



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

CONCENTRAÇÕES DAS ESPÉCIES QUÍMICAS LIBERADAS DURANTE A COMBUSTÃO DE BIOMASSA

RELATÓRIO FINAL DO PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

Gislaine Fernandes de Matos (EEL - USP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: gislaine.matos@gmail.com

Dr. Turíbio Gomes Soares Neto (LCP/CTE/INPE, Orientador)
E-mail: turibio@lcp.inpe.br

COLABORADORES

Ely Vieira Cortez
Edson Anselmo
José Carlos dos Santos
Daniela A. França

Junho 2010

FOLHA DE APROVAÇÃO

RESUMO

O presente trabalho iniciado em agosto de 2009 tem como objetivo quantificar os fatores de emissão das principais espécies químicas liberadas durante a combustão de biomassa em testes de laboratório e comparar estes resultados com os dados obtidos em florestas. Procurou-se simular as condições de queimadas na floresta e os ensaios foram efetuados em um dispositivo experimental de queima de 1 m² montado dentro de um Container. Este dispositivo foi posicionado sobre uma balança para o registro da massa e, sob uma coifa acoplada a uma chaminé, para a condução dos gases para o exterior do trailer. Na chaminé foi instalado um exaustor axial, com controle de rotação, para exaustão dos gases de combustão e sensores para quantificar a vazão na chaminé. Uma bomba de diafragma succiona amostras dos gases através de sondas instaladas nesta chaminé e os conduz por uma tubulação onde existem filtros para retenção de particulados e banhos térmicos para retenção de umidade e alcatrão. Após este tratamento, as amostras fluem para os analisadores de gases onde são determinados as concentrações dos gases CO₂, CO, NO_x e hidrocarbonetos não queimados (UHC). A massa da amostra foi constituída de 90 % de galhos com seção inferior a 2 cm² e o restante é constituído de liteira (ramificações finas e folhas). Todas as variáveis medidas são transmitidas em tempo real para um sistema de aquisição de dados onde são registrados de maneira contínua durante o ensaio, e posteriormente esses dados são passados para planilhas para análise e cálculos dos fatores de emissão com algumas correções. A ignição é realizada com um maçarico alimentado de GLP. Os experimentos foram efetuados com o leito na posição horizontal, com ignição na parte frontal e atrás. Para dar continuidade a este projeto de Iniciação Científica pretende-se realizar experimentos com amostras de biomassa de Alta Floresta e Cruzeiro do Sul. Serão coletadas amostras de gases em garrafas, as quais serão representativas de cada fase de combustão e, posteriormente, será determinada a concentração dos gases CO₂ e CO, CH₄, C₂ e C₃ através de cromatografia gasosa.

CHEMICAL SPECIES CONCENTRATIONS RELEASED DURING BIOMASS COMBUSTION

ABSTRACT

The present work was initiated in August 2009 to quantify the emission factors of main chemical species released during combustion processes in laboratory tests and compare these results with data obtained from field experiments. The objective was to simulate the conditions of forest fires. The essays were performed in an experimental burning device of 1 m² assembled inside a trailer. This device was located on a scale for the registration of mass, under an extractor hood connected to a chimney, for gas release outside the trailer. An axial exhaust fan was installed in the chimney, with rotation control, for exhaustion of combustion gases and sensors to quantify the flow in the chimney. A diaphragm bomb suctioned gas samples through probes installed in the chimney and led them through a pipeline, where filters for particulate retention were installed, as well as a heat bath for humidity retention and tar. After this treatment, the sample flowed to gas analyzers where CO₂, CO, NO_x, and UHC concentrations were determined (hydrocarbons not burnt). Sample mass was normally composed of 90% twigs, with section inferior to 2 cm², and the remaining was composed of litter (thin ramifications and leaves). All variables measured were transmitted in real time to a data acquisition system where they were continuously recorded during the test. Then the data was passed to spreadsheets for analysis and calculation of emission factors (with some corrections). The ignition was carried out with a LPG powered torch. The experiments were done with the bed in a horizontal position, with the ignition in the front and back. As a continuation of this Scientific Initiation project, experiments will be performed with biomass samples from Alta Floresta and Cruzeiro do Sul. Gas samples will be collected in cylinders, which will be representative of each combustion stage, and later CO₂, CO, CH₄, C₂, and C₃ will be determined by Gas Chromatography.

SUMÁRIO

	PÁG.
LISTA DE FIGURAS.....	1
LISTA DE TABELAS.....	2
LISTA DE SÍMBOLOS.....	3
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	4
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	5
1.1 - Considerações Iniciais.....	5
1.2 - Estudos e Objetivos.....	8
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS.....	9
2.1 – Revisão Bibliográfica.....	9
CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	11
3.1 – Dispositivo Experimental.....	11
3.2 – Analisadores	13
3.3 – Sistema de Aquisição.....	14
3.4 – Cromatógrafo.....	14
3.5 – Ensaios.....	14
3.6 – Cálculo do Fator de Emissão.....	15
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	17
4.1 – Amostra Mista de Biomassa da Floresta Amazônica.....	17
4.2 – Amostras de Cana de Açúcar.....	19
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	23
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	24

LISTA DE FIGURAS

	PÁG.
1 Desenho ilustrativo do dispositivo experimental.	11
2 Visão geral do equipamento experimental.	12
3 Balança e prato para testes de queima de biomassa, e boca da chaminé.	12
4 Vista Geral dos Analisadores dos Gases CO ₂ , CO, NO _x e UHC.	13
5 Cromatógrafo Autosistem XL	14
6 Expressão para Cálculo do Fator de Emissão	15
7 Dados normalizados do experimento com amostra mista da floresta Amazônica	19
8 Dados Normalizados do Experimento 1.	21
9 Dados Normalizados do Experimento 2.	22

LISTA DE TABELAS

	PÁG.
1 Concentração dos Principais Gases na Atmosfera.	5
2 Dados gerais do experimento com amostra mista da floresta Amazônica.	18
3 Dados de emissões gasosas do experimento com amostra mista da floresta Amazônica.	18
4 Dados gerais do experimento 1.	20
5 Dados de emissões gasosas do experimento 1.	20
6 Dados gerais do experimento 2.	21
7 Dados de emissões gasosas do experimento 2.	22

LISTA DE SÍMBOLOS

Ppmv	Parte por milhão volume.
Pg	10^{15} gramas.
m ²	Metro quadrado.
cm ²	Centímetro quadrado.
V _{total - chaminé}	Vazão total na chaminé.
V _x	Volume do gás X.
M _x	Massa molar do gás X.
g	Gramas.
Kg	Kilogramas.
Atm	Atmosfera.
mg	Miligrama.
S	Segundos

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

LCP	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão.
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.
UHC	Hidrocarbonetos Não Queimados.
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão.
CHN	Carbono Hidrogênio e Nitrogênio.
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo.
FE	Fator de Emissão.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 – Considerações Iniciais

A atmosfera terrestre é constituída por várias espécies químicas. A Tabela 1 apresenta as abundâncias relativas de algumas dessas principais espécies na baixa atmosfera, onde as concentrações são expressas em razão de mistura por volume (na forma de fração) e no caso dos gases minoritários é expressa em ppmv (parte por milhão em volume) (Wayne, 1991).

Tabela 1 – Concentração dos Principais Gases na Atmosfera.

Gás	H ₂	He	H ₂ O	CH ₄	NH ₃	Ne	H ₂ S
C ^a	5,3(-7) ^b	5,2(-6)	0 a 0,04	1,7(-6)	< 1(-8)	1,8(-5)	1(-10)
Gás	CO ₂	N ₂	O ₂	CO	SO ₂	Ar	N ₂ O
C ^a	3,35(-4)	0,781	0,209	4 a 20(-8)	1,1(-10)	9,3(-3)	3,0(-7)

a – concentração (fração em volume ou ppmv no caso de gases minoritários)

b – no caso dos gases minoritários, o número entre parêntesis é expoente – por exemplo 5,3(-7) representa $5,3 \times 10^{-7}$ ppmv.

