de interferência para selecionar a radiação apropriada para cada gás.

5.6.4. Avaliação do fotodetector

A radiação da lâmpada de tungstênio de 50 W foi modulada por um *chopper* na mesma frequência utilizada nos estudos dos LED, isto é 500 HZ (Figura 18). A eletrônica associada ao fotodetector foi a mesma empregada nos estudos anteriores bem como o desenho óptico do fotômetro. Filtros de interferência foram utilizados para seleção da faixa espectral de cada gás estudado. Foram avaliadas diversas concentrações dos gases estudados com a diluição de volumes apropriados dos mesmos na célula LCO previamente purgada com N₂. Na Tabela 17 são mostrados os principais resultados obtidos na construção de curvas analíticas individuais de CH₄, CO₂ e N₂O, utilizando a lâmpada de filamento de tungstênio como fonte de emissão da radiação NIR.

Tabela 17 - Resultados para a média de 5 curvas analíticas obtidas no fotômetro utilizando a radiação de uma lâmpada de tungstênio modulada a 500 Hz para CH₄, CO₂ e N₂O em N₂.

	Coefficiente angular	Coefficiente linear	R²	CV^a (%)	LDI^b (ppmv)	LQI^c (ppmv)
CH₄	3,5.10 ⁻⁴	6,1.10 ⁻⁴	0,991	25	2,7	8,1
CO₂	4,5. 10 ⁻⁵	15.10 ⁻⁴	0,962	16	48	144
N₂O	2,2.10 ⁻⁴	2,9.10 ⁻⁵	0,987	22	43	130

^aCoefficiente de variação (%) para a mistura intermediária da curva analítica (CH₄ = 20 ppmv, N₂O, CO₂ = 200 ppmv) n = 5

^bLimite de detecção

^cLimite de quantificação

A utilização da lâmpada de tungstênio como fonte de radiação permitiu maior estabilidade e repetibilidade do sinal analítico quando comparado com aqueles obtidos quando o LED foi empregado como fonte de radiação. Entretanto, pode ser observada na Tabela 17, uma baixa repetibilidade e LQ bem acima dos valores necessários para a determinação dos gases estudados. Na Figura 37 é mostrado, como exemplos, curvas analíticas para CH₄, N₂O, CO₂ e umidade relativa.

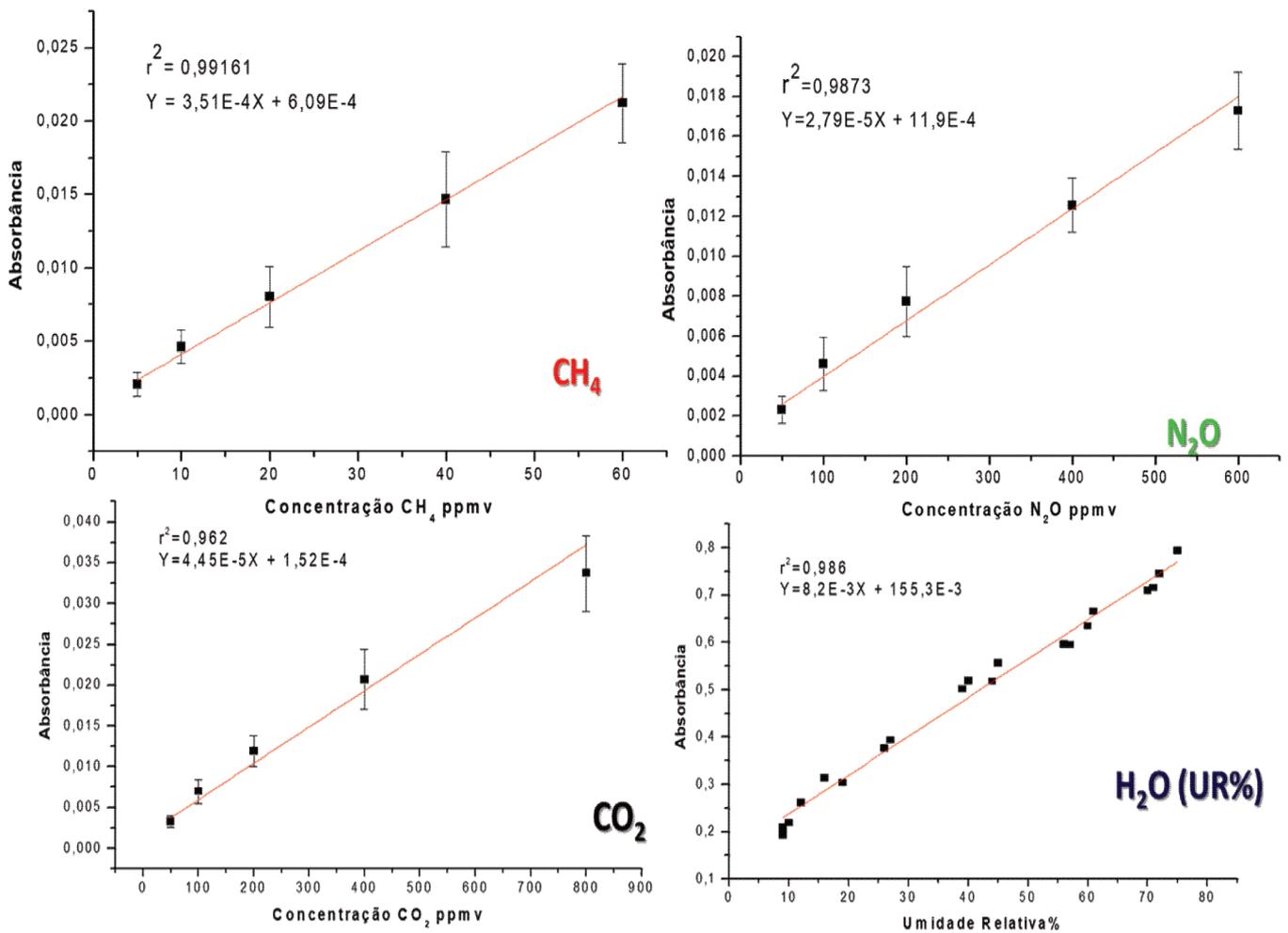


Figura 37 – Curvas analíticas de calibração dos GEE (n = 5) e da umidade relativa usando a lâmpada de filamento de tungstênio como fonte radiação para avaliação do fotodiodo do usado no fotômetro de LED.

A principal causa dos baixos valores de LD e LQ obtidos, está associada aos baixos valores da razão sinal/ruído observados quando a lâmpada foi utilizada como fonte de radiação. Não foram realizados estudos visando melhorar estes resultados, pois o objetivo aqui era avaliar o comportamento do detector. Em nenhum momento foi observado resultados anômalos como aqueles observados quando os LED foram empregados como fontes de radiação. Assim, concluiu-se que o principal problema encontrado na construção do fotômetro está associado ao LED.

5.6.5. Avaliação individual dos LED

Os LED foram avaliados utilizando o espectrofotômetro baseado em um filtro AOTF com capacidade de obter espectros entre 1400 a 2800 nm. As condições de operação dos LED foram exatamente as mesmas daquelas empregadas nas medidas anteriores (200 mA, 500 Hz, modo quase-contínuo), para as quais foram empregados os circuitos eletrônicos desenvolvidos no próprio laboratório e o módulo D-51. Nestes estudos foram monitorados, em tempo real, a corrente pulsada do LED, corrente do *Peltier* e temperatura de trabalho do elemento responsável pela geração da radiação. Neste último caso, foi empregado um termistor presente do próprio encapsulamento do LED. A Figura 38 mostram os espectros obtidos para o LED de CO₂ em diferentes condições.

