

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

Caroliny Regina da Silva Gonzaga

**DESAFIOS E ALTERNATIVAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE CO<sub>2</sub> ATMOSFÉRICO  
POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR POR IONIZAÇÃO DE  
DESCARGA DE BARREIRA DIELÉTRICA**

Belo Horizonte

2022

**Caroliny Regina da Silva Gonzaga**

**DESAFIOS E ALTERNATIVAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE CO<sub>2</sub> ATMOSFÉRICO  
POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR POR IONIZAÇÃO DE  
DESCARGA DE BARREIRA DIELÉTRICA**

**Trabalho de conclusão de curso apresentado  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Bacharel em Química Tecnológica.  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Patrícia Sueli de Rezende  
Co-orientador: Prof. Patterson Patrício de  
Souza**

**CEFET-MG**

**Belo Horizonte  
2022**

**Caroliny Regina da Silva Gonzaga**

**DESAFIOS E ALTERNATIVAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE CO<sub>2</sub> ATMOSFÉRICO  
POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR POR IONIZAÇÃO DE  
DESCARGA DE BARREIRA DIELÉTRICA**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado  
em Química Tecnológica  
CEFET-MG**

**Belo Horizonte, 5 de dezembro de 2022**

**Prof<sup>ª</sup>. Patrícia Sueli de Rezende  
(Orientadora – CEFET-MG)**

**Prof. Patterson Patrício de Souza  
(Coorientador – CEFET-MG)**

**MsC. Jhonatan Bispo de Oliveira  
(Colaborador)**

**Prof. Emerson Fernandes Pedroso  
(Avaliador – CEFET-MG)**

**Prof<sup>ª</sup>. Janice Cardoso Pereira Rocha  
(Avaliadora – CEFET-MG)**

*“Na vida, não existe nada a temer,  
mas a entender.”*

**Marie Curie**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, Meu companheiro, que nunca me deixou sozinha. Minha fé me manteve firme, calma e resiliente. Creio que tudo que consegui, foi graças a Ti.

Agradeço à minha família, que mesmo distante se fez presente. Tudo que sou devo a vocês. Obrigada por sempre acreditarem no meu potencial, até mesmo quando eu duvidei.

Agradeço à Prof<sup>ª</sup>. Patrícia Sueli de Rezende e ao Prof. Patterson Patrício de Souza por me oferecerem essa oportunidade de aprendizado. Sempre me senti muito acarinhada e confortável em trabalhar com os senhores. Foi um enorme prazer.

Agradeço também, aos meus colegas INTECHLAB, meus parceiros de projeto Isis e Henrique, e os ajudantes do coração Silveira e Venilton. Em especial você Bispo, um anjo que Deus colocou no meu caminho. Sem você com certeza esse trabalho não teria o sucesso que teve. Obrigada pela paciência, ensinamentos e palavras de apoio quando eu mais precisei.

Agradeço aos meus amigos do CEFET-MG que de alguma forma contribuíram para esse estudo. Erci, Alexia, Maria, vocês são realmente muito especiais.

Por fim, agradeço a minha família que BH me deu, minhas meninas da república. Os dias foram bem mais leves com vocês ao meu lado. Di, a você todo meu amor e carinho.

Chego ao fim desse ciclo com imensa gratidão.

## RESUMO

A urbanização, o crescimento populacional, o desenvolvimento econômico e as novas tecnologias trouxeram como consequência para a sociedade atual um progressivo aumento nas taxas de emissões de poluentes atmosféricos. Os gases de efeito estufa (GEE), como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), o metano ( $\text{CH}_4$ ), o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), o ozônio ( $\text{O}_3$ ), o hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ), os clorofluorcarbonos (CFCs), os hidrofluorcarbonos (HFCs) e os perfluorcarbonos (PFCs) em concentrações superiores às naturais, estão associadas a um aumento da temperatura terrestre, o que pode gerar, por consequência, inúmeros desequilíbrios ambientais. O  $\text{CO}_2$ , um dos principais GEE, tem como principais fontes de emissão as ações antrópicas, como os processos de queima de combustíveis fósseis, desmatamento de florestas e atividades industriais. Em decorrência do aumento alarmante da concentração atmosférica de  $\text{CO}_2$  e a defasagem de técnicas de quantificação do poluente, realizou-se um estudo para desenvolvimento e melhorias de um método analítico com aplicação da cromatografia gasosa com detector por ionização de descarga de barreira dielétrica. Para tal, utilizou-se o dispositivo IT-FEx, sendo este um *liner* revestido com o polímero PDMS a fim de capturar do analito por meio do processo de adsorção e posteriormente injetar da amostra no GC-BID. Utilizou-se um sistema de mistura de gases que simula uma emissão de  $\text{CO}_2$ , fez-se a amostragem expondo o *liner* ao fluxo gasoso por diferentes tempos. Utilizou-se três modos de injeção no cromatógrafo, automática, manual e injetor próprio de gases. Após alterações no método padrão, o estudo obteve êxito, indicando a sensibilidade e precisão da técnica analítica empregada para identificação e futura quantificação do  $\text{CO}_2$ . Identificou-se que o processo de injeção da amostra no equipamento é afetado pela atmosfera terrestre, elevando o branco analítico. Obteve-se resultados promissores que demonstram uma tendência do dispositivo IT-FEx somado ao método analítico em detectar variações lineares de sinais devido às concentrações do analito.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 Poluição atmosférica	13
2.1.1 Contexto histórico das mudanças climáticas no mundo	14
2.1.2 Legislação no âmbito de poluentes atmosféricos	16
2.2 Dióxido de carbono	19
2.2.1 Fontes de emissão	20
2.2.2 Métodos atuais de monitoramento de CO <sub>2</sub>	24
2.3 Cromatografia gasosa: princípios e conceitos	25
2.3.1 Fase móvel	27
2.3.2 Injetor	27
2.3.3 Coluna	28
2.3.4 Forno	29
2.3.5 Detectores	30
2.3.6 Utilização do GC-BID para quantificação de CO <sub>2</sub>	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 <i>Liner</i> funcionalizado com PDMS	35
3.2 Métodos de injeção utilizando GC-BID	36
3.3 Amostragem utilizando <i>vial</i> e CO <sub>2</sub> P.A.	38
3.4 Amostragem estática utilizando CO <sub>2</sub> P.A.	38
3.5 Amostragem utilizando CO <sub>2</sub> produzido <i>in-loco</i>	40
3.6 Bloco aquecedor para injeção de gases	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5 CONCLUSÃO	53
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	54
REFERÊNCIAS	55