A concentração desses gases minoritários tem sido alterada pela ação do homem, pelas atividades industriais e agrícolas, bem como pelas mudanças na forma de uso do solo. Por exemplo, foram observados aumentos nas concentrações de N₂O, CH₄ e CO₂ em taxas de 0,2%, 1% e 0,4% ao ano, respectivamente (Hao *et al.*, 1988), provocando impactos significativos no ozônio estratosférico, na fotoquímica da troposfera e no clima (Crutzen, 1971; McElroy and McConnell, 1971; Wang *et al.*, 1976).

O CO e o CH₄ controlam a distribuição do ozônio e do radical hidroxila (OH), as principais espécies oxidantes da troposfera e, portanto, determinam muitos aspectos da fotoquímica desta troposfera (Crutzen, 1987).

A queima de biomassa é uma das mais importantes fontes de poluição atmosférica do planeta (Crutzen *et al.*, 1979, Crutzen e Andreae, 1990). Esta queima global de biomassa tem um importante papel no balanço de muitas espécies químicas na atmosfera. Estimativas sugerem que de 3 a 5 Pg (10^{15} g) de carbono são queimados globalmente como biomassa anualmente (Crutzen e Andreae, 1990; Seiler e Crutzen,

1980), sendo uma quantidade comparável em magnitude ao carbono queimado como combustível fóssil.

A biomassa é queimada para aquecimento, cozimento e na agricultura. A queima de vegetação controlada e incêndios florestais atingem a milhões de hectares anualmente, onde o fogo consome cerca de 6 Pg de biomassa (Reinhardt e Ward, 1995). Nos Estados Unidos cerca de seis milhões de hectares são queimados anualmente (Ward et al., 1993). Acredita-se que essa quantidade de biomassa queimada represente apenas cerca de 2 a 3% da biomassa queimada globalmente (Hao e Liu, 1994). No Brasil, são queimados anualmente 1,7 milhões de hectares de florestas primárias (Andreae e Merlet, 2001).

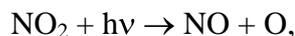
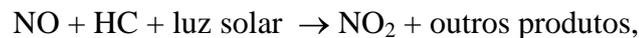
O fogo é amplamente utilizado em escala global para: a) desflorestamento; b) rotação de culturas; c) limpeza de galhos, ervas daninhas, e resíduos acumulados em áreas de pastagens e áreas onde foi efetuada uma colheita; d) regeneração de nutrientes em áreas colhidas e de pastagens; e) controle de combustível acumulado em florestas; f) produção de carvão para indústria e uso doméstico; g) produção de energia para cozimento e aquecimento (Andreae, 1991).

A queima de biomassa emite uma mistura complexa de gases e particulados na atmosfera. Muitos desses compostos podem ser tóxicos e/ou cancerígenos, especialmente, se o nível de exposição das pessoas for muito elevado (Ward e Hao, 1992; Ward et al., 1993). Alguns hidrocarbonetos de baixo peso molecular (CH_4) contribuem para o aumento do conhecido efeito estufa (Crutzen e Andreae, 1990). Pode-se destacar que outros gases CO , CO_2 , N_2O e CH_3Cl também emitidos contribuem para o agravamento do problema do efeito estufa (Ramanathan et al., 1985), sendo estimado que os gases provenientes das queimadas de biomassa contribuem com cerca de 20% para o aquecimento do planeta (Ward et al., 1994).

A composição desses gases provenientes da queima de biomassa é dependente do tipo de combustível e das características do fogo. Estas características incluem parâmetros como composição do combustível e teor de umidade, carga de combustível e intensidade de chama, meteorologia (condições de ventos) e tipo de combustão, ou seja, na forma de uma chama e/ou na forma de um carvão incandescente queimando (Griffith et al., 1991). Todos estes fatores determinam a eficiência global de queima, a qual é definida como a fração de CO_2 emitido em relação ao carbono total existente na biomassa, sendo a unidade indicando a completa conversão de todo o carbono para CO_2 . Entretanto, em queimas de biomassa em sistemas abertos, nunca é alcançada eficiência

de 100%. Assim, muitos compostos derivados desta combustão ineficiente podem ser encontrados em quantidades significantes. Outro aspecto a ser destacado é que a composição elementar dos bio-combustíveis exerce uma importante influência na emissão de compostos que contenham nitrogênio, enxofre e halogênios.

Vários trabalhos foram publicados para identificar e quantificar os principais produtos da queima de biomassa (Andreae et al., 1988; Griffith et al., 1991; Hao et al., 1991; Ward et al., 1992; Ward e Hao, 1992; Hao e Ward, 1993; Ward et al., 1994; McKenzie et al., 1994; Reinhard e Ward, 1995; McKenzie et al., 1995; Yokelson et al., 1995; Ward et al., 1996; Hao et al., 1996; Yokelson et al., 1996; Yokelson et al., 1997a, b, c; Kaufman et al., 1998; Hoffa et al., 1999; Goode et al., 1999; Yokelson et al., 1999; Goode et al., 2000). Sabe-se que os principais produtos produzidos na queima de biomassa são CO₂ e vapor de água. Em se tratando de óxidos nitrogenados, o principal produto é o óxido nítrico (NO) (Andreae et al., 1988). Em presença de luz solar, o NO emitido simultaneamente com hidrocarbonetos não queimados durante a queima de biomassa iniciam uma série de reações fotoquímicas que produzem o ozônio (O₃) (Graedel e Crutzen, 1997):



onde HC denota hidrocarbonetos não queimados (etileno, butano e outros) e M é alguma molécula dos constituintes do ar (N₂ ou O₂) para dissipar o calor formado. Como o NO tem vida média de cerca de 1 dia (Seinfeld, 1986), boa parte deste gás pode ser oxidado a HNO₃ (chuva ácida), formar peroxiacetilnitrato (PAN) e outros nitratos orgânicos constituintes do chamado “Smog urbano” (Andreae et al., 1988).

Metano, CO e outros hidrocarbonetos são principalmente emitidos durante a combustão incompleta da biomassa durante a fase de queima na forma de incandescência (“smoldering”), enquanto a maior parte de CO₂ é emitido durante a fase de queima na forma de chama (“flame”) (Lobert et al., 1991; Ward and Hardy, 1991).

Cerca de mais de trinta e três produtos foram identificados e quantificados, resultantes da queima de madeira pelo processo de incandescência (Mckenzie et al.,1994). Os autores acreditam que os produtos condensáveis são produzidos a partir da pirólise de lignina e polissacarídeos, sendo que os principais produtos emitidos em ordem decrescente de concentração são: água, ácido acético, metanol, acetato de vinila, 1 -

hidroxy - 2 - propanona, aldeído pirúvico, etc. Entre os produtos não condensáveis pode-se destacar CO₂, CO, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆, sendo também produzido traços de etino e outros HC de maior peso molecular que não foram identificados.

A queima de biomassa no continente africano contribui com cerca de 35% de toda emissão dos gases poluentes (Lobert et al., 1999). Substanciais aumentos absolutos e percentuais desta emissão são projetados para o futuro, baseados nas previsões de aumento demográfico (Crutzen e Andreae, 1990). Como citamos acima, a queima de biomassa emite uma vasta variedade de compostos gasosos e particulados com significativa implicação nos ciclos atmosféricos e biogeoquímicos. Logo, a quantificação desta emissão é essencial para prever impactos ambientais. Apesar de vários estudos científicos nesta área nas últimas duas décadas, emissões globais e regionais de alguns desses compostos ainda não são bem conhecidas. Tal raciocínio pode ser extrapolado para o Brasil, um país de extensão continental, onde está ocorrendo um aumento demográfico e certamente ocorrerão aumentos de emissão de gases para atmosfera provenientes da queima de biomassa.

