

CONCENTRAÇÕES DAS ESPÉCIES QUÍMICAS LIBERADAS DURANTE A COMBUSTÃO DE BIOMASSA

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

Luiz Henrique Scavacini Leite (EEL - USP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: lhsl@alunos.eel.usp.br

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

COLABORADORES

Dra. Fabiana Ferrari Dias
Edson Anselmo

Julho de 2012

FOLHA DE APROVAÇÃO

RESUMO

O presente trabalho iniciado em agosto de 2011 tem como objetivo quantificar os fatores de emissão das principais espécies químicas liberadas durante a combustão de biomassa em testes de laboratório e de campo aberto, comparando os resultados obtidos. Procurou-se simular as condições de queimadas na floresta e os ensaios em laboratório foram efetuados em um dispositivo experimental de queima de 1 m² montado dentro de um contêiner, com uma balança para o registro da massa e, sob uma coifa acoplada a uma chaminé, para a condução dos gases para o exterior do contêiner. Na chaminé foi instalado um exaustor para exaustão dos gases de combustão e sensores para quantificar a vazão. Uma bomba de diafragma succionou amostras dos gases através de sondas instaladas nesta chaminé, onde existem filtros para retenção de particulados e banhos térmicos para retenção de umidade e alcatrão. As amostras fluíram para os analisadores de gases onde foram determinadas as suas concentrações, ou foram armazenadas em garrafas para futura análise de sua concentração por cromatografia. Posteriormente esses dados foram passados para planilhas para análise e cálculos dos fatores de emissão com algumas correções. Para o experimento em campo, foi utilizada uma área delimitada de 4 ha de floresta, cortada 3 meses antes da queima para a secagem da biomassa. Para a coleta dos produtos da combustão foi utilizada uma torre com sondas, filtros e um *manifold*. A partir deste *manifold*, instalou-se um tubo (para condução dos gases até o sistema de coleta localizado fora da área de queima) e fiação elétrica, ambos com isolamento térmico para não sofrer influência do fogo e da temperatura. O sistema de coleta foi constituído por filtros, válvula de pressão, controlador de vazão e engates rápido para o encaixe das garrafas usadas para armazenamento das amostras. Com as amostras coletadas no experimento, puderam-se determinar as concentrações dos gases da combustão por cromatografia gasosa. Esta técnica analítica consiste em separar as espécies químicas das amostras em uma coluna cromatográfica e detectar as quantidades de cada uma delas. Para dar continuidade a este projeto de Iniciação Científica pretende-se aprimorar o sistema de amostragem visando um maior praticidade e eficiência na obtenção dos resultados, além de realizar uma maior quantidade de experimentos na região, o que nos deixará aptos a estender os resultados para toda a Floresta.

CONCENTRATIONS OF CHEMICAL SPECIES RELEASED DURING BIOMASS COMBUSTION

ABSTRACT

The present work was initiated in August 2011 to quantify emission factors of the main chemical species released during the combustion of biomass in laboratory tests and field experiments, comparing the results obtained. We tried to simulate the conditions of fires in forests and laboratory tests, which were performed in an experimental device for burning of 1 m² assembled inside a container, with a scale for recording the mass and, under a extractor hood connected to a chimney, for gas release outside the container. An exhaust fan was installed in the chimney for exhaustion of combustion gases and sensors were used to measure the flow. A diaphragm bomb suctioned the gas samples through probes installed in this fireplace, where there were filters to retain particles and thermal baths for retaining moisture and tar. The sample flowed to the gas analyzers where their concentrations were determined or were stored in canisters for future analysis of its concentration by chromatography. Then this data was passed to spreadsheets for analysis and calculations of emission factors with some corrections. For the field experiment, we used a defined area of 4 ha of forest, cut three months before biomass burning, for complete drying. A tower with probes was used for the collection of combustion products, along with filters and a manifold. From this manifold, a tube was installed (to flow the gas to the gas collection system located outside the burn area), as well as electrical wiring; both with thermal insulation so as not to be influenced by fire and temperature. The collection system consisted of filters, pressure valve, flow controller and swagelok connectors to hold canisters for storage of samples. Determination of combustion gases concentrations was accomplished by chromatography. This analytical technique separates the chemical species of samples in a chromatographic column and detects each concentration. In order to continue this Scientific Initiation project is necessary to improve the sampling system designed to allow further convenience and efficiency in achieving the results, beside doing a greater number of experiments in the region that will able us to extend the results to the entire forest.

LISTA DE FIGURAS

		PÁG.
1	Desenho ilustrativo do dispositivo experimental.	8
2	Visão geral do equipamento experimental.	9
3	Balança e prato para testes de queima de biomassa, e boca da chaminé.	9
4	Vista Geral dos Analisadores dos Gases CO ₂ , CO, NO _x e UHC.	10
5	Torre de coleta de gases montada na área de queima .	11
6	Sistema de coleta de gases.	12
7	Cromatógrafo Autosystem XL	12
8	Expressão para Cálculo do Fator de Emissão	15
9	Gráfico normalizado obtido pelo analisador específico no experimento do eucalipto.	18
10	Gráfico normalizado obtido pelo analisador específico no experimento nº 3, utilizando biomassa amazônica.	20
11	Gráfico normalizado com dados do experimento nº 8, com biomassa de araucária.	21