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mortes atribuídas à poluição do ar em 2016.....	13
Figura 2 - Emissões de dióxido de carbono no mundo .....	21
Figura 3 - Emissões antrópicas por setores .....	21
Figura 4 - Consumo de energia no setor de transportes .....	22
Figura 5 - Dados de desmatamento na Amazônia por km <sup>2</sup> .....	23
Figura 6 - Crescimento das emissões de CO <sub>2</sub> no Brasil .....	24
Figura 7 - Diagrama de blocos com os principais componentes do cromatógrafo gasoso.....	26
Figura 8 - Sistema de injeção de amostra em cromatógrafo .....	27
Figura 9 - Corte seccional de um detector de descarga de barreira dielétrica (BID) .....	32
Figura 10 - Publicações de analitos mais estudados por GC-BID de 2012 a 2021 .....	34
Figura 11 - Representação esquemática do procedimento de impregnação do liner.....	36
Figura 12 - Spincoating (a) e do dispositivo liner revestido (b).....	36
Figura 13 – Injetor do cromatógrafo gasoso (a) e liner sendo inserido (b).....	37
Figura 14 - Sistema com fluxômetros conectados.....	38
Figura 15 - Sistema fechado por sargentos e com <i>liner</i> acoplado – À esquerda temos uma vista frontal e à direita uma vista lateral com destaque para o encaixe do <i>liner</i> circulado.....	39
Figura 16 - Reator para obtenção de CO <sub>2</sub> .....	40
Figura 17 - Armazenamento para transporte do <i>liner</i> entre amostragem e análise .....	41
Figura 18 – Bloco de alumínio com camada protetora de material isolante .....	41
Figura 19 – Desenho técnico do bloco utilizado. À esquerda a vista superior e à direita a vista frontal (Escala 1:1, cotado em milímetros).....	42
Figura 20 – Configuração do bloco aquecido acoplado ao injetor de gases com o liner em seu interior. ....	42
Figura 21 – Cromatograma inicial ar/CO <sub>2</sub> com baixa resolução utilizando o método inicial, modo de injeção automática e coluna HP-PLOT .....	43
Figura 22 – Cromatograma após troca de coluna, método inicial e modo de injeção automática .....	44
Figura 23 – Cromatograma com o método no modo splitless, modo de injeção automática e coluna RT-Q-BOND.....	45
Figura 24 – Primeira injeção manual da amostra utilizando <i>liners</i> L1, L2 e L3 e coluna RT-Q-BOND .....	46
Figura 25 – Cromatograma com modo de injeção manual utilizando liners L1, L2 e L3, split 10:1 e coluna RT-Q-BOND .....	46
Figura 26 – Cromatograma com modo de injeção manual aplicando o método cromatográfico final utilizando liners L1, L2 e L3, temperatura do injetor mais elevada e coluna RT-Q-BOND .....	47
Figura 27 – Alteração nos tempos de retenção com enfoque nos picos relacionados ao CO <sub>2</sub> utilizando o liner L4, método final, modo de injeção manual e coluna RT-Q-BOND .....	48
Figura 28 - Cromatogramas com erros do ambiente que se repetem .....	50
Figura 29 – Gráfico de linearidade.....	51
Figura 30 – Cromatograma de efeito memória .....	52



## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 - Poluentes monitorados, fontes e efeitos, conforme Resolução 491/2018.....	17
Quadro 2 - Classificação das emissões de GEE.....	19
Quadro 3 - Detectores mais utilizados em cromatografia gasosa e peculiaridades.....	31

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Método final modificado.....	47
Tabela 2 - Áreas dos picos relacionadas ao erro atmosférico identificado em oito cromatogramas.....	50
Tabela 3 - Áreas dos picos de CO <sub>2</sub> obtidas no teste de linearidade .....	51

## LISTA DE ABREVIACÕES

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

BID - Detector de ionização de descarga de barreira dielétrica

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

COPAM - Conselho Estadual de Política Ambiental

DPOC - Doença Pulmonar Obstrutiva Crônica

ECD - Detector de captura de elétrons

FGV - Fundação Getúlio Vargas

FID - Detector de ionização em chama

FTIR - Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier

GC/BID - Cromatografia gasosa com detector por ionização de descarga de barreira dielétrica

GEE - Gases de Efeito Estufa

GHG - *Greenhouse Gas*

IARC - Agência Internacional de Investigação em Câncer

INTECHLAB - Laboratório de Tecnologias Integradas

IPCC - Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática

IV - Infravermelho

MS - Espectrômetro de massas

OMM - Organização Meteorológica Mundial

OMS - Organização Mundial da Saúde

PLOT - Parede interna recoberta com uma camada adsorvente o que proporciona uma porosidade

PNMC - Planos Setoriais de Mitigação das Mudanças Climáticas

PNUMA - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

PRONAR - Programa Nacional de Qualidade do Ar,

PTS - Partículas totais em suspensão

SCOT - Parede interna recoberta com uma camada adsorvente recoberta com a fase estacionária líquida

SINARE - Sistema Nacional de Redução de Emissões de Gases do Efeito Estufa

TCD - Detector de condutividade térmica

WCOT – Parede interna recoberta com um filme

WRI - *World Resources Institute*

## 1 INTRODUÇÃO

Movimentos da atualidade mudaram o planeta nas mais diversas vertentes. Como exemplo, pode-se citar o avanço da urbanização, o crescimento populacional e econômico, o desenvolvimento de novas tecnologias, e a sucessiva necessidade de transporte de pessoas e cargas no menor tempo e de maneira mais prática. Como consequência dessas mudanças houve um progressivo aumento na taxa de emissões de poluentes atmosféricos (FERREIRA, 2008).

Alguns desses gases emitidos são considerados como gases de efeito estufa (GEE), ou seja, compostos gasosos presentes naturalmente na atmosfera terrestre capazes de absorver uma porção da radiação infravermelha emitida pelo Sol e refletida pela superfície terrestre, o que dificulta o escape da mesma para o espaço. Os principais GEE são o vapor d'água (H<sub>2</sub>O), o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o metano (CH<sub>4</sub>), o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), o ozônio (O<sub>3</sub>), o hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>), os clorofluorcarbonos (CFCs), os hidrofluorcarbonos (HFCs) e os perfluorcarbonos (PFCs). Esse fenômeno natural intitulado de efeito estufa, mantém o planeta aquecido, o que é fator imprescindível à vida. O aumento da concentração natural dos GEE faz com que haja um aumento excessivo na temperatura terrestre, o que pode gerar, por consequência, inúmeros desequilíbrios ambientais (UNEP, 2022).

O CO<sub>2</sub> é um dos principais GEE. Além dos meios naturais provenientes do ciclo do carbono, esse gás tem como principais fontes de emissão as ações antrópicas, como os processos de combustão em motores e caldeiras, principalmente advindos da queima de combustíveis fósseis como carvão mineral, o gás natural e o petróleo. Outras origens relevantes são o desmatamento de florestas e atividades industriais, como a produção de cimento. Em concentrações superiores às naturais esse gás atmosférico ocasiona mudanças climáticas como o aquecimento global (RATES, 2016).

Os padrões de qualidade do ar no Brasil são ferramentas de gestão ambiental nas quais são definidas as concentrações de determinados poluentes atmosféricos que possam tornar a atmosfera imprópria. Esses padrões são determinados pela Resolução CONAMA N° 491, de 19 de novembro de 2018, guiada pela Organização Mundial de Saúde (OMS). Contudo, a resolução não regulamenta os GEE como críticos para a qualidade do ar e não há uma resolução específica para definição de padrões de qualidade do ar e quantificação das emissões desses gases, dentre eles o CO<sub>2</sub>. Para mais, o controle da emissão desse gás atualmente é defasado, pois comumente é baseada em estimativas e compensações (OBSERVATÓRIO DO CLIMA, 2021).

Em decorrência do aumento da concentração atmosférica de CO<sub>2</sub>, de 280 ppm na era pré-industrial, para uma concentração superior a 400 ppm em 2009 (NETO, 2009), e o fato de que esse aumento intensifica o efeito estufa e gera o aquecimento global, tem-se a necessidade de estudos capazes de identificar e quantificar suas emissões.

A cromatografia gasosa apresenta-se como uma técnica analítica de separação, identificação e quantificação de compostos mais ampla e de melhor resolução. Estudos promissores aplicam-na como método de identificação e quantificação de alguns gases causadores de poluição atmosférica, como o NO<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub>, visto a alta sensibilidade, exatidão e precisão. Comumente é empregada em análises quantitativas e qualitativas de analitos voláteis e termicamente estáveis, devido às características do próprio equipamento e sua metodologia. Comparando-a com outras técnicas de separação de misturas, sobressai por sua alta sensibilidade, excelente resolução, baixa demanda de volume de amostra e quantificação a nível de parte por bilhão - ppb (NASCIMENTO et al., 2018). Funcionalizando o *liner*, componente do injetor cromatográfico, com um polímero específico, a partir de então, esse dispositivo passa a ser denominado IT-FEx, é possível identificar e possivelmente quantificar compostos gasosos presentes na atmosfera, como o CO<sub>2</sub> (BATISTA, 2022).