A Figura **38A** mostra o espectro obtido quando o alinhamento óptico permitiu encontrar o maior sinal no detector do espectrofotômetro. Neste ponto é interessante considerar que procedimento semelhante a este, ou seja, o de buscar o maior sinal no fotodetector, sempre foi adotado para realizar o alinhamento óptico do fotômetro. Retornando a Figura **38A** observa-se a presença de uma radiação de fundo (espectro em preto) cujo valor é bastante elevado quando compara-se ao valor da banda de radiação do LED. É importante considerar que a radiação do LED é pulsada e o sinal proveniente do detector foi monitorado por um filtro *lock-in*, indicando que a radiação de fundo possui a mesma frequência de pulsação do LED, o que sugere que a mesma é proveniente do próprio LED. Para confirmar este comportamento, a radiação do LED foi bloqueada durante a obtenção dos espectros em dois momentos diferentes (espectro em vermelho e azul). Neste caso, observa-se que o sinal do detector cai a zero indicando que radiações espúrias, proveniente do ambiente, não podem ser a causa desta radiação de fundo.

A Figura **38B** mostra uma repetição do experimento, sendo que neste caso foi utilizado um filtro de interferência. Mesmo com o uso do filtro, ainda se observa uma radiação de fundo cujo valor é da mesma ordem de magnitude daquela observada para a banda de emissão do conjunto LED/Filtro. As Figuras **38C** e **38D** mostram os espectros para o mesmo LED. Neste caso, uma redução do sinal de fundo foi obtida através do alinhamento do LED monitorando simultaneamente o valor máximo da banda de emissão do LED e o comprimento de onda de 1600 nm. Assim, o alinhamento foi realizado buscando maximizar a banda de emissão do LED a reduzir a radiação de fundo.

É importante considerar que este tipo de ajuste só foi possível, neste caso, porque um monocromador (AOTF) estava sendo empregado. Entretanto, procedimento como este, fica inviável para um fotômetro, o qual, evidentemente, não possui um elemento monocromador. Comportamento semelhantes a este foram observados para os demais LED.

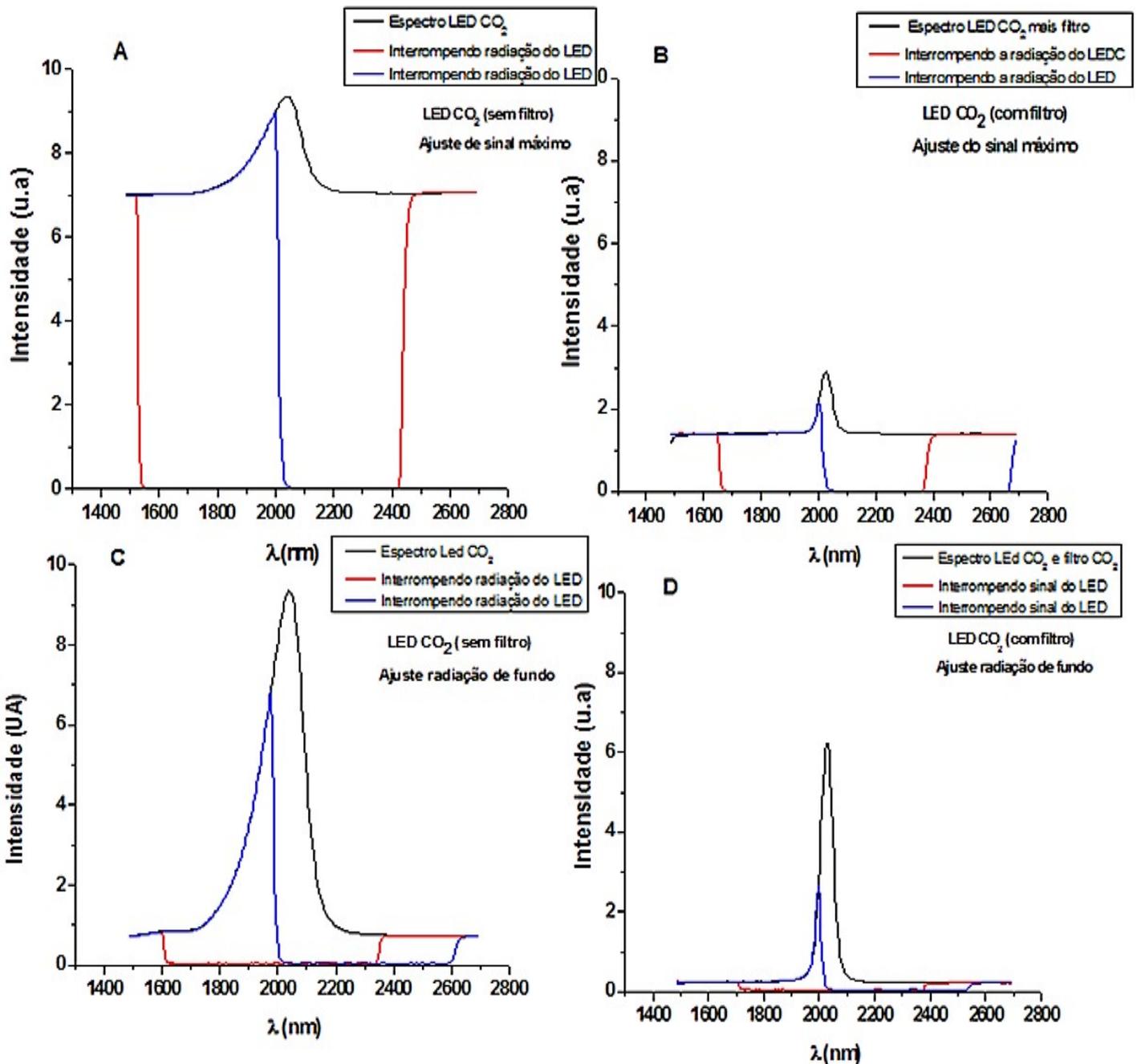


Figura 38 –Espectros para o LED de CO₂ obtidas em diferentes condições. Figura **38A** mostra o espectro obtido para o maior sinal observado no detector do espectrofotômetro. Figura **38B** mostra as mesmas condições obtidas pela **38A** agora empregando o filtro de interferência do CO₂. A Figura **38C** mostram sinais obtidos com alinhamento do LED monitorando simultaneamente os valores máximo da banda de emissão do LED e o comprimento de onda de 1600 nm. Figura **38D** mostra as mesmas condições obtidas da **38C** agora empregando o filtro de interferência do CO₂.

Este resultado revela que a radiação de fundo é dependente do alinhamento entre o LED e o detector, e que o aparecimento desta radiação possa ter origem no aquecimento de outros materiais presentes no encapsulamento do LED, tais como metal, cerâmica empregado na construção do *Peltier* ou de materiais utilizados no termistor. Visando avaliar se a radiação de fundo tivesse origem no aquecimento de outros materiais presente no encapsulamento do LED foram colocadas na janela de safira do LED fendas de diferentes diâmetros. Isso foi feito na tentativa de garantir que a radiação proveniente do LED, e que alcançasse o detector, fosse proveniente apenas das transições eletrônicas do material ativo do mesmo. A Figura 39 compara os espectros empregando fendas com diferentes diâmetros com o espectro do LED sem fenda, enquanto a Figura 40 mostra as imagens das fendas colocadas sobre a janela do LED de CO₂.