Christian et al. (2007) utilizaram um Espectrômetro Infravermelho com transformada de Fourier para medir as emissões de 17 gases traço a partir de resíduos de combustão incandescentes como parte de um Experimento para Emissões em Florestas Tropicais durante a estação seca de 2004 na Amazônica. Tais emissões foram altamente variáveis. O consumo de combustível foi de aproximadamente 5% do total para um incêndio de desmatamento planejado.

1.2 - Estudos e Objetivos

Este trabalho tem como objetivo:

- Estudar em laboratório as concentrações das principais espécies químicas liberadas durante a combustão de diferentes espécies de biomassa;
- Quantificar as emissões dos principais gases e relacionar estes dados com as fases da combustão, assim como comparar com os dados obtidos em campo.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

Inicialmente foi realizada uma revisão bibliográfica, a fim de se familiarizar com o assunto. Foram consultados artigos que permitiram a aprendizagem de conceitos básicos técnico-científicos assim como resumos e relatórios anteriores de bolsistas que me antecederam e trabalharam como bolsistas de Iniciação Científica neste projeto.

2.1 Revisão Bibliográfica

A seguir serão citados alguns artigos que auxiliaram na familiarização com o assunto de queima de biomassa onde se procurou citar as partes mais importantes.

Lobert et al. (1990) queimaram biomassa em laboratório para avaliar os compostos de nitrogênio emitidos na queima de vegetação seca. Descobriram que a emissão de NO_x , HCN e CH_3CN são suficientes para contribuir significativamente para o balanço atmosférico dos compostos. Além disso, possivelmente metade do nitrogênio na biomassa pode ser convertida para nitrogênio molecular (N_2). Nas queimas realizadas produziu-se principalmente CO_2 , 10% CO e aproximadamente 2% de CH_4 e outros hidrocarbonetos. Utilizaram um mecanismo de escala pequena de queima construído para simular fogo aberto. Determinaram CO_2 , CO, hidrocarbonetos não metanos (NMHC) e CH_4 assim como a maioria das importantes espécies de compostos de nitrogênio: NO_x (NO e NO_2), amoníaco (NH_3), alguns compostos de cianeto tal como HCN e CN_3CN , e óxido nitroso (N_2O). Observaram também diferentes estágios da queima separadamente. Dividiu-se a queima em uma fase de chama emitindo compostos oxidados tal como CO_2 , NO_x e N_2O , e um de incandescência, queima incompleta, com menos substâncias oxidadas tal como CO, hidrocarbonetos, amoníaco e nitritos. Observaram que aproximadamente 90% do nitrogênio na biomassa e 95% do carbono foram volatilizados durante a queima, com média de perda de peso de 75% na fase chama e 25% no estágio de brasa. Os combustíveis mais importantes na emissão de em conteúdos originais de nitrogênio foram: NO_x (13%), amoníaco (4%), HCN (2,4%) e CN_3CN (1%). Menores contribuições foram feitas por N_2O , outros óxidos nitrosos (principalmente HNO_3). Notaram que as emissões de NO_x na queima de biomassa tropical é responsável por aproximadamente 20% do balanço global enquanto emissões de amoníaco representa aproximadamente 10% da fonte global.

Soares Neto et al. (2009) fizeram experimento no arco de desflorestamento, próximo à cidade de Alta Floresta, no estado do Mato Grosso, Brasil. A Média do conteúdo de carbono de biomassa seca usada foi de 48% e a média estimada de conteúdo úmido de biomassa foi de 42% em base úmida. O teste com a biomassa em campo foi estimado 528 toneladas por ha e a soma de carbono e a soma de carbono no chão antes da queima foi 147 toneladas por ha. Obtiveram uma eficiência de combustão para o experimento de 23,9%. Mediram-se: CO₂, CO, CH₄, C₂ e C₃ (hidrocarbonetos), e particulados. As concentrações de emissões de CH₄ e C₂ – C₃ (hidrocarbonetos) foram correlacionados linearmente com aquelas de CO. As eficiências de combustão para as fases de chama, transição e incandescência foram 0,949, 0,889 e 0,844 respectivamente. Obtiveram os Fatores de Emissão médios de CO₂, CO, CH₄, NMHC e PM_{2,5} respectivamente 1,599, 111,3, 9,2, 5,57 e 4,84 gramas por kg de biomassa seca queimada. Um hectare de floresta queimada liberou 117,000 Kg de CO₂, 8,100 Kg de CO, 675 Kg de CH₄, 407 Kg de NMHC e 354 Kg de particulados.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 – Dispositivo Experimental

Os ensaios foram efetuados em um dispositivo experimental de queima de 1 m² montado dentro de um trailer. Este dispositivo foi posicionado sobre uma balança para o registro da massa e, sob uma coifa acoplada a uma chaminé, para a condução dos gases para o exterior do trailer como é mostrado nas figuras 1, 2 e 3.

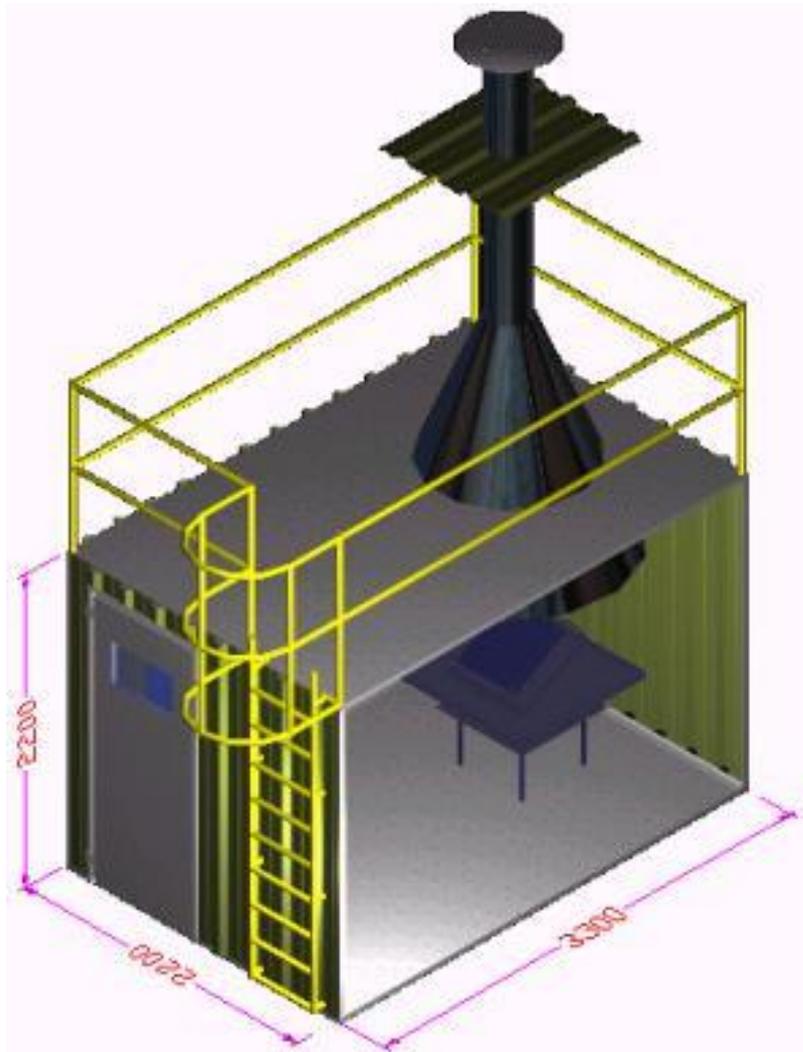


Figura 1 - Desenho ilustrativo do dispositivo experimental.