Desta forma, este trabalho visa contribuir para o desenvolvimento de método de quantificação de dióxido de carbono, utilizando a cromatografia gasosa com detector por ionização de descarga de barreira dielétrica e com auxílio do dispositivo IT-FEx para captura do analito, buscando alcançar ampla faixa de concentração e alta precisão e exatidão analítica. Destaca-se ainda que o desenvolvimento das etapas de amostragem e de injeção da amostra não requerem uso de solventes e/ou outros reagentes, em consonância com os princípios da química analítica verde.

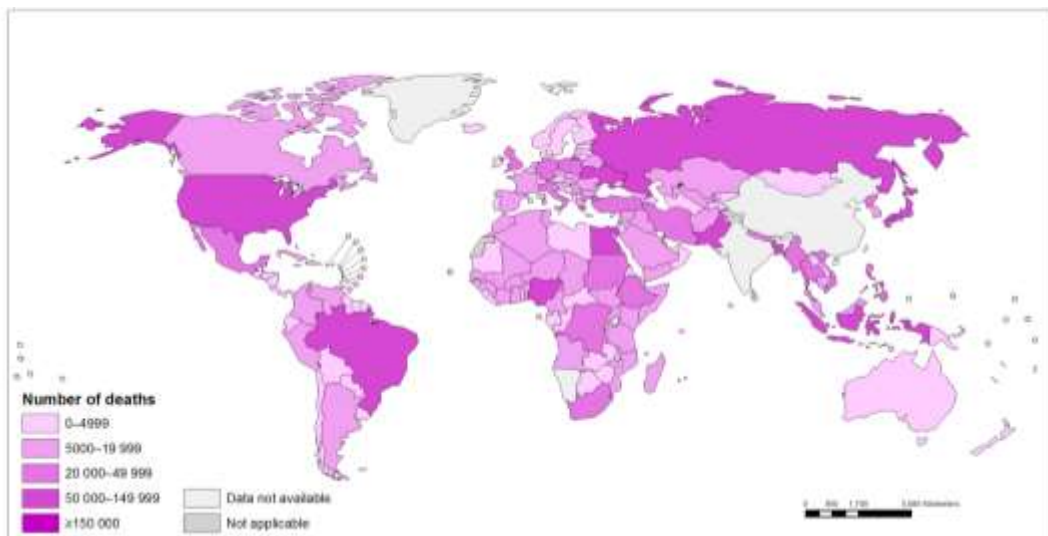
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Poluição atmosférica

O fenômeno da urbanização descreve a transformação das cidades e está relacionado diretamente ao desenvolvimento da civilização e da tecnologia. A expansão urbana acelerada não engloba somente o crescimento populacional, mas também alterações no âmbito econômico, sociopolítico, estrutural e ambiental das comunidades. Nota-se que como consequência da queima de combustíveis fósseis por indústrias e automóveis no período pós-revolução industrial, o processo de urbanização gerou um aumento considerável no consumo de energia e emissões de poluentes nocivos à qualidade do ar do planeta. Atualmente, cerca de 50% da população mundial habita em cidades e aglomerados urbanos, ou seja, em ambientes onde a situação é mais pronunciada devido a maior quantidade de atividades antrópicas e frota veicular mais intensa. Tendo isso, percebe-se que estes indivíduos estão cada vez mais sujeitos a níveis crescentes de poluentes do ar (MACHÍN, 2017).

Define-se como poluição atmosférica a presença de substâncias no ar em concentrações capazes de modificar a composição e equilíbrio da atmosfera terrestre, ocasionando danos à saúde e ao meio ambiente (DRUMM et al., 2014). Pode-se citar como poluentes atmosféricos alguns gases, tais como CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, dentre outros, e material particulado principalmente proveniente de fontes antrópicas. A Organização Mundial da Saúde (OMS) indicou que em 2016, mortes causadas por poluição atmosférica acometiam todos os países do globo de maneira preocupante, sendo observadas mais de 150.000 mortos em países como Brasil, Estados Unidos da América e Rússia, como indicado na Figura 1.

Figura 1 - Mortes atribuídas à poluição do ar em 2016.



Fonte: OMS, 2016

Dados recentes do ano de 2021, mostram que, no Brasil, a poluição atmosférica causa cerca de 50 mil óbitos por ano (OMS, 2021). No mesmo ano, atribuiu-se à poluição atmosférica cerca de 7 milhões de mortes no mundo. Também se observa aumento do risco de desenvolvimento de câncer para humanos expostos frequentemente a níveis de poluentes atmosféricos acima do recomendável, conforme a Agência Internacional de Investigação em Câncer (IARC), tendo em vista o agravamento de doenças respiratórias, como asma, doença pulmonar obstrutiva crônica e cancro do pulmão (MENDES et al., 2017). O tipo de dano à saúde e a intensidade dependem dos poluentes presentes no ar inalado, bem como período e a frequência de exposição às concentrações acima do recomendável. Os grupos de risco, ou seja, os acometidos de maneira mais severa aos efeitos da poluição atmosférica são as crianças e os idosos, possuindo sintomas indicativos como a diminuição da função pulmonar e alterações no sistema imunológico (MOREIRA et al., 2015). Para além dos prejuízos causados à saúde e à qualidade de vida das pessoas, a poluição do ar ocasiona maiores desvantagens econômicas ao Estado, como resultado do crescente número de atendimentos, internações hospitalares e uso de medicamentos, por exemplo.

A queima de combustíveis fósseis com intuito de geração de energia e movimentação de motores e máquinas é o meio mais utilizado ainda na atualidade, sendo responsáveis por 70% a 80% da energia total utilizada em nosso planeta. A combustão de gasolina, óleo diesel, gás natural e carvão mineral são os principais fatores que contribuem para a poluição do ar. Seu consumo excessivo ocasionou o aumento da concentração atmosférica de CO<sub>2</sub>, que cresceu de 280 ppm, na era pré-industrial, para uma concentração superior a 400 ppm em 2009. (NETO, 2009, ONU, 2021).

Em decorrência dos processos advindos da grande urbanização e mecanização, como agropecuária e agricultura, houve aumento significativo de outros compostos como CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, ozônio (O<sub>3</sub>), partículas de aerossóis, além de alterações no solo terrestre. Modificações como essas expõem diversos compostos danosos à saúde, sendo alguns diretamente relacionados com a intensificação do efeito estufa, chuva ácida, *smog*, dentre outros fenômenos (ARTAXO, 2014; NETO 2009).

### 2.1.1 Contexto histórico das mudanças climáticas no mundo

Datada como o início da preocupação da sociedade com os danos à atmosfera, a década de 70 foi um marco da consciência ambiental mundial. Estudiosos analisaram um sensor de monitoramento no satélite Nimbus 7, localizado na ozonoesfera, região da estratosfera terrestre

que concentra altas quantidades de ozônio e que tem como função proteger o planeta da ação letal da radiação ultravioleta. Foi observada a existência de uma rarefação da camada de ozônio em determinados pontos, atribuída aos clorofluorcarbonetos (CFCs) usado em refrigeradores e em outras aplicações industriais. A mobilização da sociedade internacional culminou na assinatura, pelos principais países do mundo, em 1987, do Protocolo de Montreal, cujo objetivo foi abolir o uso dos referidos gases a fim de proteger a vida na Terra.

No ano de 1990, foi criado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) e pela Organização Meteorológica Mundial (OMM), o Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática (*Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC*). A organização científico-política tem como objetivo fornecer aos formuladores de políticas as avaliações científicas regulares sobre a mudança do clima, suas implicações e possíveis riscos futuros, bem como para propor opções de adaptação e mitigação. No mesmo ano, os cientistas constataram que as alterações climáticas são provocadas, principalmente, pelo CO<sub>2</sub> emitido pela queima de combustíveis fósseis. Em 1992, ocorreu a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento, conhecida como ECO-92, realizada no Brasil. Na data, cerca 179 líderes de países assinaram a Convenção Marco Sobre Mudanças Climáticas.