LISTA DE TABELAS

		PÁG.
1	Concentração dos Principais Gases na Atmosfera.	1
2	Correlação das concentrações dos padrões com a área obtida na análise.	16
3	Fatores de Emissão medidos pelos analisadores específicos para o experimento de eucalipto.	17
4	Fatores de Emissão medidos pelo cromatógrafo para o experimento de eucalipto.	17
5	Exemplo do cálculo dos fatores de emissão para os analisadores específicos.	19
6	Fatores de emissão médios por tipo de biomassa.	22
7	Fatores de emissão dos principais gases liberados na combustão dos experimentos em campo.	23
8	Eficiência de Combustão Modificada dos experimentos em campo.	23
9	Umidade da biomassa capturada nas diferentes áreas do experimento de Rio Branco.	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.
EC	Eficiência de Combustão.
ECM	Eficiência de Combustão Modificada.
NMHC	Hidrocarbonetos não-metanos

SUMÁRIO

	PÁG.
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Considerações iniciais.....	1
1.2 - Estudos e objetivos.....	4
2 - FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS.....	6
2.1 – Revisão bibliográfica.....	6
3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	8
3.1 - Dispositivo experimental.....	8
3.2 - Analisadores	10
3.3 - Sistema de aquisição.....	11
3.4 - Ensaio em campo.....	11
3.5 - Sistema de coleta de gases.....	11
3.6 - Cromatógrafo.....	12
3.7 - Processo de limpeza das garrafas (canister – 40 psi).....	13
3.5 - Ensaio realizado.....	14
3.6 - Cálculo do fator de emissão.....	14
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	16
4.1 - Cálculo da concentração das espécies químicas por análise cromatográfica.....	16
4.2 - Fatores de emissão das diferentes biomassa.....	18
4.3 - Testes na região da Floresta Amazônica.....	22
4.31 Emissão de Gases.....	22
4.32 Umidade da Biomassa.....	23
5 - CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS.....	25
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	26

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	$5,3 \times 10^{-7}$	$5,2 \times 10^{-6}$	0 a 0,04	$1,7 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-8}$	$1,8 \times 10^{-5}$	1×10^{-10}
Gás	CO ₂	N ₂	O ₂	CO	SO ₂	Ar	N ₂ O
C ^a	$3,35 \times 10^{-4}$	0,781	0,209	4 a 20×10^{-8}	$1,1 \times 10^{-10}$	$9,3 \times 10^{-3}$	3×10^{-7}

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

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 6 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).

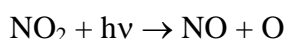
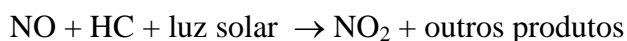
O fogo é amplamente utilizado em escala global para: a) desflorestamento; b) rotação de culturas; c) limpeza de galhos, ervas daninhas, e resíduos acumulados em áreas de pastagens e áreas onde foi efetuada uma colheita; d) regeneração de nutrientes em áreas colhidas e de pastagens; e) controle de combustível 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, 1992a; 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 CO₂ emitido em relação ao carbono total existente na biomassa, sendo a unidade indicando a completa conversão de todo o carbono para CO₂. 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., 1992b; WARD e HAO, 1992a; 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 CO_2 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 - hidróxi - 2 - propanona, aldeído pirúvico, etc. Entre os produtos não condensáveis pode-se destacar CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 , 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.

1.2 Estudos e objetivos

Este trabalho tem como objetivo:

- Desenvolver um sistema nacional para amostragem de gases e uma metodologia de quantificação das concentrações das espécies químicas nas amostras;
- Estudar e quantificar as concentrações e as emissões das principais espécies químicas liberadas durante a combustão de diferentes espécies de biomassa,

principalmente da Floresta Amazônica, relacionando-os com as fases da combustão.

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 CH_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 CH_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 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, 1599; 111,3; 9,2; 5,57 e 4,84 gramas por kg de biomassa seca queimada. Um hectare de floresta queimada liberou 117000 kg de CO₂, 8100 kg de CO, 675 kg de CH₄, 407 kg de NMHC e 354 kg de particulados.

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 Ensaio em laboratório

Os ensaios foram efetuados em um dispositivo experimental de queima de 1 m^2 montado dentro de um contêiner. 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 contêiner como é mostrado nas figuras 1, 2 e 3.