Figura 2 - Visão geral do equipamento experimental.



Figura 3 - Balança e prato para testes de queima de biomassa, e boca da chaminé.

Na chaminé foi instalado um exaustor axial, com controle de rotação, para exaustão dos gases de combustão e sensores para quantificar a vazão na chaminé. Uma bomba de diafragma succiona amostras dos gases através de sondas instaladas nesta chaminé e os conduz por uma tubulação onde existem filtros para retenção de particulados e banhos térmicos para retenção de umidade e alcatrão.

3.2 - Analisadores

Após este tratamento, as amostras fluem para os analisadores de gases onde são determinados as concentrações dos gases CO_2 , CO , NO_x e hidrocarbonetos não queimados (HC). Os analisadores estão ilustrados na figura 4.



Figura 4 – Vista Geral dos Analisadores dos Gases CO_2 , CO , NO_x e UHC.

3.3 – Sistema de Aquisição de Dados

Todas as variáveis medidas são transmitidas em tempo real para um sistema de aquisição de dados onde são registradas de maneira contínua durante o ensaio. O software usado para esta aquisição é o LabView.

3.4 – Cromatógrafo

Após a filtragem dos gases para a retenção de particulados, foi adaptado um sistema que permite a captura de amostras para dentro de garrafas limpas, que são mantidas inicialmente sob vácuo. Posteriormente estas garrafas são armazenadas e transportadas ao laboratório para análise. Para a injeção das amostras no cromatógrafo, foi montado um sistema, contendo uma válvula de agulha, para controlar a vazão de entrada da amostra no loop da válvula de injeção lateral, a qual foi adaptada ao cromatógrafo.



Figura 5: Cromatógrafo Autosistem XL

3.5 – Ensaios

Alguns experimentos de queima foram efetuados com amostras nativas da floresta amazônica e posteriormente acompanhou e participou de testes de queima de amostras

de palha de cana de açúcar realizados por uma aluna de doutorado do INPE de São Jose dos Campos. Após os testes, os dados foram passados para planilhas para análise e cálculo dos fatores de emissão desses gases. Particularmente, nos testes feitos com amostras de biomassa da floresta amazônica, foram engarrafados gases para futuras análises qualitativas por cromatografia gasosa.

3.6 - Cálculo do Fator de Emissão.

Fator de Emissão é um parâmetro amplamente utilizado no ramo de pesquisa de combustão de biomassa e que significa a quantidade de massa emitida de um gás quando é consumido um quilograma de biomassa seco na combustão. O Fator de Emissão de uma espécie X, ou FE_X , é calculado através da Equação ilustrada a seguir:

$$FE_X = \frac{V_{Total - chaminé}}{m_{(combustível\ base\ seca)}} \frac{[\text{X}] \cdot M_X}{V_{X(1\ mol\ a\ 1\ atm\ e\ 0^\circ C)}} \left[\frac{g_X}{kg_{combustível}} \right]$$

Figura 6 – Expressão para cálculo do Fator de Emissão.

O Fator de Emissão é calculado para um determinado período de tempo em que a combustão ocorre. Na equação, o termo $[\text{X}]$ representa a concentração média do gás X durante o período de tempo estudado. Para os nossos cálculos, essa concentração média foi determinada pela concentração média registrada nos experimentos subtraída pelo valor de background determinado para cada experimento.

Para obter-se o volume total do referido gás X que foi emitido durante todo o experimento, multiplicou-se a concentração média registrada em ppmv ($[\text{X}]$) pelo volume total de amostra gasosa que fluiu pela chaminé durante o tempo de experimento. Esse volume é indicado pelo termo $V_{total - chaminé}$ e indica o volume normalizado para temperatura de $0^\circ C$ e pressão de uma atmosfera que fluiu durante o experimento. O computador de vazão Digiflux.j já inclui em seus cálculos essa normalização.

Integrando-se a vazão no intervalo de tempo do experimento, sendo que o início desse intervalo é considerado a ignição da biomassa, obteve-se o volume normalizado $V_{total - chaminé}$ que se aplicou no cálculo do Fator de Emissão.

Com o volume total que fluiu de um determinado gás durante o experimento, basta dividir este valor pelo volume molar do gás ($V_{X(1\ mol\ a\ 1\ atm\ e\ 0^\circ)}$) referente à temperatura no qual o volume foi normalizado para determinar-se o número de mol do gás que foi

emitido no experimento. Com uma simples multiplicação deste número de mol com a massa molar do gás (M_X), obtém-se a massa do referido gás que foi emitida durante o experimento. Ao se dividir esse último valor pela massa consumida de biomassa ($m_{\text{combustão base seca}}$), obtém-se o valor do Fator de Emissão.

Deve-se lembrar que a massa consumida deve ser corrigida para base seca, ou seja, deve ser descontada a umidade da biomassa, pois a água evapora durante a combustão e não participa do processo de combustão.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Amostra Mista de biomassa da Floresta Amazônica

Neste experimento a amostra utilizada na queima foi uma espécie de biomassa mista da floresta Amazônica. Com uma massa inicial de 1,548 Kg, sendo 1,348 kg de galhos e 200g de liteira, com um teor de umidade da amostra de 10% , como mostrado na Tabela 2. A ignição começou aos 37 s se estendendo aos 140 s do início do experimento, sendo encerrado o teste aos 1541 s.

Na Tabela 3 é apresentado os resultados dos cálculos dos fatores de emissão dos gases CO₂, CO, NO_x e UHC, que são respectivamente: 1.530,22, 23,23, 3,48 e 13,17, sendo expressos em (g/kg) de biomassa seca e medidos a 0°C e 1 atm. Nos ensaios realizados apenas com o maçarico na boca da chaminé observou-se que ele influencia apenas nas emissões de CO₂, nas outras espécies químicas analisadas as emissões não são significativas, então, sendo necessárias apenas correções no fator de emissão de CO₂.

Observando-se a Figura 7 nota-se uma pequena alta de emissão de CO no início do experimento devido a dificuldade de ignitar a biomassa. Mas neste caso, a emissão deste gás foi maior no final do experimento, quando a amostra inteira queima por incandescência, evidenciando a normalidade do ensaio. Já para a emissão de UHC, observa-se um comportamento similar ao CO, pois são gases característicos de fase de combustão incompleta.

Nota-se também que no início da queima a temperatura e as emissões dos gases CO₂ e NO_x são similares e elevadas, isso se deve a fase de chama no qual o consumo da biomassa é maior. Ocorrendo a queda de emissão desses gases é visível uma elevação da emissão de CO e UHC com um menor consumo da biomassa e uma queda na temperatura da chaminé, isso ocorre, pois inicia a fase de incandescência como se pode observar na Figura 7.

Tabela 2 - Dados gerais do experimento com amostra mista da floresta Amazônica.

Dados do experiment		Porcentagem
Massa inicial total (kg)	1,548	100,00%
Massa inicial de galhos (kg)	1,348	87,08%
Massa inicial de liteiras (kg)	0,2	12,92%
Massa final (kg)	0,345	
Umidade dos galhos	10%	
Umidade das liteiras	10%	
Umidade da amostra	10,00%	
Massa consumida - base seca (kg)	1,08	
Volume total - Digiflux (m3)	244,09	

Tabela 3 - Dados de emissões gasosas do experimento com amostra mista da floresta Amazônica.