Finalmente, durante a conferência da Convenção do Clima realizada no Japão, em 1997, foi assinado, o Protocolo de Kyoto, que propunha a redução da emissão dos principais gases do efeito estufa, como o gás carbônico, metano, óxido nitroso, ozônio, perfluorcarbonos (PFCs), hidrofluorcarbonos (HFCs) e hexafluoretos de enxofre (SF<sub>6</sub>), a fim de frear as mudanças climáticas. O tratado direcionado principalmente a países industrializados, devido ao maior volume de gases emitidos, sugeriu a redução de suas emissões em 5,2%, até 2012, baseado nos níveis de 1990, estabelecendo sanções para os não cumpridores. Foi a partir do Protocolo de Kyoto que negociações entre países começaram a ser feitas como alternativa para atingir as metas de redução de emissões. O chamado Crédito de Carbono, ou a Redução Certificada de Emissões, pode ser obtido por países que alcançam metas de redução comercializando com outros que ainda não cumpriram suas metas. O Crédito de Carbono é gerado a cada tonelada de carbono não liberado à atmosfera. Concomitantemente, países que ultrapassem as emissões podem estabelecer projetos que proporcionem benefícios reais e a longo prazo a respeito da redução das emissões em países em desenvolvimento (CONTI, 2005).

Apesar da eficiência na redução de emissões de GEE, com o passar dos anos o Protocolo de Kyoto foi abandonado por países responsáveis pela maior parte das emissões de GEE, como os Estados Unidos e Canadá. O acordo se tornou então insuficiente a longo prazo, visto que diversos países em desenvolvimento não se comprometeram com as metas climáticas,



crecendo rapidamente nos anos seguintes, diretamente proporcional as suas emissões de gases de efeito estufa (WELLE, 2020). O período chamado pós-Kyoto, tem como marco a assinatura do Acordo de Paris firmado na 21ª Conferência do Clima (COP-21) das Nações Unidas. Tal tratado entrou em vigor oficialmente no dia 4 de novembro de 2016 e tem como principal proposta a redução das emissões de gases de efeito estufa até 2030 para limitar o aumento médio de temperatura global a 2°C, quando comparado a níveis pré-industriais. A COP-26, ocorrida no ano de 2021, e a COP-27, ocorrendo em 2022, ratificam as anteriores e acrescentam a necessidade de o planeta eliminar as emissões de carbono até meados do século e manter a meta de não ultrapassar o aumento da temperatura global em 1,5°C (ONU, 2022).

Em especial, na COP-26 cerca de 200 países acordaram prazos comuns da frequência das revisões e acompanhamento dos seus compromissos climáticos. Dentre as premissas aceitas tem-se a indicação das emissões de GEE até 2024, proporcionando a criação de estratégias mais eficazes para reduzi-los, findar o desmatamento até 2030, utilização de 45% a 50% de energias renováveis na composição da matriz energética, reduzir a emissão de gás metano em 30% até 2030 e estabelecer o mercado de carbono. O Brasil se comprometeu a diminuir 50% de suas emissões de GEE até 2030, seguindo na contramão do aumento das emissões dos últimos anos devido às queimadas na Amazônia (OBSERVATÓRIO DO CLIMA, 2021).

### 2.1.2 Legislação no âmbito de poluentes atmosféricos

O Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA, é um órgão brasileiro criado em 1981, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto 99.274/90. Este está vinculado ao Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, IBAMA, o qual descreve as normas para controle e monitoramento da poluição do ar, bem como seus padrões de qualidade que devem ser seguidos. Em consonância ao assunto, a Resolução 03/1990 instituiu o Programa Nacional de Qualidade do Ar, PRONAR, uma ferramenta básica da gestão ambiental. Tal programa tem como objetivo conceder o desenvolvimento econômico e social do país de maneira ambientalmente segura por meio de limitações dos níveis de emissões atmosféricas. (CONAMA, 2018).

Em 2018, a Resolução 003/1990 foi atualizada pela 491/2018, a qual define limites de concentrações máximas de poluentes diluídos no ar ambiente, associado a um intervalo de tempo de exposição de forma que sejam garantidas a integridade do meio ambiente e a saúde da população. Essa resolução contempla limites máximos permitidos na atmosfera para material particulado (PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>), partículas totais em suspensão (PTS), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>), fumaça, monóxido de carbono (CO) e chumbo (Pb).

No Quadro 1 são sumarizados os poluentes monitorados na resolução brasileira, bem como suas fontes, áreas de ação nos sistemas respiratórios e os efeitos sobre a saúde humana (CONAMA,2018).

Quadro 1 - Poluentes monitorados, fontes e efeitos, conforme Resolução 491/2018

<b>Poluentes</b>	<b>Fontes</b>	<b>Efeitos</b>
Material particulado	Queima de combustíveis fósseis, queima de biomassa vegetal, emissões de amônia na agricultura e emissões decorrentes de obras e pavimentação de vias.	Diminui a atividade mucociliar e dos macrófagos. Produz irritação nas vias respiratórias. Causa estresse oxidativo e, em consequência, inflamação pulmonar e sistêmica. Exposição crônica produz remodelamento brônquico e Doença Pulmonar Obstrutiva Crônica (DPOC). Pode ser cancerígeno.
Ozônio	Reações químicas complexas que acontecem entre o dióxido de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, na presença de radiação solar. Estes poluentes são emitidos principalmente na queima de combustíveis fósseis, volatilização de combustíveis, criação de animais e na agricultura.	É um agente oxidante fotoquímico e muito irritante. Provoca inflamação da mucosa do trato respiratório. Em altas concentrações, irrita os olhos, mucosa nasal e da orofaringe. Provoca tosse e desconforto torácico. Exposição por várias horas leva a lesão no tecido epitelial de revestimento das vias aéreas. Provoca inflamação e obstrução das vias aéreas a estímulos como o frio e exercícios.
Dióxido de enxofre	Fontes naturais, como vulcões. A emissão antropogênica é causada pela queima de combustíveis fósseis que contenham enxofre em sua composição. As atividades de geração de energia, uso veicular e aquecimento doméstico são as que apresentam emissões mais significativas.	Irritante. Afeta a mucosa dos olhos, nariz, garganta e do trato respiratório. Causa tosse e aumenta a reatividade brônquica, facilitando a broncoconstrição.
Monóxido de carbono	É emitido nos processos de combustão que ocorrem em condições não ideais, em que não há oxigênio suficiente para realizar a queima completa do combustível. A maior parte das emissões em áreas urbanas são decorrentes dos veículos automotores.	União com a hemoglobina, interferindo no transporte de oxigênio. Provoca cefaleia, náuseas e tontura. Tem efeito deletério sobre o feto. Está associado com recém-nascidos de baixo peso e morte fetal.
Óxidos de nitrogênio	Fontes antropogênicas: indústrias de ácido nítrico e sulfúrico e de motores de combustão, queima de combustíveis em altas temperaturas, em usinas térmicas que utilizam gás ou incineração. Fontes naturais: descargas elétricas na atmosfera	Irritante. Afeta a mucosa dos olhos, nariz, garganta e do trato respiratório inferior, aumenta a reatividade brônquica e a suscetibilidade às infecções e aos alérgenos. É considerado um bom marcador da poluição veicular.