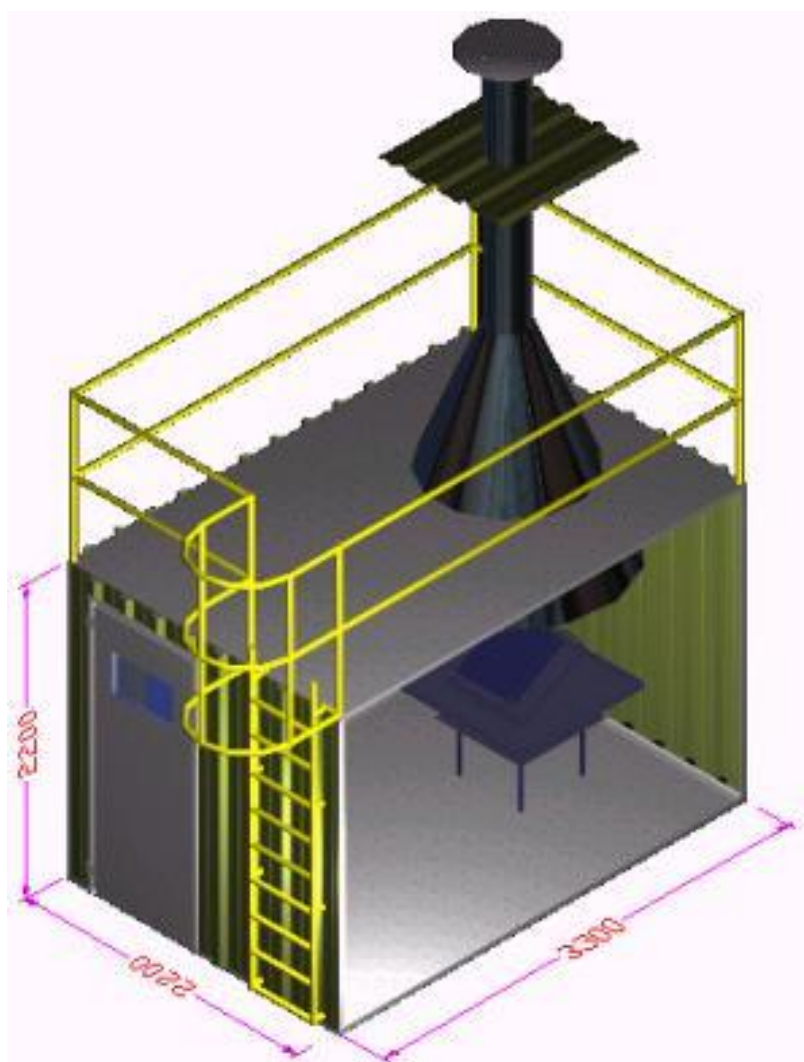


Figura 1 - Desenho ilustrativo do dispositivo experimental.



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 no interior da chaminé e os conduz por uma tubulação onde existem filtros para retenção de particulados e banhos térmicos para retenção de umidade e alcatrão. Após a filtragem dos gases para a retenção de particulados, foi adaptado também 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 por cromatografia.

3.2 Analisadores de gás

Após este tratamento, as amostras fluem para os analisadores de gases onde são determinadas as concentrações dos gases CO_2 , CO , NO_x e hidrocarbonetos não queimados (UHC). 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 continuamente durante todo o ensaio. O software usado para esta aquisição é o LabView.

3.4 Ensaio em campo

Os testes em campo são realizados em áreas delimitada de 4 ha de floresta, cortada 3 meses antes da realização da queima para a secagem da biomassa. Para a coleta dos produtos da combustão é utilizada uma torre de 17 metros, na qual é instalado um conjunto de sondas, filtros, para a retenção dos particulados, e um *manifold* com 4 eletroválvulas (figura 5). A partir deste *manifold* instala-se um tubo de 100 m (para condução dos gases até o sistema de coleta localizado dentro da floresta) e fiação elétrica, ambos com isolamento térmico. Todo este sistema foi enterrado para não sofrer influência do fogo e da temperatura.



Figura 5 - Torre de coleta de gases montada na área de queima.

3.5 Sistema de coleta de gases

O sistema de coleta, alimentado por um gerador, é constituído por dois filtros, uma válvula de pressão (*back pressure*), um controlador de vazão e dois engates rápidos para o encaixe das garrafas (canisters), que são mantidas inicialmente limpas e sob vácuo,

usadas para armazenamento das amostras nas diferentes fases de combustão. Esse sistema permite uma amostragem constante de cada fase, a uma determinada vazão (400 mL/min) e pressão (1,5 atm), reguladas simultaneamente pelo controlador de vazão e pela válvula de pressão. Com as amostras coletadas no experimento, puderam-se determinar as concentrações dos gases da combustão por cromatografia gasosa.



Figura 6 - Sistema de coleta de gases.

3.6 Cromatógrafo



Figura 5: Cromatógrafo Autosistem XL

A técnica de cromatografia gasosa consiste em separar as espécies químicas da amostra a ser analisada em uma coluna cromatográfica empacotada (Haye Sep; 12 ft) e detectar as quantidades de cada uma delas. Para a injeção das amostras no cromatógrafo, foi montado um sistema adaptado no mesmo, contendo um engate rápido, para o encaixe da garrafa com os gases armazenados da combustão, uma válvula de agulha, para controlar a vazão de entrada da amostra no loop da válvula de injeção lateral do cromatógrafo.

Antes de iniciar a análise, é preciso aquecer a coluna num determinado tempo e temperatura para ativá-la bem, para que as impurezas adsorvidas na coluna não interfiram na separação dos produtos que serão analisados pelo cromatógrafo. Após a separação das espécies na coluna, as mesmas são queimadas e detectadas quantitativamente em um detector do tipo de Ionização de Chama (FID). O detector FID é extremamente sensível, medindo concentrações dos gases em níveis tão baixos (em nível de ppb), além de oferecer leituras com boa repetibilidade e precisão. Como o CO₂ e o CO são produtos de combustão, ou seja, não podem ser queimados, o Cromatógrafo (Modelo Auto System da PerkinElmer) possui um metanizador (instalado antes do detector) que transforma esses gases em CH₄ para posterior queima e quantificação.