Dados das emissões	CO ₂	CO	NO _x	UHC
Emissão máxima (ppmv)	8535,35	345,65	21,28	240,98
Concentração média (ppmv)	4018,69	84,92	7,76	67,15
Background (ppmv)	380,00	0,61	0,08	8,96
Concentração real (ppmv)	3638,69	84,32	7,68	58,19
Massa Molar g/mol	44,00	28,00	46,00	23,00
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m3)	7143,26	105,33	15,76	59,71
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg)	1743621,45	25711,21	3847,27	14575,64
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g)	1743,62	25,71	3,85	14,58
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg)	1610,44	23,75	3,55	13,46
Água no ar (mg/m3)	18017,42	18017,42	18017,42	18017,42
Água nos compostos (mg/m3)	2,41	2,41	2,41	2,41
Concentração real (ppmv) de água no ar	22418,62	22418,62	22418,62	22418,62
Concentração real corrigida (ppmv) Cor.	3558,901722	82,47	7,51	56,91
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m3) Cor.	6986,63	103,02	15,42	58,40
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg) Cor.	1705388,98	25147,44	3762,91	14256,04
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g) Cor.	1705,39	25,15	3,76	14,26
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg) Cor.	1575,13	23,23	3,48	13,17
Fator de Emissão 0°C e 1 atm (g/kg) - Corrigido (maçarico)	1530,22			

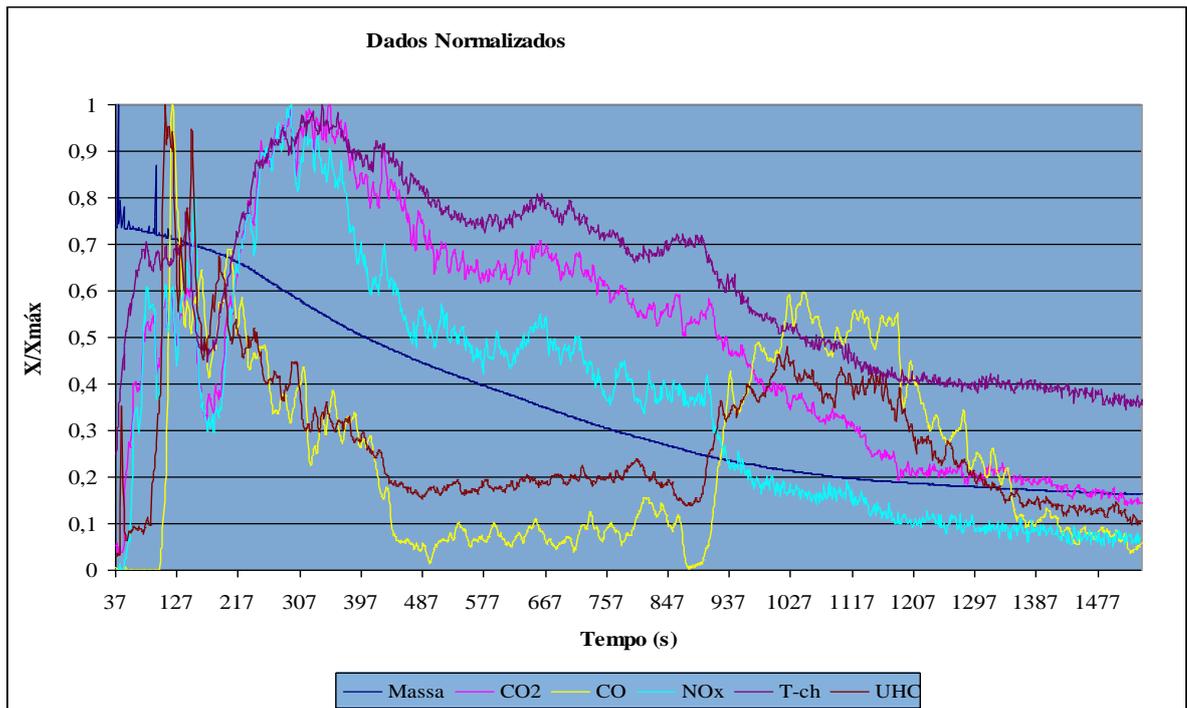


Figura 7 - Dados normalizados do experimento com amostra mista da floresta Amazônica.

4.2 - Amostras de cana-de-açúcar

Foram feitos 2 experimentos com dois tipos de amostra de cana de açúcar, as principais variáveis foram: massa e umidade da amostra.

Pode-se notar que é uma queima muito rápida em poucos minutos, variando com a quantidade de massa, isso se deve pela queima ocorrer apenas na palha, tendo muito pouco da cana queimada. Outro detalhe notável é que as linhas de emissões são bastante similares para todos os gases, isso ocorre, pois sendo a queima muito rápida é difícil observar fases separadas de chama e de incandescência.

As tabelas e figuras seguintes mostram as condições iniciais, os fatores de emissões e os gráficos para cada um dos 2 ensaios realizados.

Experimento 1: Cana 1 - Amostra 1

Tabela 4 - Dados gerais do experimento 1.

Dados do experimento		Porcentagem
Massa inicial total (kg)	2,518	100,00%
Massa inicial de galhos (kg)	2,518	100,00%
Massa inicial de liteiras (kg)	0	0,00%
Massa final (kg)	2,208	
Umidade dos galhos	28,96%	
Umidade das liteiras	0%	
Umidade da amostra	28,96%	
Massa consumida - base seca (kg)	0,22	
Volume total - Digiflux (m3)	26,60	

Tabela 5 - Dados de emissões gasosas do experimento 1.

Dados das emissões	CO ₂	CO	NO _x	UHC
Emissão máxima (ppmv)	14021,46	1257,23	11,96	529,35
Concentração média (ppmv)	6029,93	459,05	5,69	200,97
Background (ppmv)	380,00	0,00	1,10	4,89
Concentração real (ppmv)	5649,93	459,05	4,59	196,08
Massa Molar g/mol	44,00	28,00	46,00	23,00
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m3)	11091,62	573,48	9,43	201,21
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (mg)	295065,49	15256,00	250,74	5352,80
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g)	295,07	15,26	0,25	5,35
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg)	1339,84	69,27	1,14	24,31
Água no ar (mg/m3)	15830,00	15830,00	15830,00	15830,00
Água nos compostos (mg/m3)	4,51	4,51	4,51	4,51
Concentração real (ppmv) de água no ar	19699,83	19699,83	19699,83	19699,83
Concentração real corrigida (ppmv) Cor.	5540,778354	450,18	4,50	192,29
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m3) Cor.	10877,33	562,40	9,24	197,33
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (mg) Cor.	289365,04	14961,26	245,90	5249,39
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g) Cor.	289,37	14,96	0,25	5,25
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg) Cor.	1313,96	67,94	1,12	23,84
Fator de Emissão 0°C e 1 atm (g/kg) - Corrigido (maçarico)	1311,78			