Fonte: Adaptado de CETESB (2018)

O Brasil possui 43 cidades com mais de 500 mil habitantes e somente 24 destas monitoram a qualidade do ar, de maneira incompleta ao que dispõem as resoluções ambientais. Das 24 cidades, apenas 8 monitoram todos os poluentes convencionais; 3 apenas material particulado e 13 monitoram, em período e número aleatório, algum poluente convencional. Em consequência disso, não são monitorados, na maioria dos estados brasileiros, os poluentes

convencionais, e os monitorados divulgam os dados sob a forma de índices de qualidade do ar, não sendo possível obter informações sobre as concentrações atmosféricas destes poluentes naqueles centros urbanos. Isso pode gerar dados incoerentes com a realidade da qualidade do ar atmosféricos no país (IBGE, 2018).

Observa-se que a Resolução CONAMA não regulamenta os GEE como críticos para a qualidade do ar e não há uma resolução específica para quantificação das emissões desses gases. Sabe-se que, no Brasil as emissões brutas de GEE alcançaram no ano de 2020, 2,16 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalentes (Gt CO<sub>2</sub>), o maior nível observado em 14 anos. Os setores considerados majoritariamente responsáveis por essa emissão são os de processos industriais (5%), energia (18%) e agropecuária (27%). Tendo em vista o Acordo de Paris, o cenário para o país é negativo quanto a meta proposta (OBSERVATÓRIO DO CLIMA, 2021).

O Estado de Minas Gerais, desde 2009, utiliza do Decreto Estadual nº45.229 para controlar e mitigar as alterações climáticas e emissões de GEE. O decreto estabelece registro público voluntário das emissões no Estado (MINAS GERAIS, 2009). Em 2014, esse foi retificado com o Decreto Estadual nº 46.674, não sendo mais voluntário o registro das emissões e autorizando o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) a determinar quais atividades estão sujeitas ao relatório de emissões de GEE mandatório (MINAS GERAIS, 2014). Em outros estados, como São Paulo e Espírito Santo, indústrias do tipo petroquímicas, produtoras de cal e aciarias, obrigatoriamente devem apresentar suas emissões de carbono. Em 2022, o governo brasileiro por meio do Decreto Federal nº 11.075 estabeleceu as primeiras diretrizes sobre a elaboração de Planos Setoriais de Mitigação das Mudanças Climáticas (PNMC). Para mais, instituiu o Sistema Nacional de Redução de Emissões de Gases do Efeito Estufa (SINARE) com intuito de apresentar metas gradativas de redução das emissões de GEE a primeiro momento para os setores industriais. Cumprindo-se os PNMC, o SINARE estará apto a conceder créditos de carbono certificados, que poderão ser comercializados ou utilizados para o cumprimento dos limites de emissões de GEE propostos nas metas (BRASIL, 2022).

Visto a falha regulamentação dos GEE no Brasil, faz-se o uso de um instrumento útil de gestão ambiental, sendo o mais utilizado o inventário de emissão. O Inventário de GEE periódico possibilita conhecer o perfil das emissões de GEE de uma atividade, processo, organização, setor econômico, cidade, estado ou país, seguida da quantificação, monitoramento e registro dessas emissões. Um monitoramento mais frequente de emissões é fundamental para o acompanhamento de metas e de avaliação da performance dos investimentos em equipamentos, tecnologias e processos de baixa emissão (RATES, 2016). O cálculo para estimativas é realizado por meio do Programa Brasileiro GHG *Protocol*, criado em 2008 pela

Fundação Getúlio Vargas (FGV) em parceria com *World Resources Institute* (WRI) e o Ministério do Meio Ambiente. A ferramenta é compatível com a ABNT ISO 14064 e utiliza como referência o *Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories* do IPCC, o que proporciona um padrão de qualidade internacional na contabilização dessas emissões (GHG PROTOCOL, 2016).

Os GEE possuem fontes de emissão fixas ou móveis, relacionadas a qualquer combustão, emissões fugitivas de gases refrigerantes ou até mesmo no tratamento dos resíduos gerados pelo processo. Além disso, as emissões podem ser classificadas como diretas ou indiretas e em três escopos. As diretas são de responsabilidade total da empresa, enquanto as indiretas, aquelas que são compartilhadas com fornecedores ou clientes; os Escopos 1 e 2 são obrigatórios, e as do Escopo 3 voluntários (GHG PROTOCOL, 2016). Por fim, as emissões cada escopo pode ser segregado por categorias, como indicado no Quadro 2.

Quadro 2 - Classificação das emissões de GEE

<b>Diretas</b>	<b>Indiretas</b>	
Escopo 1	Escopo 2	Escopo 3
Categorias: - Combustão Estacionária - Combustão Móvel -Emissões Fugitivas -Processos Industriais -Atividades Agrícolas -Mudanças no uso do solo -Resíduos Sólidos - Efluentes	Categorias: - Energia por Localização - Energia por Compra	Categorias: - Transporte e Distribuição - Resíduos Sólidos Gerados - Efluentes Gerados - Viagens a Negócios - Deslocamento casa-trabalho

Fonte: GHG *Protocol* (2016)

## 2.2 Dióxido de carbono

O dióxido de carbono é uma molécula pequena formada a partir de ligações covalentes entre carbono e oxigênio, massa molar de  $44 \text{ g mol}^{-1}$ , geometria linear e caráter apolar. Possui como características ser inodoro e incolor, apresentar-se no estado gasoso em temperatura ambiente. Suas moléculas interagem entre si por dipolo induzido (força intermolecular fraca que ocorre entre moléculas apolares) (KOTZ, 2015).

O  $\text{CO}_2$  tem papel importante no ciclo de carbono natural nas trocas entre os três reservatórios de carbono principais - o solo, a atmosfera e o oceano - mantendo o equilíbrio do elemento no planeta. As plantas, como produtores primários, atuam de duas formas na base do ciclo, capturando  $\text{CO}_2$  durante a fotossíntese e na produção de biomassa. Já os animais, como consumidores, atuam fixando o carbono ao ingerirem as plantas e liberando  $\text{CO}_2$  durante o

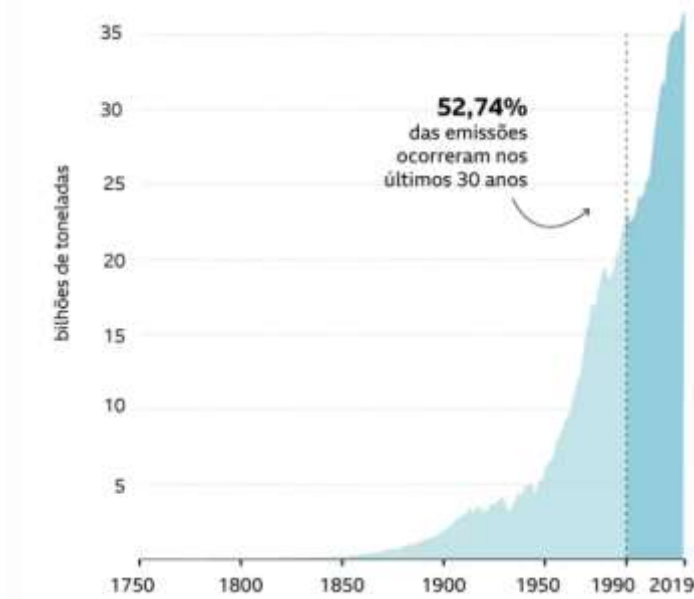
processo de respiração. Os dois tipos de organismos vivos quando morrem são decompostos por fungos e bactérias dando continuidade ao ciclo liberando o composto para a atmosfera e solo. O carbono fixado no solo pode sofrer transformações químicas e físicas modificando-se a combustíveis fósseis como o petróleo e o gás natural, além de formar diamantes, grafites e minas de carvão, entre outros. Nos oceanos ocorre a chamada difusão, na qual em baixa temperatura, o  $\text{CO}_2$  é capturado pelos oceanos, e é liberado para a atmosfera quando aquecido. Nesse mesmo ambiente, o carbono serve de alimento para fitoplânctons, podendo ser ingerido por peixes, ou indo para o fundo dos oceanos para também sofrerem o processo de decomposição (LEVIN et. al, 2019; SPIRO, 2008).