A análise de gases por cromatografia consiste em identificar as espécies químicas e determinar suas concentrações através de cálculos. Para efetuar tais cálculos é preciso obter a curva de calibração de cada espécie que será analisada. Para isso, são efetuadas análises de três padrões de concentrações conhecidas, certificados pela *Air Liquide*. Com as áreas de cada espécie obtidas nas análises dos padrões e as concentrações conhecidas de cada uma delas, podemos montar curvas de área em função da concentração que chamamos de curvas de calibração. Com as áreas obtidas das amostras e essas curvas, pode-se determinar as concentrações de gases nas amostras analisadas.

3.7 Processo de limpeza das garrafas (canister – 40 psi):

Há dois métodos de limpeza, um é o método à frio e o outro à quente. O método de limpeza à frio consiste em pressurizar a garrafa com nitrogênio comercial à 20 psi e

liberar a mistura gasosa (N₂ + gases da combustão) tomando o cuidado de liberar em uma estufa com exaustor. O método a quente é parecido com o primeiro, apenas aquece-se a garrafa antes de liberar, ou seja, pressuriza-se a garrafa também à 20 psi, coloca-se a garrafa em uma jaqueta térmica à 75 °C por 10 minutos e libera-se a mistura. Repetindo os métodos conforme julgar necessário. Para a limpeza de nossas garrafas, aplica-se o método a frio com duas repetições, o método a quente com três repetições e usa-se uma bomba para fazer vácuo nas garrafas.

3.8 Ensaios realizados

Foi feita uma expedição para Rio Branco, no Acre, onde foi realizada uma simulação de queima de biomassa em campo aberto, para comparar com dados obtidos em experimentos anteriores. (SOARES NETO et al., 2009). Após os testes, os dados foram passados para planilhas para análise e cálculo dos fatores de emissão desses gases.

Em laboratório, foram realizados alguns experimentos de queima com amostras de eucalipto, e, num segundo momento, foram feitos outros experimentos com biomassa amazônica e araucária com uma professora da UNESP de Itapeva, onde também foram quantificados os particulados. Após os testes, os dados obtidos no LabView e de análises por cromatografia gasosa foram utilizados para o cálculo dos fatores de emissão dos gases: CO, CO₂, CH₄, NO_x, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₄ e C₃H₈.

3.9 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:

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

Figura 8 - 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 $V_{\text{total - chaminé}}$ e indica o volume normalizado para temperatura de 0 °C e pressão de 1 atm que fluiu durante o experimento. O computador de vazão Digiflux 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 $V_{\text{total - chaminé}}$ 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 °C)) 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.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cálculo da concentração das espécies químicas por análise cromatográfica

Para determinar a concentração das espécies químicas é preciso obter uma curva de calibração de cada espécie que irá analisar. Para isso, faz-se análises de padrões com gases de concentrações conhecidas. A partir desses dados, pode-se montar a curva de calibração de todas as espécies envolvidas. Com o decorrer dos experimentos foi possível notar-se que as curvas de calibração são retas que passam pela origem, e que apenas é necessária a obtenção de um ponto desta curva de calibração. Portanto, utiliza-se uma simples regra de três para obtenção da concentração na amostra, como mostrado na Tabela 2 para o CO₂ como exemplo.

Tabela 2 – Exemplo de cálculo da concentração por meio das áreas fornecidas pelo cromatógrafo.

CO ₂	Concentração (ppm)	Área
Padrão n° 3	3000	3658995
Amostra (Rio Branco)	505,58	616649,5

4.2 Fatores de emissão das diferentes biomassas

Foram realizados dez experimentos com amostras aproximadas de 1,5 kg, constituídas de uma mistura de 10% de liteira e 90% de galhos com cerca de 1,5 cm de diâmetro. Inicialmente foi feito apenas um experimento utilizando eucalipto, mas com troca de *canisters* (garrafas) em cada fase de combustão: chama, intermediária e incandescência. Já num segundo momento, queimando araucária e amostras de biomassa trazidas da Amazônia, utilizou-se apenas uma garrafa por amostra. Além dos analisadores específicos estarem em funcionamento, obtendo as variáveis instantaneamente em todos os testes citados.

Em todos os experimentos foi observado um aumento da emissão do CO₂ durante a fase de chama (inicial), quando a combustão é completa, e, no início da fase de incandescência há um predomínio da emissão de CO, quando a combustão é incompleta.

- Eucalipto

Os Fatores de Emissão obtidos no experimento obviamente variaram de acordo com o instrumento de obtenção dos dados. Para o Cromatógrafo foi obtido, por exemplo, 1476 g/kg para o CO₂, já para o Analisador Específico, 1437 g/kg. Esta diferença encontrada pode ser atribuída dentro dos padrões consideráveis de aproximação.

Tabela 3 - FE das diferentes espécies obtidos pelos analisadores específicos.