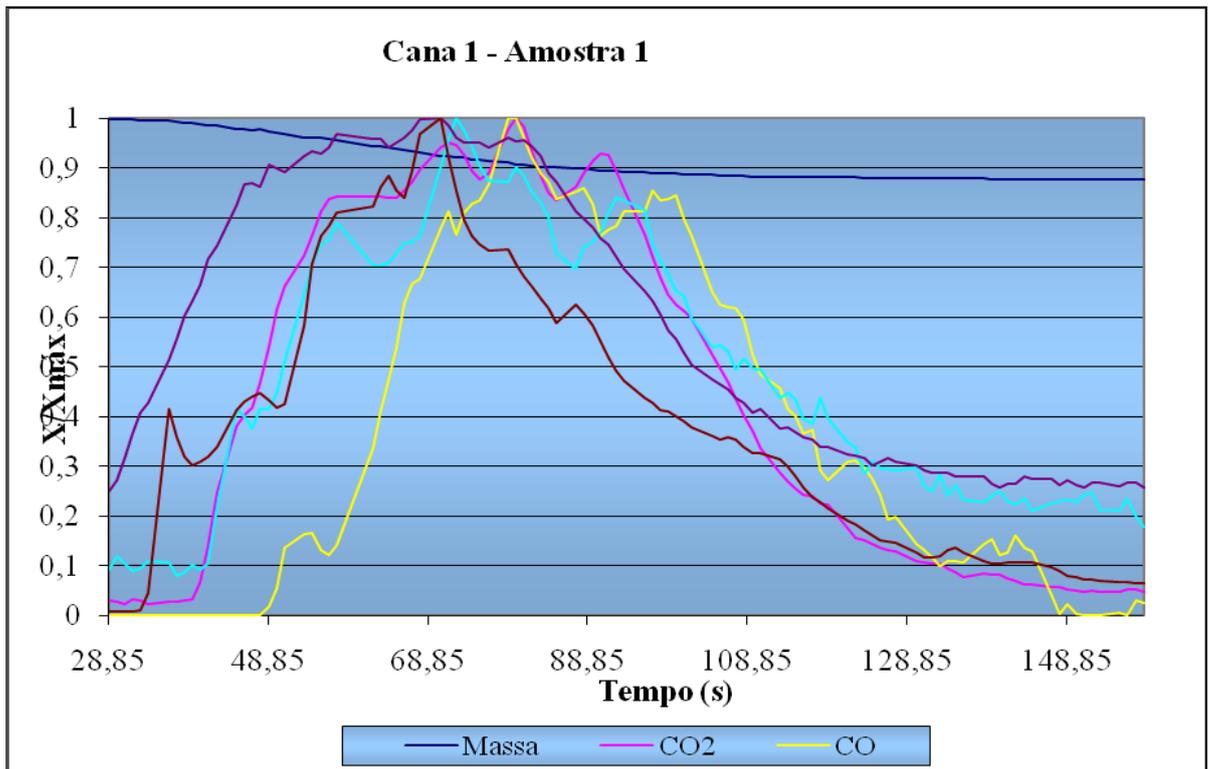


Figura 8 - Dados normalizados do experimento 1.

Experimento 2: Cana 2 – Amostra 1.

Tabela 6 - Dados gerais do experimento 2.

Dados do experimento		Porcentagem
Massa inicial total (kg)	3,753	100,00%
Massa inicial de galhos (kg)	3,753	100,00%
Massa inicial de liteiras (kg)	0	0,00%
Massa final (kg)	3,543	
Umidade dos galhos	20%	
Umidade das liteiras	0%	
Umidade da amostra	19,50%	
Massa consumida - base seca (kg)	0,17	
Volume total - Digiflux (m3)	36,31	

Tabela 7 - Dados de emissões gasosas do experimento 2.

Dados das emissões	CO ₂	CO	NO _x	UHC
Emissão máxima (ppmv)	14697,12	761,65	13,58	285,28
Concentração média (ppmv)	3602,02	233,87	3,43	77,09
Background (ppmv)	380,00	8,51	0,51	5,04
Concentração real (ppmv)	3222,02	225,36	2,91	72,05
Massa Molar g/mol	44,00	28,00	46,00	23,00
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m3)	6325,28	281,54	5,98	73,94
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg)	229684,78	10223,33	217,20	2684,97
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g)	229,68	10,22	0,22	2,68
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg)	1358,68	60,48	1,28	15,88
Água no ar (mg/m3)	21101,22	21101,22	21101,22	21101,22
Água nos compostos (mg/m3)	2,53	2,53	2,53	2,53
Concentração real (ppmv) de água no ar	26255,34	26255,34	26255,34	26255,34
Concentração real corrigida (ppmv) Cor.	3139,589809	219,60	2,84	70,21
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m3) Cor.	6163,46	274,34	5,83	72,05
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg) Cor.	223808,60	9961,78	211,64	2616,28
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g) Cor.	223,81	9,96	0,21	2,62
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg) Cor.	1323,92	58,93	1,25	15,48

Fator de Emissão 0°C e 1 atm (g/kg) - Corrigido (maçarico)	1322,18
--	---------

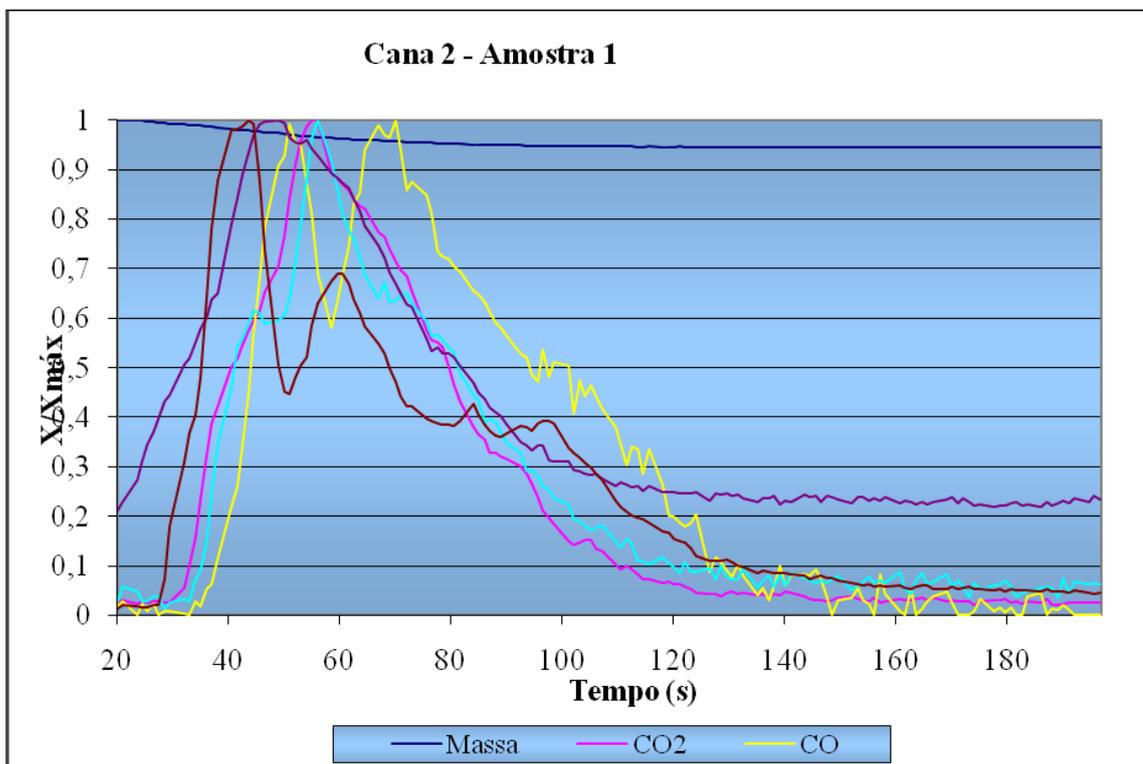


Figura 9 - Dados normalizados do experimento 2.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Para a Amostra de biomassa da floresta Amazônica observou-se uma boa concordância entre os resultados obtidos na queimada real na floresta com os obtidos em laboratório para o CO₂. Obtiveram-se valores mais baixos para CO e UHC devido a menor proporção de liteira. Observou-se também a facilidade de obtenção dos fatores de emissão em laboratório sem ter a necessidade de ir até a floresta para realizar a queima e a relativa simplicidade do dispositivo experimental.

A quantidade de experimentos em andamento nos deixará aptos a gerar uma base de dados sobre as emissões desses gases na combustão de biomassa de diversas espécies, permitindo em futuras pesquisas estimar a emissão de gases de uma queimada real em campo.

Para a amostra de cana-de-açúcar, nos 2 experimentos realizados com diferentes espécies obtiveram-se fatores de emissões bastante próximos, evidenciando certo padrão de emissão para a espécie. Porém esse projeto com cana-de-açúcar pertence a uma doutoranda em sensoriamento remoto, Daniela de A. França, do INPE de São José dos Campos, que mantém o estudo em andamento, de modo que futuramente poder-se-á tirar conclusões com maior precisão dos fatores emitidos dos gases nos ensaios realizados.