A atmosfera terrestre é composta basicamente de uma mistura de gases, sendo aproximadamente 78% de Nitrogênio, 21% de Oxigênio e 1% de Argônio. Além desses, são encontrados traços de gás carbônico (0,04%) e outros gases, em menores quantidades. O  $\text{CO}_2$ , como GEE, em concentrações adequadas na atmosfera é indispensável, pois sua natureza química, principalmente estrutura molecular, absorve radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre, o que implica em um aumento nos movimentos vibracionais e rotacionais das moléculas. Os GEE nesse processo irradiam no infravermelho em várias direções, inclusive retornando à superfície, o que garante que o planeta se mantenha aquecido. O fenômeno natural intitulado efeito estufa se baseia, então, na retenção de raios solares na atmosfera quando parte desse é refletida para a superfície terrestre. O aumento de emissões de GEE, intensificam o efeito estufa, ocasionando problemas ambientais como o aquecimento global (TOLENTINO, 1998).

### 2.2.1 Fontes de emissão

O  $\text{CO}_2$  compreende mais da metade das emissões de gases de efeito estufa. Nos últimos 200 anos, a concentração de dióxido de carbono na atmosfera aumentou 27%, dos quais metade deste aumento ocorreu nos últimos 30 anos, conforme indicado na Figura 2 (LEVIN; LEBLING; 2019).

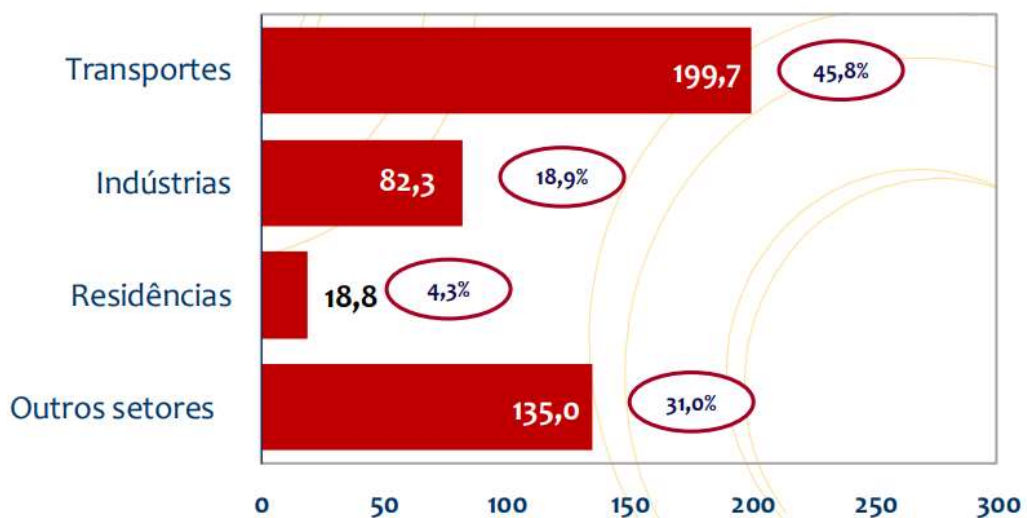
Figura 2 - Emissões de dióxido de carbono no mundo



Fonte: Global Carbon Project, 2019

Em 2017, as emissões antrópicas de dióxido de carbono associadas à matriz energética brasileira atingiram 435,80 MtCO<sub>2</sub> como mostrado na Figura 3, sendo em sua maioria proveniente do uso de combustíveis fósseis, especialmente para geração de eletricidade e calor, transporte, fabricação e consumo. Nas décadas iniciais da industrialização havia grande queima de carvão vegetal. A partir do final do século 19 as fontes majoritárias de emissões foram queima de petróleo e gás natural e, no final do século 20, passam a ganhar destaque também a produção de cimento e os pós-queimadores de chama - um dispositivo de combustão de gases inflamáveis usado na indústria.

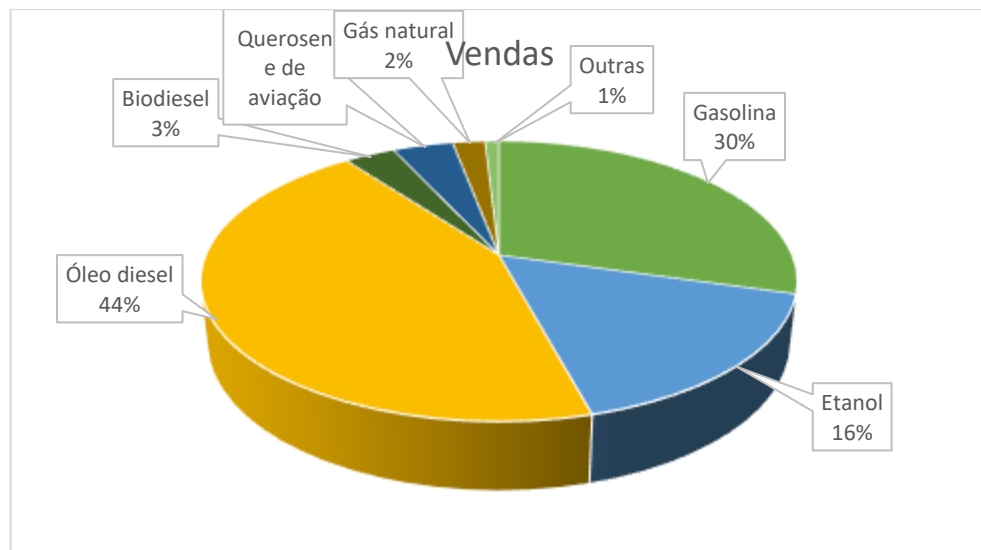
Figura 3 - Emissões antrópicas por setores



Fonte: EPE, 2018.

Um relatório de Balanço Energético Nacional de 2018 realizado pela Empresa de Pesquisa Energética, EPE, vinculada ao Ministério de Minas e Energia, indicou o consumo de energia no Brasil por setor e relacionou-os à emissão de poluentes. Observou-se que o setor de transportes se destaca como um dos maiores consumidores de energia. Dentre as fontes mais utilizadas no segmento estão o óleo diesel e a gasolina, juntos somando mais de 70%, como ilustrado na Figura 4. Ao final do ciclo de consumo de energia há a emissão de poluentes. No ano indicado, o total de emissões antrópicas associadas à matriz energética brasileira atingiu 435,80 Mt CO<sub>2</sub>, valor 1,6% maior do que o do ano anterior. Os dados apontam que 45,8% desta emissão foi gerada pelo setor de transportes (EPE, 2018).