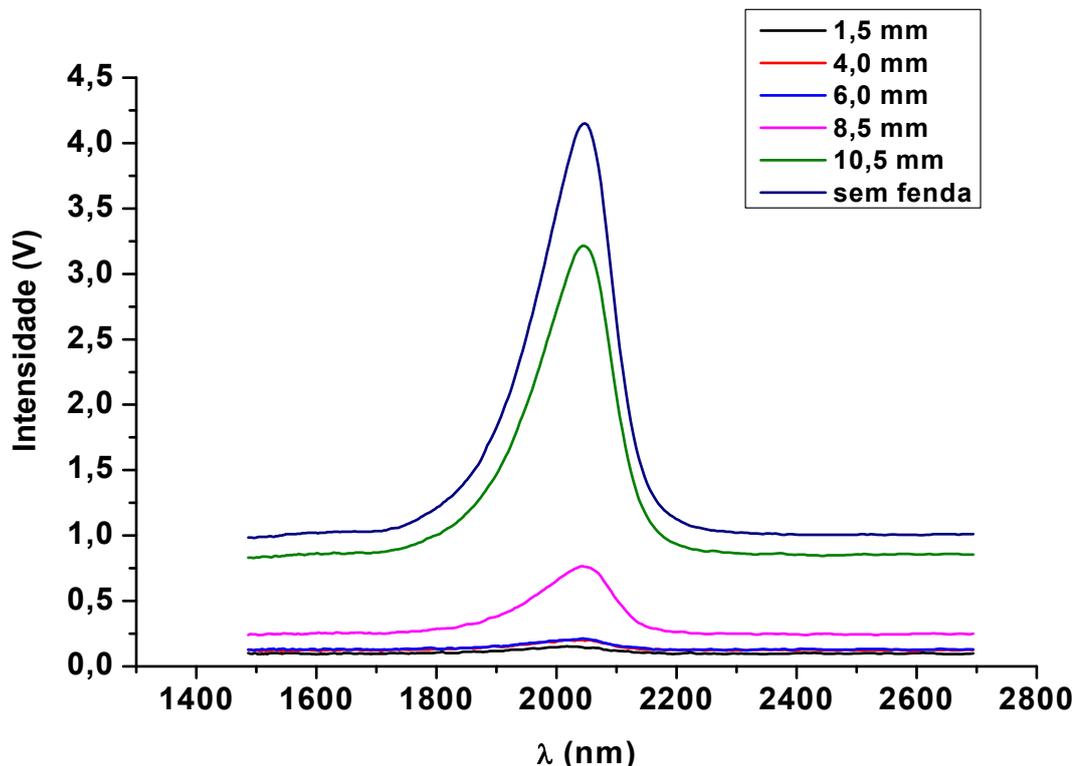


Figura 39 – Espectros obtidos com LED de CO₂ para comparação das fendas utilizadas, visando avaliar a origem da radiação de fundo proveniente da operação dos LED.

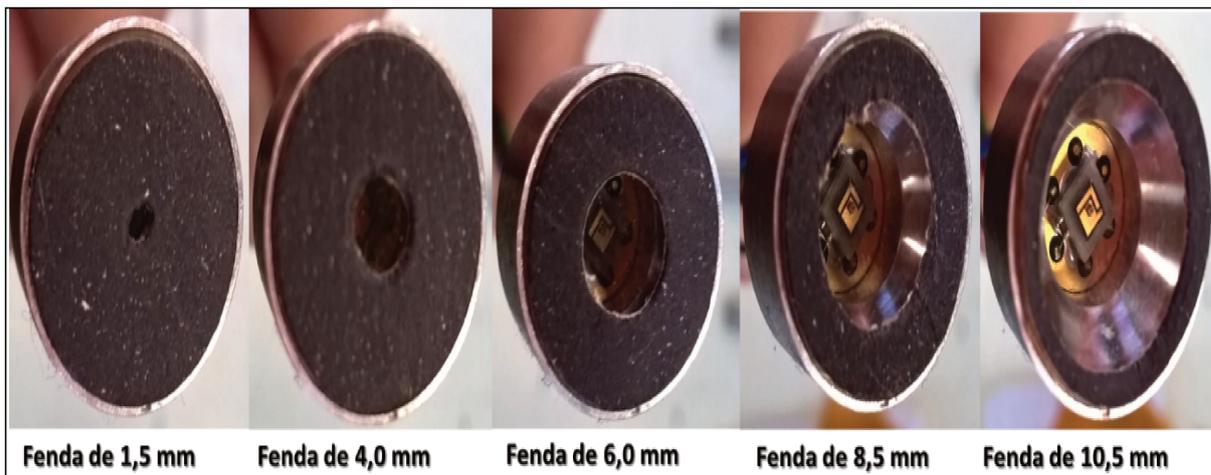


Figura 40 –Imagem das fendas colocadas sobre a janela do LED de CO₂. Em detalhe o elemento ativo do LED à direita para fenda de 10,5 mm.

Os resultados mostram que mesmo quando a fenda possui dimensão próxima as dimensões do elemento ativo do LED, 0,16 mm², o sinal da radiação é praticamente nulo. Mais do que isso, as fendas (10,5 mm) utilizadas que se assemelham à anéis e que bloqueiam apenas uma parte do refletor do LED, ainda reduzem o sinal da radiação quando comparados com o espectro do LED sem qualquer fenda. Isso indica que a radiação proveniente do elemento ativo do LED é espalhada em todas as direções, dificultando um alinhamento mais preciso da radiação proveniente do elemento ativo do LED sobre o detector. Por fim, os resultados deste estudo não permitem concluir se a radiação de fundo observada na Figura 38 tem origem em outros materiais presentes no encapsulamento do LED. Não foi encontrada uma explicação para a origem da radiação de fundo. Na prática a presença desta radiação afeta as medidas de absorbância uma vez que ela pode ser considerada uma radiação espúria e explica os resultados anômalos que vinham sendo encontrados com o fotômetro, como por exemplo, a falta de correlação entre o sinal analítico e a concentração de qualquer um dos GEE estudados.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As fontes de emissão dos gases causadores do efeito estufa e sua problemática envolvendo o sistema climático terrestre foram abordadas. Foram discutidos quais são as suas origens e os efeitos para as mudanças climáticas do planeta. Fontes que outrora eram reconhecidas como fontes limpas de energia, também emitem gases de efeito estufa em proporções consideráveis, como alguns reservatórios naturais e os de hidroelétricas. Dentro dessa perspectiva, este trabalho apresentou um levantamento bibliográfico contendo as principais técnicas utilizadas para amostragem e análise dos gases de efeito estufa e considerou os avanços mais significativos na aplicação dessas técnicas. Além disso, foram avaliados os objetivos e características de cada uma.

Foi observado que existe a necessidade do desenvolvimento de técnicas que possuam a capacidade de quantificação dos GEE em tempo real e de maneira contínua, e que apresentam ainda características como: sensibilidade, seletividade, resolução, precisão e robustez. Todavia, ainda não foi possível a combinação de todos esses requerimentos em uma só técnica. Devido a esse fato, foi discutido que as principais técnicas analíticas utilizadas na determinação de GEE na atmosfera são as técnicas espectroscópicas, na região do infravermelho, e a cromatografia gasosa.