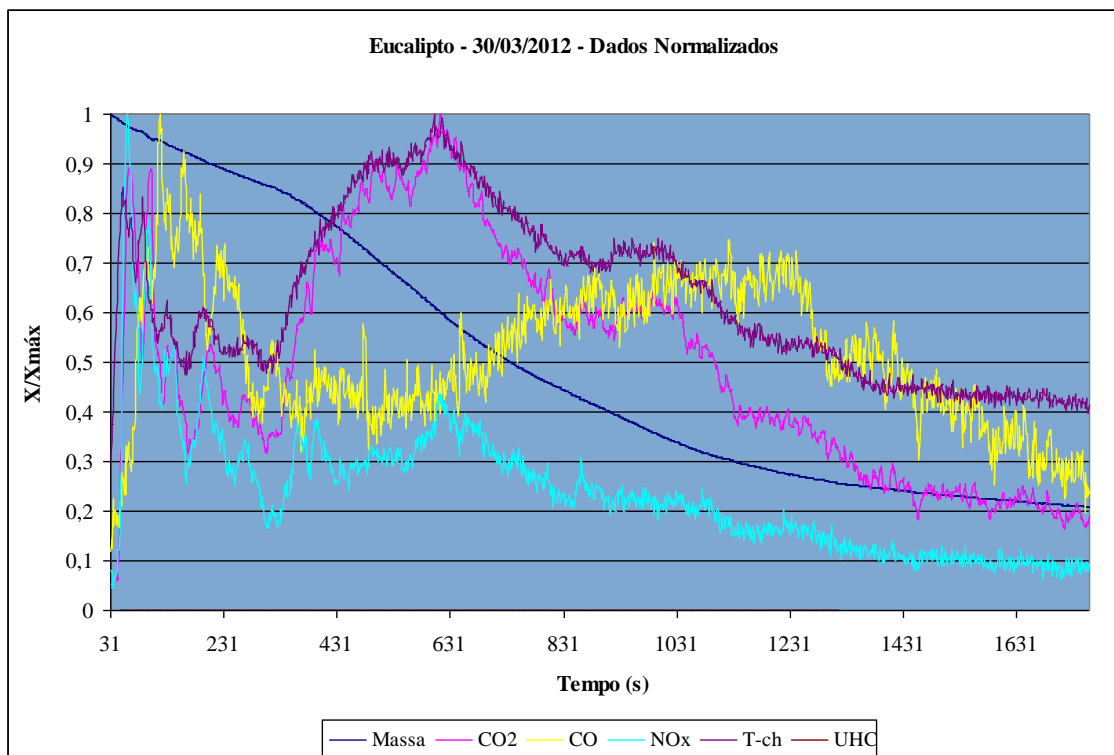
CO ₂	CO	NO _x
1437,12	70,45	1,06

Tabela 4 - FE das diferentes espécies obtidos pelo cromatógrafo.

CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄ +C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
1476,82	52,75	3,04	0,40	0,20	0,20	0,12

Observa-se que o cromatógrafo tem uma maior sensibilidade e abrangência na análise das espécies, mas também se nota que ele não é capaz de separar eteno de etino.

Figura 9 - Dados obtidos pelos analisadores específicos ao decorrer do experimento, que durou quase 30 minutos.



- Amazônica

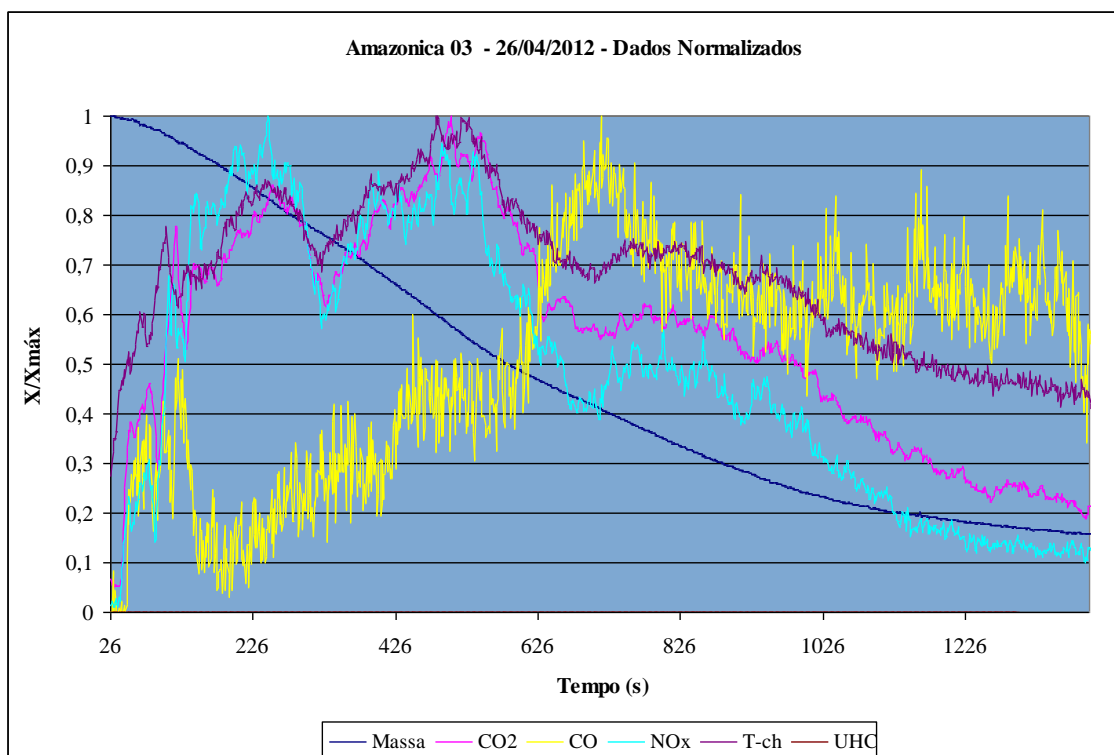
Realizaram-se cinco experimentos com massas iniciais com cerca de 1600g. Todos os dados obtidos foram lançados em planilhas para efetuação dos cálculos, tanto para os analisadores quanto para o cromatógrafo. Esses cálculos incluem: subtração do valor do background da concentração média; cálculo da emissão real a 0°C e 1 atm; correções no fator de emissão como subtração da água no ar e do gás carbônico lançado pelo maçarico usado para acender a biomassa; entre outros. A Tabela 5 traz um exemplo (Experimento n° 3) da planilha usada nos cálculos dos dados dos analisadores.