Figura 4 - Consumo de energia no setor de transportes

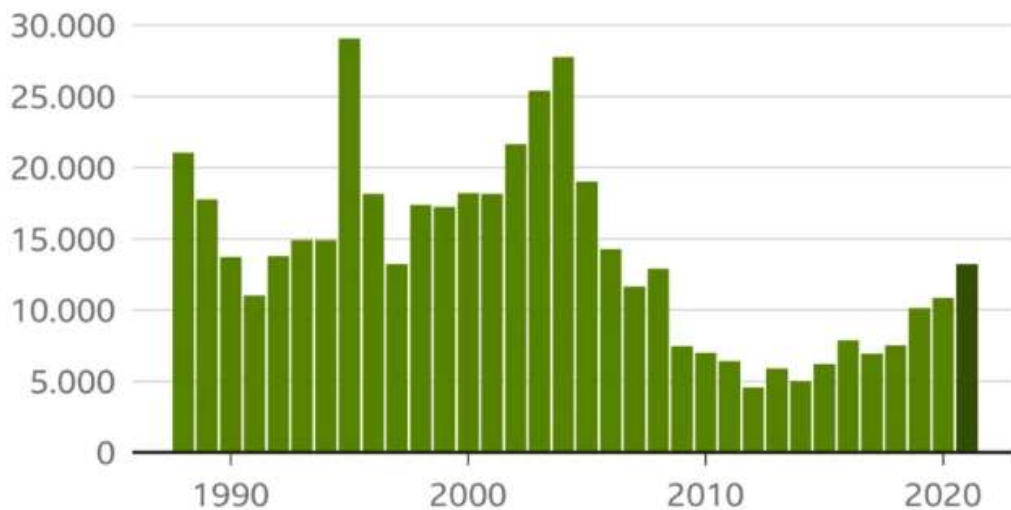


Fonte: EPE, 2018

A indústria de cimento possui impacto relevante quando se trata de emissões de GEE, com destaque para o dióxido de carbono. Em nível mundial, as emissões cimenteiras correspondem a cerca de 5% do total das emissões antrópicas de carbono. No Brasil, a mesma foi responsável por 29,7% das emissões de CO<sub>2</sub> de processos industriais em 2012 (BRASIL, 2014). O cimento é produzido a partir do processo de moagem do clínquer com outros materiais, as adições. O clínquer, constituído basicamente de calcário e argila moídos em proporções definidas é levado a altas temperaturas em fornos especiais. Tendo em vista o processo, sabe-se que 90% das emissões de carbono da produção de cimento é resultante da geração de energia térmica e da descarbonatação do calcário, etapa do processo industrial em que o calcário, por meio de uma reação química, libera carbono para produção de clínquer. Os 10% das emissões são atribuídos ao transporte e consumo de energia elétrica na indústria (ABDI, 2012).

As queimadas ocorridas principalmente na Amazônia brasileira representaram a emissão de alto volume de gases de efeito estufa por vários processos distintos, bem como as áreas desmatadas para agricultura e pecuária. As queimadas que acompanham o desmatamento não emitem somente os gases provenientes da biomassa que queima, mas também da parte que não queima. O volume de GEE liberados pelo desmatamento possui impacto imediato bem como a longo prazo devido a continuação do desmatamento da vasta área de florestas restante no Brasil (FEARNSIDE, 2002). Dados atuais referentes a 27ª conferência das Nações Unidas (COP-27) ocorrida no mês de novembro de 2022, mostram que o Brasil obteve recorde no desmatamento, incêndios em áreas de floresta e emissão de gases poluentes (BBC, 2022). O desmatamento da Amazônia em 2021 alcançou o maior patamar desde o ano de 2006, com a destruição de 13.235 km<sup>2</sup> de vegetação, como ilustra a Figura 5.

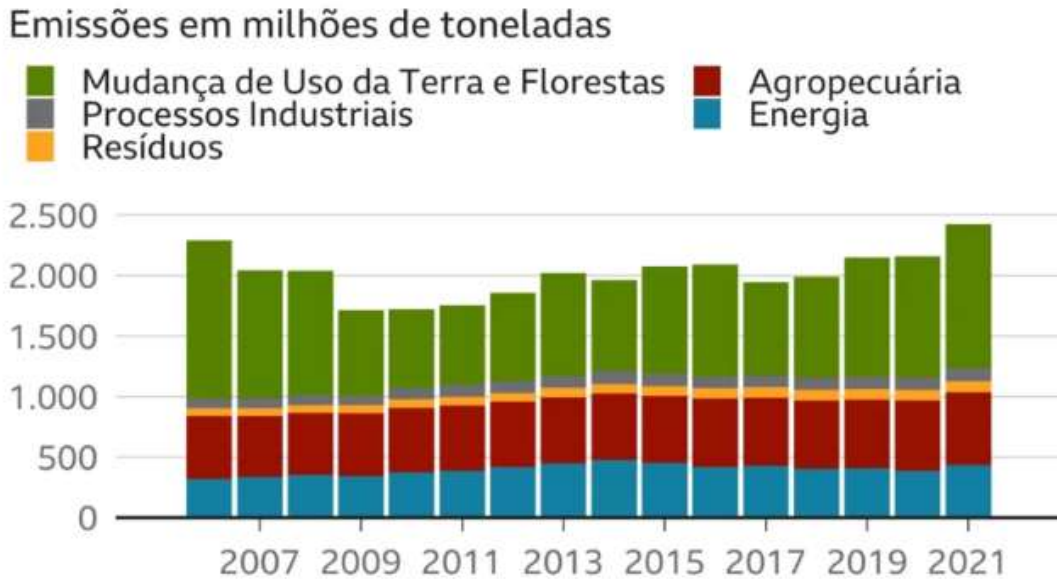
Figura 5 - Dados de desmatamento na Amazônia por km<sup>2</sup>



Fonte: Inpe (2021)

Outro recorde brasileiro alarmante indicado na COP-27 foi o registro de maior emissão de CO<sub>2</sub> desde 2005. Em maioria, essa emissão é oriunda do desmatamento desenfreado, uso do solo e maior utilização de fontes “sujeiras” de energia no ano passado também ajudou a piorar esse indicador, conforme ilustrado na Figura 6 (BBC, 2022).



Figura 6 - Crescimento das emissões de CO<sub>2</sub> no Brasil

Fonte: SEEG/Observatório do Clima (2021)

### 2.2.2 Métodos atuais de monitoramento de CO<sub>2</sub>

Os instrumentos de detecção empregados para detecção do dióxido de carbono utilizam três tipos de sensores: eletroquímicos, de estado sólido e infravermelho. Os eletroquímicos são formados por dois eletrodos separados por uma fina camada de eletrólito. Ao entrar em contato com o sensor, o gás reage com um dos eletrodos, oxidando ou reduzindo. Os eletrodos são constituídos por diversos materiais, de acordo com o gás a ser analisado, a fim de catalisar a reação. É gerada uma corrente proporcional à concentração, determinando assim a concentração do gás. Possuem como desvantagem o desgaste do material do eletrodo na reação e a necessidade de o reagente precisar estar em contato direto com o ambiente, sofrendo influência de outros gases presentes na amostra, ou seja, não são suficientemente seletivos. Variações na temperatura e umidade podem ocasionar alterações nas medições (SCHAEFFER, 2004).

Os sensores de estado sólido possuem um ou mais óxidos metálicos de metais transicionais depositados em finas camadas sobre substratos em chips. Com objetivo de elevar a temperatura ao nível ideal para a detecção do gás em análise, um elemento de aquecimento é incorporado ao sensor. Ao entrar em contato com a amostra, o óxido metálico causa uma dissociação do gás, gerando transferência de elétrons. A condutividade é medida pelo par de eletrodos inserido no óxido, gerando um sinal proporcional à concentração. Esse sensor possui como desvantagem a exigência de infraestrutura específica e elevadas temperaturas, acima de 260°C, para que as reações que causam a dissociação dos gases ocorram (SCHAEFFER, 2004).

Por fim, o detector de gases de maior uso é o baseado na absorção de energia na faixa do infravermelho (IV). Cada molécula, como CO<sub>2</sub> e o CH<sub>4</sub>, absorvem radiação apenas em determinado comprimento de onda, neste caso na região do infravermelho. A absorção característica de cada composto é causada por transições entre níveis de energia eletrônicos, vibracionais e rotacionais da molécula. Os espectros de absorção são obtidos por meio da observação da intensidade de luz transmitida pelo material em estudo em função do comprimento de onda. Estes espectros podem ser calculados pela mecânica quântica ou medidos em laboratório. Os sensores baseados na absorção de energia na faixa do infravermelho são usualmente aplicados na pesquisa, na indústria de alimentos (produção de refrigerantes e vinho, o amadurecimento dos frutos,) na indústria em geral, controle climático e de climatização (conforto humano) e assegurar a saúde laboral dos trabalhadores. Apesar de permitirem a medição de vários gases, alguns são sensíveis somente para baixas concentrações e possuem elevado custo (SCHAEFFER, 2004).