Este trabalho avaliou a aplicação da espectroscopia NIR para quantificação dos principais GEE: CH₄, CO₂ e N₂O. Esta técnica foi escolhida, pois apresenta diversas vantagens quando comparada a técnica MIR que foram discutidas ao longo deste texto. Foi desenvolvido um método analítico baseado em um espectrofotômetro NIR com transformada de *fourier* e uma célula de longo caminho óptico (105,6 m; *Hanst*) para quantificação dos GEE próximos de suas concentrações basais.

Para efeito de comparação foi também desenvolvido um método analítico na região do infravermelho médio empregando um espectrofotômetro MIR com transformada de *fourier* e a mesma célula de longo caminho óptico operando com 57,6 m de caminho óptico. O uso desta técnica para comparação se deve ao fato do seu recorrente emprego em medidas de GEE.

Para a validação dos métodos NIR e MIR foi desenvolvido um método por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas.

Os métodos desenvolvidos empregando as técnicas MIR e GC-MS apresentaram limites de quantificação apropriados para a determinação de CH₄, CO₂ e N₂O considerando as concentrações basais destas espécies na atmosfera. No entanto, a técnica NIR mostrou-se apropriada apenas para a determinação de CH₄ e CO₂. Para a quantificação de N₂O próximo à sua concentração basal é necessário utilizar uma célula de LCO que possa operar com caminhos ópticos superiores a 200 metros.

Foi apresentado que embora as técnicas NIR e MIR possuam capacidade em quantificar os GEE, as mesmas sofrem forte interferência do vapor d'água (umidade relativa), impossibilitando o desenvolvimento de métodos univariados. Em medidas comparativas com GC-MS, ambas as técnicas mostraram inconsistências nos resultados em determinações de amostras de ar atmosférico de lagos e do exterior do laboratório de pesquisa. A interferência do vapor de água nas medidas realizadas com NIR e MIR foi superada empregando métodos quimiométricos, baseados em regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). Os modelos PLS desenvolvidos, mostraram-se adequados para medidas de amostras de ar atmosférico contendo até 90 % de umidade relativa. Os modelos PLS desenvolvidos por NIR apresentaram sensibilidade e correlação com medidas feitas com a técnica GC-MS para CH₄ e CO₂. Já os modelos PLS desenvolvidos para a técnica MIR, apresentaram LQ equivalente ao da técnica GC-MS. Os modelos PLS NIR e MIR mostraram-se adequados para quantificação de amostras de ar, sem a necessidade de remoção da umidade relativa das amostras, haja visto as possíveis interferências ocasionadas pelo uso de sistemas de remoção de vapor de água.

Os dados obtidos com os modelos PLS, mostram a capacidade que ferramentas quimiométricas possuem em resolver interferências de analitos em matrizes consideradas complexas como a de ar atmosférico. Entretanto observa-se que estas ferramentas têm sido pouco utilizadas para esta finalidade.

A construção de um fotômetro de baixo custo, um dos objetivos deste trabalho, não pode ser realizada, principalmente porque os LED selecionado e adquiridos no mercado para esta finalidade, apresentavam uma intensa radiação de fundo, impossibilitando o seu uso na construção do fotômetro. As causas desta radiação de fundo não puderam ser explicadas.

PERSPECTIVAS

FUTURAS

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

A continuação desse trabalho pode envolver a aplicação das seguintes etapas:

- Aplicação dos métodos quimiométricos baseados em PLS das técnicas NIR e MIR em diferentes matrizes ambientais. Os métodos podem ser utilizados no monitoramento da emissão de lagos, pântanos, reservatórios, indústrias e cidades.
- Realizar novos estudos com LED para determinar sua real capacidade em ser utilizado para quantificação de GEE próximos as suas concentrações basais.

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALARCON, M. C., H. ITO, AND H. INABA. "ALL-OPTICAL REMOTE SENSING OF CITY GAS THROUGH CH₄ GAS ABSORPTION EMPLOYING A LOW-LOSS OPTICAL FIBER LINK AND AN INGAASP LIGHT-EMITTING DIODE IN THE NEAR-INFRARED REGION." *APPLIED PHYSICS B: LASERS AND OPTICS* 43.2 (1987): 79-83.
- ALVES, B.J.R; SMITH, K.A; FLORES, R.A; CARDOSO, A.S; OLIVEIRA, W.R.D; JANTALIA, C.P; URQUIAGA, S; BODDEY, R.M. SELECTION OF THE MOST SUITABLE SAMPLING TIME FOR STATIC CHAMBERS FOR THE ESTIMATION OF DAILY MEAN N₂O FLUX FROM SOILS. *SOIL BIOLOGY & BIOCHEMISTRY*, P.129-135, 2012.
- BAER, D. S., PAUL, J. B., GUPTA, M., AND O'KEEFE, A.: SENSITIVE ABSORPTION MEASUREMENTS IN THE NEAR-INFRARED REGION USING OFF-AXIS INTEGRATED-CAVITY-OUTPUT SPECTROSCOPY, *APPL. PHYS. B*, 75, 261–265, 2002.
- BAIRD, COLIN. QUÍMICA AMBIENTAL. TRAD. MARIA ANGELES LOBO RECIO E LUIZ CARLOS MARQUES CARRERA. – 2.ED. – PORTO ALEGRE: BOOKMAN, 2002.
- BAKWIN, P.S; TANS, P.P; HURST, D.F; ZHAO, C. MEASUREMENTS OF CARBON DIOXIDE ON VERY TALL TOWERS: RESULT OF THE NOAA/CMDL PROGRAM. *TELLUS*, P.401-415, 1998.
- BARRETT, JACK. "GREENHOUSE MOLECULES, THEIR SPECTRA AND FUNCTION IN THE ATMOSPHERE." *ENERGY & ENVIRONMENT* 16.6 (2005): 1037-1045.
- BARROS N., J.J. COLE, L.J. TRANVIK, Y.T. PRAIRIE, D. BASTVIKEN, V.L.M. HUSZAR, P. DEL GIORGIO AND F. ROLAND. 2011. CARBON EMISSION FROM HYDROELECTRIC RESERVOIRS LINKED TO RESERVOIR AGE AND LATITUDE. *NATURE GEOSCIENCE*.
- BASTIEN, JULIE, MAUD DEMARTY, AND ALAIN TREMBLAY. "CO₂ AND CH₄ DIFFUSIVE AND DEGASSING EMISSIONS FROM 2003 TO 2009 AT EASTMAIN 1 HYDROELECTRIC RESERVOIR, QUÉBEC, CANADA." *INLAND WATERS* 1.2 (2011): 113-123.
- BASTVIKEN, D. ET AL. (2004) 'METHANE EMISSIONS FROM LAKES: DEPENDENCE OF LAKE CHARACTERISTICS, TWO REGIONAL ASSESSMENTS, AND A GLOBAL ESTIMATE,' *GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLES* 18.
- BALDOCCHI DD, FALGE E, GU L ET AL. (2001) FLUXNET: A NEW TOOL TO STUDY THE TEMPORAL AND SPATIAL VARIABILITY OF ECOSYSTEM-SCALE CARBON DIOXIDE, WATER VAPOR, AND ENERGY FLUX DENSITIES. *BULL AM METEOROL SOC* 82(11):2415-2434.