Tabela 5 – Exemplo do cálculo do Fator de Emissão utilizando as concentrações medidas nos analisadores específicos.

Dados das emissões	CO ₂	CO	NO _x
Emissão máxima (ppmv)	6667,09	311,02	16,14
Concentração média (ppmv)	3855,27	141,36	8,21
Background (ppmv)	380,00	0,30	0,88
Concentração real (ppmv)	3475,27	141,06	7,33
Massa Molar g/mol	44,00	28,00	46,00
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m ³)	6822,46	176,22	15,05
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg)	1925289,03	49728,86	4246,16
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g)	1925,29	49,73	4,25
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg)	1586,72	40,98	3,50
Água no ar (mg/m ³)	14525,4	14525,4	14525,4
Água nos compostos (mg/m ³)	2,34	2,34	2,34
Concentração real (ppmv) de água no ar	18074,06	18074,06	18074,06
Concentração real corrigida (ppmv) Cor.	3413,577224	138,55	7,20
Emissão Real 0°C e 1 atm (mg/m ³) Cor.	6701,34	173,09	14,78
Massa Emitida 0°C e 1 atm- Digiflux (mg) Cor.	1891109,01	48846,01	4170,78
Massa Emitida 0°C e 1 atm - Digiflux (g) Cor.	1891,11	48,85	4,17
Fator de Emissão 0°C e 1 atm - Digiflux (g/kg) Cor.	1558,55	40,26	3,44
Fator de Emissão 0°C e 1 atm (g/kg) - Corrigido (maçarico)	1526,28		

Neste mesmo experimento, por exemplo, obtiveram-se Fatores de Emissão muito parecidos para os dois meios de análise, para o cromatógrafo registrou-se 1547,66 g/kg de CO₂ e 44,47 g/kg de CO. Já para uma melhor visualização dos cinco experimentos, foram calculadas as médias dos Fatores de Emissão obtidos: 1596 ± 46 g/kg de CO₂, 50 ± 5,8 g/kg de CO, 2,24 ± 0,59 g/kg de CH₄, 0,56 ± 0,16 g/kg de C₂H₂ e C₂H₄, 0,21 ± 0,07 g/kg de C₂H₆, 0,18 ± 0,05 g/kg de C₃H₆, 0,13 ± 0,06 g/kg de C₃H₄, 0,20 ± 0,09 g/kg de C₃H₈.

Figura 10 - Dados do experimento (n° 3) exemplificado acima:



Observa-se que, em comparação com o experimento de eucalipto, a biomassa amazônica apresentou muita variação na concentração de CO, além de um pico de emissão do mesmo gás somente após a diminuição de segundo pico do CO₂, o que caracteriza melhor a fase de incandescência (*smoldering*).