As análises por cromatografia gasosa que estavam previstas para segunda etapa do trabalho não foram possíveis de serem realizadas devido problemas de liberação de compra e atraso na entrega dos padrões. Houve apenas um treinamento no cromatográfico para melhor entendimento de operação do equipamento.

Para trabalhos futuros pretende-se iniciar uma análise quantitativa dos gases armazenados em garrafas de inox eletropolida internamente, coletados no experimento que será realizado em Alta Floresta e Cruzeiro do Sul, previsto para segundo semestre do decorrente ano, para análises de CO₂, CO, CH₄, C₂ e C₃. Assim, poder-se-á analisar os principais gases nas diferentes etapas da queima de biomassa e quantificá-los em cada fase.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Andreae, M.O.; Browell, E.V.; Garsiang, M.; Gregory, G.L.; Harriss, R.C.; Hill, G.F.; Jacob, D.L.; Pereira, M.C.; Sachse, G.W.; Setzer, A.W.; Silva Dias, P.L.; Talbot, A.L.; Torres, A.L.; Worsy, S.C., 1988, Biomass burning emissions and associated haze layers over Amazonia. *J. Geophys. Res.*, 93, 1509-1527.

Andreae, M.O., 1991, Biomass burning: Its history, use, and distribution and its impact on environmental quality and global climate. In: J. S. Levine (editor). *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, pp 3- 21. MIT Press. Cambridge, Massachusetts, London, England.

Andreae, M.O. and Merlet, P., 2001, Emissions of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 955-966.

Araújo, T.M.; Carvalho, J.A.; Higuchi, N.; Brasil, A.C.P.; Mesquita, A.L.A., 1999a, A tropical rainforest clearing experiment by biomass burning in the state of Pará, Brazil. *Atmos. Environ.*, 33(13), 1991-1998.

Araújo, T.M.; Higuchi, N.; Carvalho, J.A., 1999b, Comparison of formulae for biomass content determination in a tropical rainforest site in the state of Pará, Brazil. *For. Ecol. Manage.*, 117(1-3), 43-52,

Carvalho, E.R.; Carvalho, J.A.; Veras, C.A.G.; Ferreira, M.A.; Sandberg, D.V., 2002, Estudo paramétrico sobre incandescência em biomassa, Submetido para apresentação no IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas.

Carvalho, J.A.; Santos, J.M.; Santos, J.C.; Leitão, M.M.; Higuchi, N.; 1995, A tropical rainforest clearing experiment by biomass burning in the Manaus region, *Atmos. Environ.* 29, 2301-2309.

Carvalho, J.A.; Higuchi, N.; Araújo, T.M.; Santos, J.C., 1998, Combustion completeness in a rainforest clearing experiment in Manaus, Brazil. *J. Geophys. Res.*, 103, 13195-13200.

Carvalho, J.A.; Costa, F.S.; Veras, C.A.G.; Sandberg, D.V.; Alvarado, E.C.; Gielow, R.; Serra, A.M., Santos, J.C., 2001, Biomass fire consumption and carbon release rates of rainforest-clearing experiments conducted in Northern Mato Grosso, Brazil. *J. Geophys. Res.*, 106, 17877-17877.

Christian, T. J.; Yokelson, R. J.; Carvalho, J. A.; Griffith, D.W. T.; Alvarado, E.C.; Santos, J.C.; Neto, T. G. S.; Veras, C. A. G., and Hao, W. M., 2007, The tropical forest and fire emissions experiment: Trace gases emitted by smoldering logs and dung from deforestation and pasture fires in Brazil, *Journal of geophysical research*, vol. 112, d18308, doi:10.1029/2006jd008147

Crutzen, P.J., 1971, Ozone production rates in an oxygen, hydrogen, nitrogen-oxide atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 76, 7311-7327.

Crutzen, P.J.; Heidt, L.E.; Krasneck, J.P.; Pollock, W.H.; Seiler, W., 1979, Biomass burning as a source of atmospheric trace gases: CO, H₂, N₂O, NO, CH₃Cl and COS. *Nature*, 282, 253-256.

Crutzen, P.J., 1987, Role of the tropics in atmospheric chemistry, In: *The Geophysiology of Amazonia Vegetation Climate Interaction*, edited by R. E. Dickinson, pp. 107-131, John Wiley, New York.

Crutzen, P.J. and Andreae, M.O., 1990, Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. *Science*, 250, 1669-1678

Goode, J.G.; Yokelson, R.J.; Susott, R.A., Ward, D.E., 1999, Trace gas emissions from laboratory biomass fires measured by open-path Fourier transform infrared spectroscopy: Fires in grass and surface fuels. *J. Geophys. Res.*, 104, 21237-21245.

Goode, J.G.; Yokelson, R.J.; Ward, D.E.; Susott, R.A.; Babbitt, R.E.; Davies, M.A.; Hao, W.M., 2000, Measurements of excess O₃, CO₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, HCN, NO, NH₃, HCOOH, CH₃COOH, HCHO, and CH₃OH in 1997 Alaskan biomass burning plumes by airborne Fourier transform infrared spectroscopy (AFTIR), *J. Geophys. Res.*, 105, 22147-22166.

Graedel, T.E.; Crutzen, P.J., 1997, In: Atmosphere, Climate, and Change. Scientific American Library, New York.

Griffith, D.W.T.; Mankin, W.G.; Coffey, M.T.; Ward, D.E.; Riebau, A., 1991, FTIR remote sensing of biomass burning emissions of CO₂, CO, CH₄, CH₂O, NO, NO₂, NH₃, and N₂O, In: J. S. Levine (editor). Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications, pp 3 - 21. MIT Press.

Hao, W.M.; Scharffe, D.; Crutzen, P.J., 1988, Production of N₂O, CH₄, and CO₂ from soils in the tropical savanna during the dry season. *J. Atmos. Chem.*, 7, 93-105.

Hao, W.M.; Scharffe, D.; Lobert, J.M.; Crutzen, P.J., 1991. *Geophys. Res. Lett.*, 18, 999-1002.

Hao, W.M. and Ward, D.E., 1993, Methane production from global biomass burning. *J. Geophys. Res.*, 98, 20657-20661.

Hao, W.M. and Liu, M.H., 1994, Spatial and temporal distribution of tropical biomass burning. *Global Biol. Cycles*, 8, 495-503.

Hao, W.M.; Ward, D.E.; Olbu, G.; Baker, S.P., 1996, Emissions of CO₂, CO, and hydrocarbons from fires in diverse African savanna ecosystems. *J. Geophys. Res.*, 101, 23577-23584.

Hoffa, E.A.; Ward, D.E.; Hao, W.M.; Susott, R.A.; Wakimoto, R.H., 1999, Seasonality of carbon emissions from biomass burning in a Zambia savanna. *J. Geophys. Res.*, 104, 13841-13853.

Kaufman, Y.J.; Hobbs, P.V.; Kirchhoff, W.J.H.; Artaxo, P.; Remer, L.A.; Holben, B.N.; King, M.D.; Ward, D.E.; Prins, E.M.; Longo, K.M.; Mattos, L.F.; Nobre, C.A.; Spinhrne, J.D.; Ji, Q.; Thompson, A.M.; Gleason, J.F.; Christopher, S.A.; Tsay, S.C., 1998, Smoke, clouds, and radiations-Brazil (SCAR-B) experiment. *J. Geophys. Res.*, 103, 31783-31808.

Lin, A.C.; Martins, M.A.; Farhat, S.L., Pope III, C.A.; Conceição, G.M.S., Anastácio, M.V., 1999, Air pollution and respiratory illness of children in São Paulo, Brazil. *Pediatr. Perinat. Epidemiol.*, 13, 475-487.