BUI, DUY ANH, AND PETER C. HAUSER. "ANALYTICAL DEVICES BASED ON LIGHT-EMITTING DIODES—A REVIEW OF THE STATE-OF-THE-ART." *ANALYTICA CHIMICA ACTA* 853 (2015): 46-58.

BURCH, DARRELL E., DAVID A. GRYVNAK, AND JOHN D. PEMBROOK. *INFRARED ABSORPTION BANDS OF NITROUS OXIDE*. NO. U-5037. PHILCO-FORD CORP NEWPORT BEACH CA AERONUTRONIC DIV, 1972.

CANUEL, R; DUCHEMIN, E; LUCOTTE, M. HANDBOOK ON GREENHOUSE GASES SAMPLING AND ANALYTICAL TECHNIQUES. *INTERNATIONAL WORKSHOP ON GREENHOUSE GASES*. 1997.

CHEN, H., ET AL. "ACCURATE MEASUREMENTS OF CARBON MONOXIDE IN HUMID AIR USING THE CAVITY RING-DOWN SPECTROSCOPY (CRDS) TECHNIQUE." *ATMOSPHERIC MEASUREMENT TECHNIQUES* 6 (2013): 1031-1040.

CRILL, P.M; BUTLER, J.H; COOPER, D.J; NOVELLI, P.C. STANDARD ANALYTICAL METHODS FOR MEASURING TRACE GASES IN THE ENVIRONMENT, *WILEY BLACKWELL SCIENCE*. P.164-205, 1995.

CROSSON, ER2008. "A CAVITY RING-DOWN ANALYZER FOR MEASURING ATMOSPHERIC LEVELS OF METHANE, CARBON DIOXIDE, AND WATER VAPOR." *APPLIED PHYSICS B* 92.3 (2008): 403-408.

DE LIMA, M., ET AL. "EMISSÕES DE METANO POR FERMENTAÇÃO ENTÉRICA E MANEJO DE DEJETOS DE ANIMAIS." *SEGUNDO INVENTÁRIO BRASILEIRO DE EMISSÕES E REMOÇÕES ANTRÓPICAS DE GASES DE EFEITO ESTUFA* (2012): 120.

DELPHINE K.F; JIMENEZ, J.L. REAL-TIME ATMOSPHERIC CHEMISTRY FIELD INSTRUMENTATION. *ANALYTICAL CHEMISTRY*, P.7879-7884, 2010.

DINH, TRIEU-VUONG, ET AL. "A REVIEW ON NON-DISPERSIVE INFRARED GAS SENSORS: IMPROVEMENT OF SENSOR DETECTION LIMIT AND INTERFERENCE CORRECTION." *SENSORS AND ACTUATORS B: CHEMICAL* 231 (2016): 529-538.

ELROD, MATTHEW J. "GREENHOUSE WARMING POTENTIALS FROM THE INFRARED SPECTROSCOPY OF ATMOSPHERIC GASES." *J. CHEM. EDUC* 76.12 (1999): 1702.

ENVIRONMENT CANADA. NATIONAL INVENTORY REPORT: GREENHOUSE GAS SOURCES AND SINKS IN CANADA 1990 – 2008. CANADA, 221P, PARTE 1, 2010.

EKEBERG, D; OGNER, G; FONGEN, M; JONER, E.J; WICKSTROM, T. DETERMINATION OF CH₄, CO₂ AND N₂O IN AIR SAMPLES AND SOIL ATMOSPHERE BY GAS CHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY, GC-MS. *J. ENVIRON. MONIT.* P.621 – 623, 2004.

ESLER, M. B., GRIFFITH, D. W., WILSON, S. R., & STEELE, L. P. (2000). PRECISION TRACE GAS ANALYSIS BY FT-IR SPECTROSCOPY. 1. SIMULTANEOUS ANALYSIS OF CO₂, CH₄, N₂O, AND CO IN AIR. *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 72(1), 206-215.

FANCHENKO, SERGEY, ET AL. "MULTI-WAVELENGTH IR METHOD FOR MONITORING AIR POLLUTION IN CITIES." *SMART CITIES CONFERENCE (ISC2), 2016 IEEE INTERNATIONAL*. IEEE, 2016.

FAN, Z; ZHANG, J; FAN, C; PENNISE, D.M. THE MMT BAG FOR EMISSION SOURCE SAMPLING: DESIGN AND EVALUATION. *JOURNAL OF THE AIR & WASTE MANAGEMENT ASSOCIATION*. P.60-68, 2011.

FEARNSIDE, P.M. (1995) 'HYDROELECTRIC DAMS IN THE BRAZILIAN AMAZON AS SOURCES OF "GREENHOUSE" GASES', *ENVIRONMENTAL CONSERVATION* 22:1.

FEARNSIDE, P.M. (2002) 'GREENHOUSE GAS EMISSIONS FROM A HYDROELECTRIC RESERVOIR (BRAZIL'S TUCURUÍ DAM) AND THE ENERGY POLICY IMPLICATIONS', *WATER, AIR, AND SOIL POLLUTION* 133:1.

FEARNSIDE, P.M. (2004) 'GREENHOUSE GAS EMISSIONS FROM HYDROELECTRIC DAMS: CONTROVERSIES PROVIDE A SPRINGBOARD FOR RETHINKING A SUPPOSEDLY "CLEAN" ENERGY SOURCE: AN EDITORIAL COMMENT', *CLIMATIC CHANGE* 66:1-2

FEARNSIDE, P.M. (2004) 'HYDROELECTRIC DAMS IN AMAZONIA AS CONTRIBUTORS TO GLOBAL WARMING: THE CONTROVERSY HEATS UP.' IN: ANAIS: III CONFERÊNCIA CIENTÍFICA DO LBA EXPERIMENTO DE GRANDE ESCALA DA BIOSFERA-ATMOSFERA NA AMAZÔNIA, ACADEMIA DE TÊNIS RESORT, BRASÍLIA, P.88.

FEARNSIDE, P.M. (2005) 'DO HYDROELECTRIC DAMS MITIGATE GLOBAL WARMING? THE CASE OF BRAZIL'S CURUÁ-UNA DAM', *MITIGATION AND ADAPTATION STRATEGIES FOR GLOBAL CHANGE* 10: 675-691.

FEARNSIDE, P.M (2005) 'HIDRELÉTRICAS PLANEJADAS NO RIO XINGU COMO FONTES DE GASES DO EFEITO ESTUFA: BELO MONTE (KARARAÔ) E ALTAMIRA (BABAQUARA).' IN: SEVÁ FILHO, A.O. (ED.) TENOTÃ-MÕ: ALERTAS SOBRE AS CONSEQÜÊNCIAS DOS PROJETOS HIDRELÉTRICOS NO RIO XINGU, PARÁ, BRASIL. INTERNATIONAL RIVERS NETWORK, SÃO PAULO, BRAZIL. 344 PP.

FERRER, I; UGGETTI, E; GARCÍA, J; LIND S.E; MARTIKAINEN, P.J. QUANTIFICATION OF GREENHOUSE GAS EMISSIONS FROM SLUDGE TREATMENT WETLANDS. *WATER RESEARCH*, HOLANDA, VOL. 46, P.1755-1762, 2012.

FIDDLER, MARC N., ET AL. "LASER SPECTROSCOPY FOR ATMOSPHERIC AND ENVIRONMENTAL SENSING." *SENSORS* 9.12 (2009): 10447-10512.