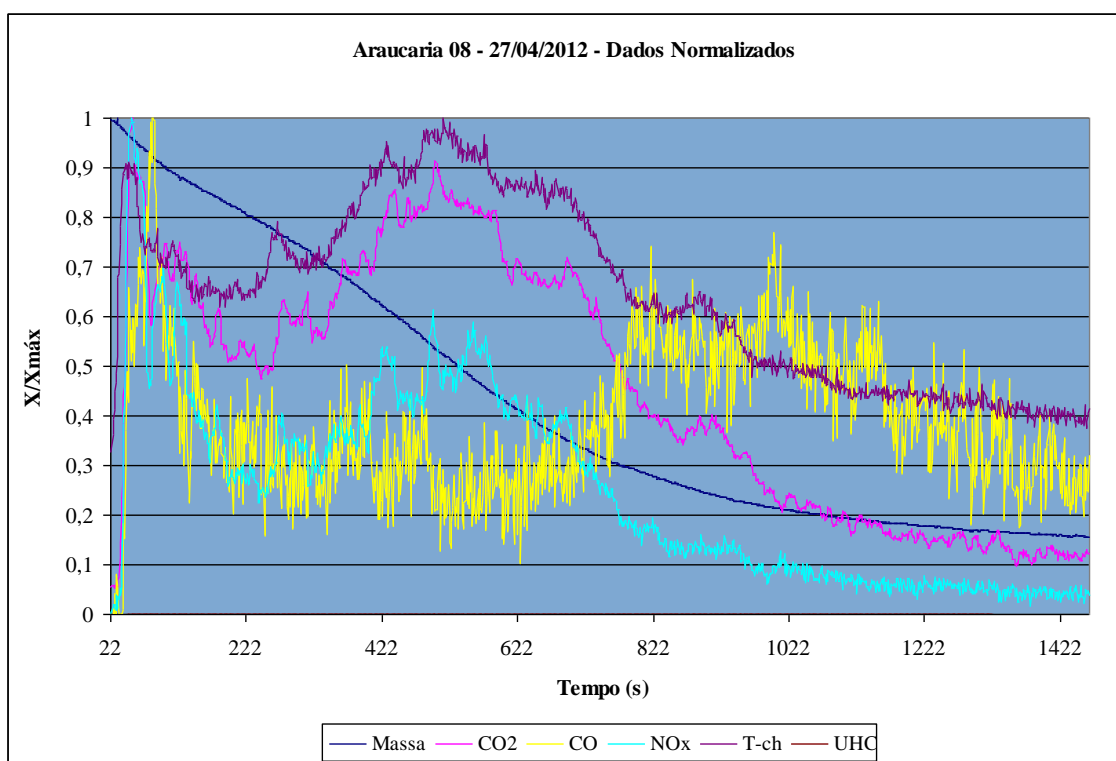
- Araucária

Para este tipo de biomassa quatro amostras foram pesadas e colocadas à combustão, os números obtidos pelo cromatógrafo no experimento 6 teve que ser descartado por um erro; no início da chama notou-se que a garrafa não estava com vácuo o suficiente. Além disso, o experimento 7, que se pesou a menor massa inicial (1323g), apresentou um FE mais alto que os outros para o CO₂ (1850,51 g/kg), mas foi dentro dos parâmetros normais. As médias de Fatores de Emissão obtidos foram: 1676 ± 103 g/kg de CO₂, $31,9 \pm 4,3$ g/kg de CO, $1,29 \pm 0,38$ g/kg de CH₄, $0,41 \pm$

0,11 g/kg de C_2H_2 e C_2H_4 , $0,04 \pm 0,03$ g/kg de C_2H_6 , $0,10 \pm 0,03$ g/kg de C_3H_6 , $0,08 \pm 0,01$ g/kg de C_3H_4 , $0,07 \pm 0,01$ g/kg de C_3H_8 .

O Gráfico 11 mostra um exemplo das concentrações dos gases emitidos pela araucária em combustão, assim como a amazônica, observa-se alta variação de emissão do CO e uma fase de incandescência característica, quando a concentração de CO ultrapassa a de CO_2 , após os 13 minutos da ignição.

Gráfico 11 – Dados do experimento 8 com biomassa de araucária.



Concluindo os dez testes, pode-se comparar o comportamento das diferentes amostras em combustão. O eucalipto e a biomassa amazônica apresentaram números mais parecidos, mas o primeiro se destacou pela emissão razoavelmente mais alta de CO e CH_4 do que a segunda, fazendo com que o fator de emissão diminuísse um pouco para o CO_2 . Já a araucária apresentou um comportamento distinto dos dois primeiros, com mais baixa emissão de hidrocarbonetos e também de CO, o que conferiu altos índices na emissão de CO_2 . Tudo isto pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6 – Fatores de emissão médios por tipo de biomassa.

	CO ₂	CO	NO _x	CH ₄	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₈
Eucalipto	1457	61,5	1,06	3,04	0,40	0,20	0,20	-	0,12
Amazônica	1596	50	3,54	2,24	0,56	0,21	0,18	0,13	0,20
Araucária	1676	31,9	1,93	1,29	0,41	0,04	0,10	0,08	0,07

Embora cada tipo de vegetação tenha características muito diferentes e se desenvolverem em climas e solos diferentes, em geral apresentaram números próximos referentes aos à emissão de gases de efeito estufa, mas principalmente mostraram um equilíbrio na emissão de carbono, hora emitindo mais hidrocarbonetos, hora mais CO₂.

4.2 Testes na Região da Floresta Amazônica

4.31 Emissão de Gases

Os fatores de emissão medidos em Rio Branco foram comparados com os obtidos nos experimentos anteriores, em Alta Floresta e Cruzeiro do Sul. Além da localização, o experimento de Rio Branco se diferiu por apresentar uma torre de 5 metros a mais de altura, a fim de uma melhor proteção de outros equipamentos, o que pode ter levado a uma diminuição da concentração dos hidrocarbonetos não metanos (NMHC) por serem partículas mais pesadas. Os resultados de fatores de emissão obtidos na fase de chama (C) e na fase da incandescência (I) da combustão são apresentados na tabela 5.

Pode-se observar que as duas fases de queima são bastante distintas. A fase de chama se caracteriza por uma maior emissão do CO₂ e dos particulados, pois a combustão é mais completa nessa fase e ao iniciar a combustão sobe muito material particulado depositado no solo com a fumaça. O CO, CH₄ e os não metanos (C₂ e C₃) são gases característicos da fase de combustão incompleta, ocorrendo uma maior emissão desses gases na fase de

incandescência. Os resultados obtidos no teste estão de acordo com aqueles obtidos por Lobert et al. (1991).