Lobert, J.M.; Scharffe, D.H.; Hao, W.M.; Crutzen, P.J., 1990, Importance of biomass burning in the atmospheric budgets of nitrogen-containing gases. *Nature*, 346, 552-554.

Lobert, J.M.; Scharffe, D.H.; Hao, W.M.; Kuhlbusch, T.A.; Seuwen, R.; Warneck, P.; Crutzen, P.J., 1991, Experimental evaluation of biomass burning emissions: nitrogen and carbon containing compounds. In: J. S. Levine (editor). *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, pp 289 - 304. MIT Press.

Lobert, J.M.; Keene, W.C.; Logan, J.A.; Yevich, R., 1999, Global chlorine emissions from biomass burning: reactive chlorine emissions inventory. *J. Geophys. Res.*, 104, 8373-8390.

Martins, L.C.; Latorre, M.R.D.O.; Cardoso, M.R.A.; Gonçalves, F.L.T.; Saldiva, P.H.N.; Braga, A.L.F., 2002, Poluição atmosférica e atendimentos por pneumonia e gripe em São Paulo, Brasil. *Revista de Saúde Pública*, 36(1), 88-94.

McElroy, M.B. and McConnell, J.C., 1971, Nitrous oxide: a natural source of stratospheric NO. *J. Atmos. Sci.*, 28, 1095-1098.

McKenzie, L.M.; Hao, W.M.; Richards, G.N.; Ward, D.E., 1994, Quantification of major components emitted from smoldering combustion of wood. *Atmos. Environ.*, 28, 3285-3292.

McKenzie, L.M.; Hao, W.M.; Richards, G.N.; Ward, D.E., 1995, Measurement and modeling of air toxins from smoldering combustion of biomass. *Environ. Sci Technol.*, 29, 2047-2054.

Ramanathan, V.; Cicerone, R.J.; Singh, H.B.; Kiehl, J.T., 1985, Trace gas trends and their potential role in climate change. *J. Geophys. Res.*, 90, 5547-5566.

Reinhardt, T.E. and Ward, D.E., 1995, Factors affecting methyl chloride emissions from forest biomass combustion. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 825-832.

Ritz, B. and Yu, F., 1999, The effect of ambient carbon monoxide on low birth weight among children born in Southern California between 1989 and 1993. *Environ. Health Perspect*, 107, 17-25.

Ritz, B.; Yu, F.; Fruin, S.; Chapa, G.; Shaw, G.M.; Harris, J.A., 2002, Ambient air pollution and risk of birth defects in Southern California. *Amer. J. Epidemiol.*, 155, 17-25.

Ross, P.J., 1991, *Aplicações das Técnicas Taguchi na Engenharia da Qualidade*, McGraw-Hill Ltda., São Paulo.

Seiler, W. and Crutzen, P.J., 1980, Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning. *Climatic Change*, 2, 207-247.

Seinfeld, J.H., 1986, In: *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Soares Neto, T.G., Carvalho, J.A., Jr. , Veras, C.A.G. , Alvarado, E.C. , Gielow, R., Lincoln, E.N. , Christian, T.J. , Yokelson, R.J. , Santos, J.C., 2009, Biomass consumption and CO₂, CO and main hydrocarbon gas emissions in an Amazonian forest clearing fire, *Atmospheric Environment* 43 (2009) 438–446

Susott, R.A.; Ward, D.E.; Babbitt, R.E.; Latham, D.J., 1991, The measurement of trace emissions and combustion characteristics for a mass fire, In: J.S. Levine (editor). *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, pp 245 - 257. MIT Press.

Schwartz, J., 1992, Particulate air pollution and daily mortality: a synthesis. *Public Health Review*, 92(19), 39-60.

T.G. Soares Neto , J.A. Carvalho, Jr. , C.A.G. Veras , E.C. Alvarado , R. Gielow, E.N. Lincoln , T.J. Christian , R.J. Yokelson , J.C. Santos, 2009, Biomass consumption and

CO₂, CO and main hydrocarbon gas emissions in an Amazonian forest clearing fire, *Atmospheric Environment* 43 (2009) 438–446

Wang, W.C.; Yung, Y.L.; Lacis, A.A.; Mo, T.; Hansen, J.E., 1976, Greenhouse effect due to manmade perturbations of trace gases. *Science*, 194, 685-690.

Ward, D.E. and Hardy, C.C., 1991, Smoke emissions from wildland fires. *Environ. Int.*, 17, 117-134.

Ward, D.E. and Hao, W.M., 1992, Air toxic emissions from burning of biomass globally – Preliminary estimates. In *Proceedings of the 85th annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association*, Kansas City, Missouri

Ward, D.E.; Susott, R.A.; Kauffman, J.B.; Babbitt, R.E.; Cummings, D. L.; Dias, B.; Holben, B.N.; Kaufman, Y.J.; Rasmussen, R.A.; Setzer, A.W., 1992, Smoke and fire characteristics for cerrado and deforestation burns in Brazil: BASE-B experiment. *J. Geophys. Res.*, 97, 14601-14619.

Ward, D.E.; Peterson, J.; Hao, W.M., 1993, An inventory of particulate matter and air toxic emissions from prescribed fires in the USA for 1989. In *Proceedings of the 86th annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association*, Denver, Colorado.

Ward, D.E.; Shea R.; Hao, W.M., 1994, Fires in tropical savanna ecosystems – The need for mitigation. In: *Proceedings of the Air & Waste Management Association International Specialty Conference. Global Climate Change – Science, Policy, and Mitigation Strategies*, Phoenix, Arizona.

Ward, D.E.; Hao, W.M.; Susott, R.A.; Babbitt, R.E.; Shea, R.W.; Kauffman, J.B.; Justice, C.O., 1996, Effect of fuel composition on combustion efficiency and emission factors for African savanna ecosystems. *J. Geophys. Res.*, 101, 23569-23576.

Wayne, R.P., 1991, *Chemistry of Atmospheres*. Oxford University Press Inc., New York.

Yokelson, R.J.; Griffith, D.W.T.; Burkholder, J.B.; Ward, D.E., 1995, Accuracy and advantages of synthetic calibration of smoke spectra. In: Optical remote sensing for environmental and process monitoring - Proceedings of the 87th annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association, San Francisco.

Yokelson, R.J.; Griffith, D.W.; Ward, D.E., 1996, Open-path fourier transform infrared studies of large-scale laboratory biomass fires. *J. Geophys. Res.*, 101, 21067-21080.

Yokelson, R.J.; Susott, R.A.; Babbitt, R.E.; Hao, W.M.; Ward, D.E., 1997a, Trace gas emissions from specific biomass fire-types. START Synthesis Workshop on Greenhouse Gas emission, Aerosols and Land Use and Cover Change in Southeast Asia, Taipei.

Yokelson, R.J.; Goode, J.G.; Susott, R.A.; Babbitt, R.E.; Ward, D.E.; Baker, S.P.; Hao, W.M.; Griffith, D.W.T.; 1997b, Smoke chemistry measurements by airborne fourier transform infrared spectroscopy (AFTIR). In: IGAC International Symposium on Atmospheric Chemistry and Future Global Environment, Nagoya, Japan.

Yokelson, R.J.; Ward, D.E.; Reardon, J.; Griffith, D.W., 1997c, Emissions from smoldering combustion of biomass measured by open-path Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Geophys. Res.*, 102, 18865-18887.

Yokelson, R.J.; Goode, J.G.; Ward, D.E.; Susott, R.A.; Babbitt, R.E.; Wade, D.D.; Bertschi, I.; Griffith, D.W.T.; Hao, W.M., 1999, Emissions of formaldehyde, acetic acid, methanol, and other trace gases from biomass fires in North Carolina measured by airborne Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Geophys. Res.*, 104, 30109-30125.