FURTADO, C. H. F. MONITORAMENTO DE GASES CAUSADORES DO EFEITO ESTUFA EM RESERVATÓRIOS DE USINAS HIDROELÉTRICAS. 2001. 91 F, DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM QUÍMICA)- INSTITUTO DE QUÍMICA, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, CAMPINAS, 2001.

GAUGLITZ, GUNTER, AND TUAN VO-DINH, EDS. *HANDBOOK OF SPECTROSCOPY*. JOHN WILEY & SONS, 2006.

GERAKINES, PERRY A., ET AL. "THE INFRARED BAND STRENGTHS OF H₂O, CO AND CO₂ IN LABORATORY SIMULATIONS OF ASTROPHYSICAL ICE MIXTURES." *ARXIV PREPRINT ASTRO-PH/9409076* (1994).

GIBSON, DESMOND, AND CALUM MACGREGOR. "A NOVEL SOLID STATE NON-DISPERSIVE INFRARED CO₂ GAS SENSOR COMPATIBLE WITH WIRELESS AND PORTABLE DEPLOYMENT." *SENSORS* 13.6 (2013): 7079-7103.

GRIFFITH, DAVID WT. "FT-IR MEASUREMENTS OF ATMOSPHERIC TRACE GASES AND THEIR FLUXES." *HANDBOOK OF VIBRATIONAL SPECTROSCOPY* (2002).

GRIFFITH, D. W. T., ET AL. "A FOURIER TRANSFORM INFRARED TRACE GAS AND ISOTOPE ANALYSER FOR ATMOSPHERIC APPLICATIONS." *ATMOSPHERIC MEASUREMENT TECHNIQUES* 5.10 (2012): 2481.

GRUTTER, M.: MULTI-GAS ANALYSIS OF AMBIENT AIR USING FTIR SPECTROSCOPY OVER MEXICO CITY, *ATM'OSFERA*, 16, 1–13, 2003.

GUILLOT, J; BEGHI, S. USE OF POLY (ETHYLENE TEREPHTALATE) FILM BAG TO SAMPLE AND REMOVE HUMIDITY FROM ATMOSPHERE CONTAINING VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS. *JOURNAL OF CROMATOGRAPHY A*. P.1-5, 2008.

GUNKEL G. (2009) HYDROPOWER – A GREEN ENERGY? TROPICAL RESERVOIRS AND GREENHOUSE GAS EMISSIONS. *CLEAN* 37 (9): 726-734.

HALL, B.D; DUTTON, G.S; MONDEEL, D.J; NANCE, J.D; RIGBY, M.J. BUTLER, H; MOORE, F.L; HURST, D.F; ELKINS, J.W.. IMPROVING MEASUREMENTS OF SF₆ FOR THE STUDY OF ATMOSPHERIC TRANSPORT AND EMISSIONS. *ATMOS. MEAS. TECH. DISCUSS*. P.4131–4163, 2011.

HALL, B.D; DUTTON, G.S; ELKINS, J.W. THE NOAA NITROUS OXIDE STANDARD SCALE FOR ATMOSPHERIC OBSERVATIONS. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*. P.1-9, 2007.

HANST, PHILIP L. "LONG PATH GAS CELLS." *HANDBOOK OF VIBRATIONAL SPECTROSCOPY* (2002).

HARRIS, D. C. CHARLES DAVID KEELING AND THE STORY OF ATMOSPHERIC CO₂ MEASUREMENTS. *ANALYTICAL CHEMISTRY*. P.7865-7870, 2010.

HAAS, JULIAN, AND BORIS MIZAİKOFF. "ADVANCES IN MID-INFRARED SPECTROSCOPY FOR CHEMICAL ANALYSIS." *ANNUAL REVIEW OF ANALYTICAL CHEMISTRY* 9 (2016): 45-68.

HAWE, E., ET AL. "CO₂ MONITORING AND DETECTION USING AN INTEGRATING SPHERE AS A MULTIPASS ABSORPTION CELL." *MEASUREMENT SCIENCE AND TECHNOLOGY* 18.10 (2007): 3187.

HELMIG, D; POLLMANN, J; HUEBER, J; PLASS-DULMER, C; TANS, P. SAMPLING, STORAGE, AND ANALYSIS OF C₂ –C₇ NON-METHANE HYDROCARBONS FROM THE US NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION COOPERATIVE AIR SAMPLING NETWORK GLASS FLASKS. *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A*. P.75-87, 2008.

HODGKINSON, J., & TATAM, R. P. (2013). OPTICAL GAS SENSING: A REVIEW. *MEAS. SCI. TECHNOL*, 24(1), 012004.

HOFFMANN, EDMOND DE; STROOBANT, VINCENT. MASS SPECTROMETRY PRINCIPLES AND APPLICATIONS. THIRD EDITION. JOHN WILEY & SONS LTD. ENGLAND, 2007.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). CLIMATE CHANGE 2013: THE SCIENTIFIC BASIS, CHAPTERS 1-4. INGLATERRA, 2013.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). CLIMATE CHANGE 2001: THE SCIENTIFIC BASIS, CHAPTERS 1-4. INGLATERRA, 158P, 2001.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STORAGE. INGLATERRA, 158P, 2005.

JANNI, K.A; AKDENİZ, N; JACOBSON, L.D; HETCHLER, B.P. COMPARISON OF GAS SAMPLING BAGS TO TEMPORARILY STORE HYDROGEN SULFIDE, AMMONIA, AND GREENHOUSE GASES. *AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL ENGINEERS*. P.653-661, 2011.

KAMINSKI, M; KARTANOWICZ, R; JASTRZEBSKI, D; KAMINSKI, M.M. DETERMINATION OF CARBON MONOXIDE, METHANE AND CARBON DIOXIDE IN REFINERY HYDROGEN GASES AND AIR BY GAS CHROMATOGRAPHY. *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A*. P.277–283, 2003.

KASSI, SAMIR, ET AL. "THE NEAR-INFRARED (1.30–1.70 MM) ABSORPTION SPECTRUM OF METHANE DOWN TO 77 K." *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS* 10.30 (2008): 4410-4419.

KEELING, C.D. THE CONCENTRATION AND ISOTOPIC ABUNDANCES OF CARBON DIOXIDE IN THE ATMOSPHERE. *TELLUS*. VOL. 12 , P. 200-203, 1960.

KUMAR, N., BANSAL, A., SARMA, G. S., & RAWAL, R. K. (2014). CHEMOMETRICS TOOLS USED IN ANALYTICAL CHEMISTRY: AN OVERVIEW. *TALANTA*, 123, 186-199.

LAMBERT, MARYSE, AND JEAN-LOUIS FRÉCHETTE. "ANALYTICAL TECHNIQUES FOR MEASURING FLUXES OF CO₂ AND CH₄ FROM HYDROELECTRIC RESERVOIRS AND NATURAL WATER BODIES." *GREENHOUSE GAS EMISSIONS—FLUXES AND PROCESSES*. SPRINGER, BERLIN, HEIDELBERG, 2005. 37-60.

LOPEZ, M., SCHMIDT, M., RAMONET, M., BONNE, J. L., COLOMB, A., KAZAN, V., & PICHON, J. M. (2015). A GAS CHROMATOGRAPH SYSTEM FOR SEMI-CONTINUOUS GREENHOUSE GAS MEASUREMENTS AT PUY DE DÔME STATION, CENTRAL FRANCE. *ATMOSPHERIC MEASUREMENT TECHNIQUES DISCUSSIONS*, 8(3).