Tabela 7 - Fatores de emissão dos principais gases liberados na combustão.

Experimento	Fase	Fatores de Emissão (g/kg)			
		FE CO ₂	FE CO	FE CH ₄	FE NMHC
Rio Branco	C	1667	98,1	2,9	1,39
Rio Branco	I	1596	142,3	7,7	1,71
Cruz. do Sul	C	1702	62,4	2,7	1,60
Cruz. do Sul	I	1533	161,7	11,0	4,08
Alta Floresta	C	1690	62,7	3,4	2,56
Alta Floresta	I	1540	140,6	13,1	7,49

Segundo Ward and Hardy (1991), a eficiência de combustão modificada (ECM) é definida como a razão do carbono emitido como CO₂ e o carbono emitido como CO₂ + CO. Na tabela 6 estão os valores de EC e ECM obtidos no teste em Cruzeiro do Sul. Dados da literatura reportam que valores de EC > 0,9 caracterizam a fase de chama, enquanto valores de 0,75 até 0,85 caracterizam a fase de incandescência (BABBITT et al., 1996).

Tabela 8 - Eficiência de Combustão Modificada.

Experimento	Fase	ECM
Rio Branco	C	0,915
Rio Branco	I	0,877
Cruz. Do Sul	C	0,946
Cruz. Do Sul	I	0,858
Alta Floresta	C	0,945
Alta Floresta	I	0,874

4.32 Umidade da Biomassa

Foi realizado também um estudo da umidade da biomassa captada na área de 4 hectares do Rio Branco – AC. A coleta e a pesagem foram realizadas antes e depois da queimada, da seguinte forma: foram traçadas 3 retas a partir de um ponto central, diferentes em 120° cada, e nomeadas de A, B e C. Ao longo destas linhas imaginárias foram medidas 4 áreas de 4m² a uma distância previamente determinada uma das outras,

obtendo assim áreas denominadas de A1, A2, A3, A4, B1, e assim sucessivamente. A biomassa das áreas foi pesada no momento, bem como as amostras coletadas. Retirando partes da vegetação destas áreas, obtivemos resultados que traduzissem o campo da forma mais real possível.

Ao serem levadas para o laboratório, realizamos a secagem a 85°C durante três dias, extrapolando o resultado da umidade das amostras para o campo conseguimos dados suficientes para registrar a umidade da biomassa local, ou seja, cerca de 34% em base fresca.

Tabela 9 - Umidade da biomassa (em base fresca) capturada nas diferentes áreas do experimento de Rio Branco.

Área	% de umid. Galhos	% de umid. Folhas
A1	46,1	49,4
A2	21,9	34,4
A3	37,2	34,6
A4	17,8	33,7
B1	34,9	52,8
B2	21,2	32,4
B3	52,1	29
B4	46,9	21,2
C1	20	16,8
C2	46,5	20
C3	36,6	15,6
C4	29,7	18,9

5 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Para os testes em laboratório, foram obtidos bons resultados que concordaram com os resultados previstos na literatura, bem como com os obtidos em experimentos de campo aberto. Além desta ótima concordância dos resultados, 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.

As diferentes biomassas testadas nessa etapa demonstraram características próprias, a araucária apresentou maiores emissões de CO₂ e pouca emissão de hidrocarbonetos, enquanto o eucalipto se assemelhou mais com a biomassa amazônica, mesmo emitindo menos CO₂.

Com as análises cromatográficas, é possível obter resultados precisos, como concentrações em ppb para hidrocarbonetos (CH₄, C₂ e C₃). Já os analisadores e o LabView não possuem esse tipo de precisão.

Para o teste em Rio Branco, no Acre, obtiveram-se números concordantes com os experimentos anteriores, em Alta Floresta e Cruzeiro do Sul. Os fatores de emissão e a eficiência de combustão modificada (ECM) foram bem parecidos apesar de se tratarem de locais diferentes. O sistema de amostragem desenvolvido mostrou-se bastante eficaz e obteve resultados semelhantes com os obtidos por um sistema automatizado utilizado no teste em Alta Floresta.

No futuro, pretende-se continuar aprimorando o sistema de amostragem visando uma maior praticidade e eficiência na obtenção dos resultados, visto que aumentar a altura da torre de amostragem dos gases leva a uma diluição considerável dos mesmos. Uma maior quantidade de experimentos na região nos deixará aptos a gerar uma base de dados sobre as emissões de gases na combustão, permitindo estender para toda a Floresta.

6 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.

BABBITT, R.E., WARD, D.E., SUSOT, R.A., ARTAXO, P., KAUFFMAN, J.B., 1996. "A comparison of concurrent airborne and ground-based emissions generated from biomass burning in the Amazon basin". In: *SCAR-B: Smoke/Sulfate, Clouds and Radiation-Brazil: Proceedings*. Transtec, São José dos Campos, SP, pp. 23–26.

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.

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.; OLBUR, 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.; SPINHIRNE, 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.; KUHNBUSCH, 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.

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.

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.; 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

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., HARDY, C.C., 1991. “Smoke emissions from wildland fires”. *Environment International* 17, 117–134.

WARD, D.E. and HAO, W.M., 1992a, 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., 1992b, 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.T.; 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.