LOVETT, GARY M., JONATHAN J. COLE, AND MICHAEL L. PACE. "IS NET ECOSYSTEM PRODUCTION EQUAL TO ECOSYSTEM CARBON ACCUMULATION?." *ECOSYSTEMS* 9.1 (2006): 152-155.

MA, SHUANG, AND EIVIND SKOU. "CO₂ PERMEABILITY IN NAFION® EW1100 AT ELEVATED TEMPERATURE." *SOLID STATE IONICS* 178.7-10 (2007): 615-619.

MACKA, MIREK, TOMASZ PIASECKI, AND PURNENDU K. DASGUPTA. "LIGHT-EMITTING DIODES FOR ANALYTICAL CHEMISTRY." *ANNUAL REVIEW OF ANALYTICAL CHEMISTRY* 7 (2014): 183-207.

MARTIN, PAUL EDMOND, AND ERNEST FRANKLIN BARKER. "THE INFRARED ABSORPTION SPECTRUM OF CARBON DIOXIDE." *PHYSICAL REVIEW* 41.3 (1932): 291.

MEYER, P.L; SIGRIST, M.W. ATMOSPHERIC POLLUTION MONITORING USING CO₂LASER PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY AND OTHER TECHNIQUES. *REV. SCI. INSTRUM.* P.1779-1807, 1990

MINISTÉRIO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA. PRIMEIRO INVENTÁRIO BRASILEIRO DE EMISSÕES ANTRÓPICAS DE GASES DE EFEITO ESTUFA. EMISSÕES DE DÍOXIDO DE CARBONO E DE METANO PELOS RESERVATÓRIOS HIDRELÉTRICOS BRASILEIROS. BRASÍLIA, 114 P, 2002.

MINISTÉRIO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA PAINEL BRASILEIRO DE MUDANÇAS CLIMÁTICAS (PBMC). PRIMEIRO RELATÓRIO DE AVALIAÇÃO NACIONAL DO PAINEL BRASILEIRO DE MUDANÇAS CLIMÁTICAS. BRASÍLIA, 2013.

MOORHEAD, J. G. "THE NEAR INFRARED ABSORPTION SPECTRUM OF METHANE." *PHYSICAL REVIEW* 39.1 (1932): 83.

NARA, H., TANIMOTO, H., TOHJIMA, Y., MUKAI, H., NOJIRI, Y., KATSUMATA, K., AND RELLA, C. W.: EFFECT OF AIR COMPOSITION (N₂, O₂, AR, AND H₂O) ON CO₂ AND CH₄ MEASUREMENT BY WAVELENGTH-SCANNED CAVITY RING-DOWN SPECTROSCOPY: CALIBRATION AND MEASUREMENT STRATEGY, *ATMOS. MEAS. TECH.*, 5, 2689–2701, 2012.

NATIONAL OCEANIC & ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (NOAA). GLOBAL MONITORING DIVISION. CARBON CYCLE GREENHOUSE GASES GROUP (CCGG). MEASURING AND ANALYZING GREENHOUSE GASES: BEHIND THE SCENES. DISPONÍVEL EM: [HTTP://WWW.ESRL.NOAA.GOV/GMD/EDUCATION/BEHIND THE SCENES/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/education/behind_the_scenes/), 2014.

NELSON, RICHARD C., EARLE K. PLYLER, AND WILLIAM S. BENEDICT. "ABSORPTION SPECTRA OF METHANE IN THE NEAR INFRARED." *J. RES. NAT. BUR. STAND* 41 (1948): 615.

NEFTEL, A; FISCHER, C; FLECHARD, CH. MEASUREMENTS OF GREENHOUSE GAS FLUXES FROM AGRICULTURE. INTERNATIONAL CONGRESS SERIES. P. 3-123 – 12, 2006.

OBSERVATÓRIO, DO CLIMA. "ANÁLISE DAS EMISSÕES DE GEE BRASIL (1970-2014) E SUAS IMPLICAÇÕES PARA POLÍTICAS PÚBLICAS E A CONTRIBUIÇÃO BRASILEIRA PARA O ACORDO DE PARIS." [HTTP://SEEG. ECO. BR/WP-CONTENT/UPLOADS/2016/09/WIP-16-09-02-RELATORIOS SEEG-SINTESE. PDF](http://seeg.eco.br/wp-content/uploads/2016/09/WIP-16-09-02-RELATORIOS_SEEG-SINTESE.PDF).

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT.OECD ENVIRONMENTAL OUTLOOK TO 2050, CHAPTER 3: CLIMATE CHANGE. FRANÇA, 91P, 2011.

PRIMEIRO RELATÓRIO DE AVALIAÇÃO NACIONAL DO PAINEL BRASILEIRO DE MUDANÇAS CLIMÁTICAS(PBMC). *SUMÁRIO EXECUTIVO DO GT2. RIO DE JANEIRO: PBMC* (2013).

P. L. HANST, IN *ADVANCES IN ENVIRONMENTAL SCIENCES AND TECHNOLOGY*, J. N. PITTS, JR., AND R. L. METCALF, EDS. (WILEY-INTERSCIENCE,NEW YORK, 1971), VOL. 2, PP. 150-165.

PIATT, U; STUTZ, J. DIFFERENTIAL OPTICAL ABSORPTION SPECTROSCOPY: PRINCIPLES AND APPLICATIONS. *PHYSICS OF EARTH AND SPACE ENVIRONMENTS*. SPRINGER, 2008.

PLYLER, E. K., AND E. F. BARKER. "THE INFRARED SPECTRUM AND THE MOLECULAR CONFIGURATION OF N₂ O." *PHYSICAL REVIEW* 38.10 (1931): 1827.

POPA, M.E.; GLOOR, M; MANNING, A.C; JORDAN, A; SCHULTZ, U; HAENSEL, F; SEIFERT, T; HEIMANN, M. MEASUREMENTS OF GREENHOUSE GASES AND RELATED TRACERS AT BIALYSTOK TALL TOWER STATION IN POLAND. *ATMOSPHERIC MEASUREMENT TECHNIQUES*. P.407–427, 2010.

RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F., & MELO, L. F. C. (2004). VALIDAÇÃO EM MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS E ELETROFORÉTICOS. *QUÍMICA NOVA*.

RICHARDSON, S. J., MILES, N. L., DAVIS, K. J., CROSSON, E. R., RELLA, C. W., AND ANDREWS, A. E.: FIELD TESTING OF CAVITY RING-DOWN SPECTROSCOPY ANALYZERS MEASURING CARBON DIOXIDE AND WATER VAPOR, *J. ATMOS. OCEAN. TECH.*, 29, 397–406

RELLA, C. W., ET AL. "HIGH ACCURACY MEASUREMENTS OF DRY MOLE FRACTIONS OF CARBON DIOXIDE AND METHANE IN HUMID AIR." *ATMOSPHERIC MEASUREMENT TECHNIQUES* 6.3 (2013): 837-860.

ROGALSKI, A. INFRARED DETECTORS FOR THE FUTURE. OPTICAL AND ACOUSTICAL METHODS IN SCIENCE AND TECHNOLOGY. *ACTA PHYSICA POLONICA A*. P.389-406, 2009.

ROLAND, F; VIDAL, L.O; PACHECO, F.S; BARROS, N.O; JEAN, A.A; OMETTO, P. H. B; CIMBLERIS, A.C.P; COLE, J.J. VARIABILITY OF CARBON DIOXIDE FLUX FROM TROPICAL (CERRADO) HYDROELECTRIC RESERVOIRS. *AQUATICSCIENCES*, VOL 72, P. 683-693, 2010

ROSA, L.P. AND R. SCHAEFFER (1994) 'GREENHOUSE GAS EMISSIONS FROM POWER-DAMS', *AMBIO* 23:2.

ROSA, L.P. ET AL. (2002) 'FIRST BRAZILIAN INVENTORY OF ANTHROPOGENIC GREENHOUSE GAS EMISSIONS. BACKGROUND REPORTS. CARBON DIOXIDE AND METHANE EMISSIONS FROM BRAZILIAN HYDROELECTRIC RESERVOIRS,' MINISTRY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, BRASÍLIA.

RUDD, J.W.M., HARRIS, R., KELLY, C.A., HECKY, R.E. (2000) RESERVOIR SURFACES AS SOURCES OF GREENHOUSE GASES TO THE ATMOSPHERE: A GLOBAL ESTIMATE. *BIOSCIENCE*, CANADA, VOL. 50, N.9, P. 766-775.

SCHEUTZ, CHARLOTTE, PETER KJELDSSEN, AND EMMANUEL GENTIL. "GREENHOUSE GASES, RADIATIVE FORCING, GLOBAL WARMING POTENTIAL AND WASTE MANAGEMENT—AN INTRODUCTION." (2009): 716-723.

SCHUBERT, E. FRED, THOMAS GESSMANN, AND JONG KYU KIM. *LIGHT EMITTING DIODES*. JOHN WILEY & SONS, INC., 2005.

SCHUCK, T.J; BRENNINKMEIJER, C.A.M; BAKER, A.K; SLEMR, F; VON VELTHOVEN, P.F.J; ZAHN, A. GREENHOUSE GAS RELATIONSHIPS IN THE INDIAN SUMMER MONSOON PLUME MEASURED BY THE CARIBIC PASSENGER AIRCRAFT. *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS*. P.3965–3984, 2010.

SHAO, LIMIN, PETER R. GRIFFITHS, AND APRIL B. LEYTEM. "ADVANCES IN DATA PROCESSING FOR OPEN-PATH FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROMETRY OF GREENHOUSE GASES." *ANALYTICAL CHEMISTRY* 82, NO. 19 (2010): 8027-8033.

SIESLER, HEINZ W., ET AL., EDS. *NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY: PRINCIPLES, INSTRUMENTS, APPLICATIONS*. JOHN WILEY & SONS, 2008.

SAPKOTA, T.B., RAI, M., SINGH, L.K., GATHALA, M.K., JAT, M.L., SUTALIYA, J.M., BIJARNIYA, D., JAT, M.K., JAT, R.K., PARIHAR, C.M., KAPOOR, P., JAT, H.S., DADARWAL, R.S., SHARMA, P.C. AND SHARMA, D.K. 2014. *GREENHOUSE GAS MEASUREMENT FROM SMALLHOLDER PRODUCTION SYSTEMS: GUIDELINES FOR STATIC CHAMBER METHOD*. INTERNATIONAL MAIZE AND WHEAT IMPROVEMENT CENTER (CIMMYT) AND INDIAN COUNCIL OF AGRICULTURAL RESEARCH (ICAR), NEW DELHI, INDIA. P. 18.

TANAKA, MASAYUKI, AND TAKASHI YAMANOUCHI. "ABSORPTION PROPERTIES OF THE NEAR INFRARED CO₂ BANDS." *JOURNAL OF QUANTITATIVE SPECTROSCOPY AND RADIATIVE TRANSFER* 17.3 (1977): 421-432

THONING, K.W; WANNINKHOF, R. MEASUREMENT OF FUGACITY OF CO₂ IN SURFACE-WATER USING CONTINUOUS AND DISCRETE SAMPLING METHODS, *MARINE CHEMISTRY*. P.89-204, 1993.

THURMOND, KYLE, ET AL. "A LIGHT-EMITTING DIODE-(LED-) BASED ABSORPTION SENSOR FOR SIMULTANEOUS DETECTION OF CARBON MONOXIDE AND CARBON DIOXIDE." *APPLIED SPECTROSCOPY* 70.6 (2016): 962-971.

TURNBULL, J., GUENTHER, D., KARION, A., SWEENEY, C., ANDERSON, E., ANDREWS, A., & TANS, P. (2012). AN INTEGRATED FLASK SAMPLE COLLECTION SYSTEM FOR GREENHOUSE GAS MEASUREMENTS. *ATMOSPHERIC MEASUREMENT TECHNIQUES*, 5(9), 2321-2327.

UNESCO/IHA GREENHOUSE GAS RESEARCH PROJECT. 2009. UNESCO/IHA MEASUREMENT SPECIFICATION GUIDELINES FOR EVALUATING THE GHG STATUS OF MAN-MADE FRESHWATER RESERVOIRS.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. INVENTORY OF UNITED STATES GREENHOUSE GAS EMISSIONS AND SINKS: 1990 – 2009. ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, 459P, 2011.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. METHANE AND NITROUS OXIDE EMISSIONS FROM NATURAL SOURCES. ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, 194P, 2010.

UOTILA, J; KOSKINEN, V; KAUPPINEN, J. SELECTIVE DIFFERENTIAL PHOTOACOUSTIC METHOD FOR TRACE GAS ANALYSIS. *VIBRATIONAL SPECTROSCOPY*. P.3–9, 2005.

VALDERRAMA, P., BRAGA, J. W., & POPPI, R. J. (2007). VALIDATION OF MULTIVARIATE CALIBRATION MODELS IN THE DETERMINATION OF SUGAR CANE QUALITY PARAMETERS BY NEAR INFRARED SPECTROSCOPY. *JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY*, 18(2), 259-266.

WELP, L. R., ET AL. "DESIGN AND PERFORMANCE OF A NAFION DRYER FOR CONTINUOUS OPERATION AT CO₂ AND CH₄ AIR MONITORING SITES." *ATMOSPHERIC MEASUREMENT TECHNIQUES* 6.5 (2013): 1217-1226.

WHITE, J. U., LONG OPTICAL PATHS OF LARGE APERTURE, *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA, USA*, VOL 32, P 285-288, 1942.

WILMSHURST, J. K., AND HO J. BERNSTEIN. "THE INFRARED SPECTRA OF CH₄, CH₃D, CH₂D₂, CD₃H, AND CD₄." *CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY* 35.3 (1957): 226-235.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION (WMO). WMO GREENHOUSE GAS BULLETIN: MAIN GREENHOUSE GASES REACH HIGHEST LEVEL EVER SINCE PRE-INDUSTRIAL TIME. SUIÇA, 2009.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION (WMO). WMO GREENHOUSE GAS BULLETIN: THE STATE OF GREENHOUSE GASES IN THE ATMOSPHERE BASED ON GLOBAL OBSERVATIONS THROUGH 2013. SUIÇA, 2014.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION (WMO). WMO GREENHOUSE GAS BULLETIN: THE STATE OF GREENHOUSE GASES IN THE ATMOSPHERE BASED ON GLOBAL OBSERVATIONS THROUGH 2015. SUIÇA, 2016.