No entanto, o cenário ambiental para o poluente é falho. Embora tenham compromissos que estimam e visem a redução das emissões de CO<sub>2</sub>, não existe padrão de emissão desse gás relacionado à qualidade do ar, muito menos um mecanismo versátil aplicado diretamente às fontes emissoras. A metodologia adotada atualmente é a *GHG Protocol* que realiza o inventário de GEE por meio de uma estimativa para se determinar fontes emissoras nas atividades produtivas e a quantidade de GEE lançada à atmosfera. Entretanto, por se tratar de um valor aproximado, não é correspondente inteiramente à realidade (GHG PROTOCOL, 2016). Neste contexto, urge uma dependência de uma técnica analítica capaz de quantificar o poluente de maneira precisa.

### 2.3 Cromatografia gasosa: princípios e conceitos

Uma das técnicas analíticas de separação, identificação e quantificação de compostos mais ampla e de melhor resolução é a cromatografia. As particulares interações intermoleculares entre o analito e os dois componentes principais do método, fase móvel e fase estacionária, possibilitam que cada componente de um pequeno volume de mistura homogênea possa ser analisado individualmente. Por meio da velocidade específica em que a mistura é arrastada pela fase estacionária por um fluxo de fase móvel (eluente), e do tempo de retenção dos analitos, as mais diversas substâncias podem ser eluídas e detectadas (SKOOG, 2006).

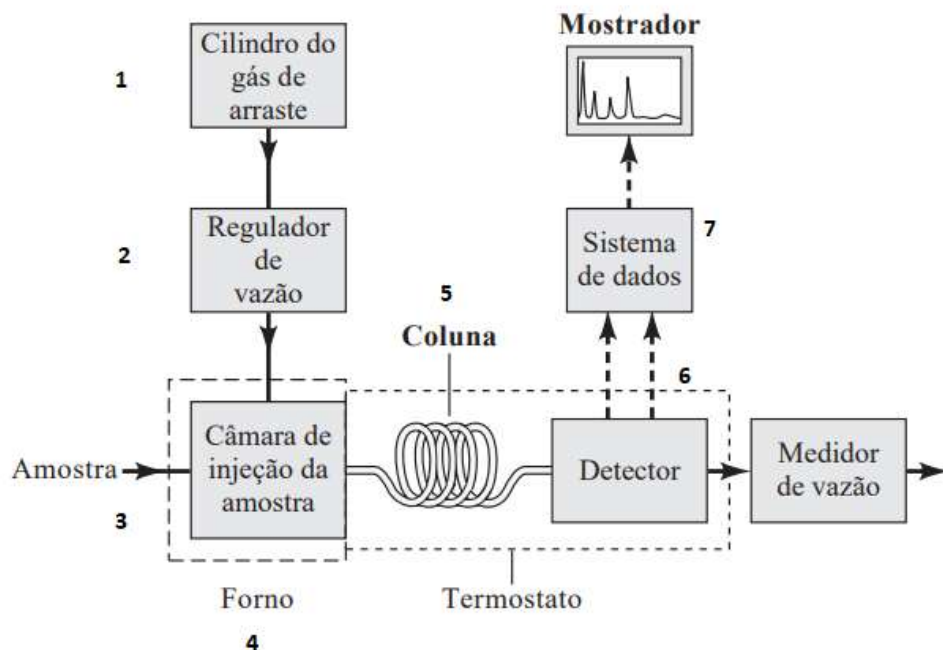
Conceitualmente, a cromatografia pode ser subdividida em dois tipos, a depender da disposição da fase estacionária. A técnica assume então o tipo planar, em que a fase estacionária

está estruturada sob placas planas ou poros de um papel e a fase móvel se desloca por capilaridade e/ou gravidade; ou de coluna, na qual a fase estacionária se distribui em um tubo estreito e a fase móvel flui por pressão ou gravidade. A cromatografia de coluna pode ter três naturezas como fase móvel, sendo elas a líquida (LC), a gasosa (GC) e a de fluido supercrítico. A LC destaca-se por separar os analitos por meio de equilíbrios como partição entre líquido e troca iônica; já a GC baseando-se em processos de adsorção ou partição entre gás e líquido (VITHA, 2017; SKOOG, 2006).

A técnica de cromatografia gasosa é aplicada em análises quantitativas e qualitativas de analitos voláteis e termicamente estáveis, devido às características do próprio equipamento e sua metodologia. Possui como vantagens sobre as outras técnicas de separação de misturas a alta sensibilidade, excelente resolução, baixa demanda de volume de amostra e quantificação a nível de parte por bilhão - ppb (NASCIMENTO et al., 2018).

O cromatógrafo a gás é um equipamento robusto composto basicamente de sete principais elementos, como indicado na Figura 7. Apresenta um cilindro de gás carreador (1) regulado por uma válvula de pressão (2) que fornece um fluxo de transporte da amostra injetada na câmara de injeção (3), com temperatura controlada por forno (4), chegando até a coluna de separação (5). Contempla também um detector de compostos eluídos (6) na extremidade da coluna e por fim um software (7) capaz de converter o sinal detectado em um cromatograma que relaciona o tempo de retenção do analito com a intensidade percebida (VITHA, 2018).

Figura 7 - Diagrama de blocos com os principais componentes do cromatógrafo gasoso



Fonte: Adaptado de SKOOG, 2006

### 2.3.1 Fase móvel

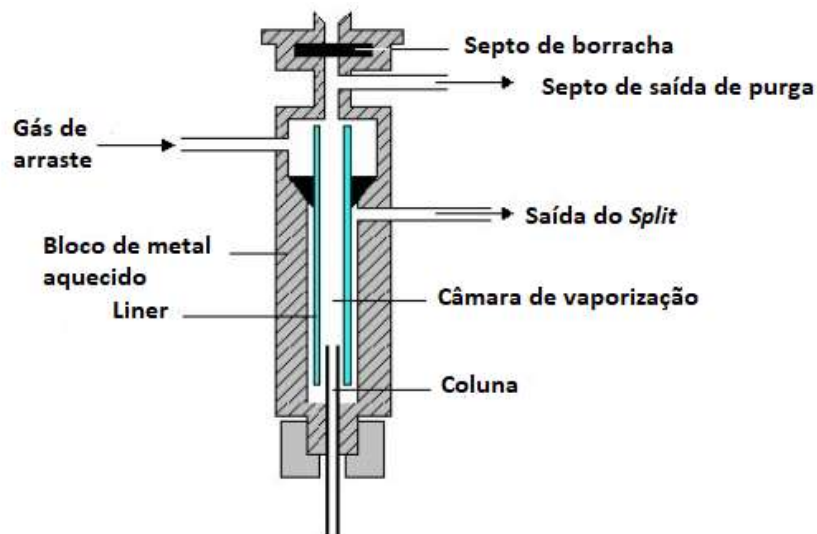
A fase móvel, também chamada nessa técnica como gás de arraste, é um gás inerte de alta pureza com função de transportar a amostra do injetor até o detector, passando pela coluna cromatográfica de separação, isto é, a fase estacionária. O gás de arraste é selecionado de acordo com o tipo de detector, características da coluna, matriz da amostra e condições de segurança. Normalmente, em colunas do tipo capilar, os gases mais utilizados são o hélio e o hidrogênio, pois propiciam alta eficiência em diferentes fluxos de gás programados no equipamento. Já em colunas empacotadas o gás nitrogênio pode ser utilizado para obter alta eficiência com baixos fluxos (NASCIMENTO et al., 2018).

Os gases carreadores normalmente localizam-se em cilindros pressurizados providos de reguladores de pressão, manômetros e medidores de vazão que controlam a entrada do fluxo no cromatógrafo. Usualmente, tem-se que as vazões serão constantes se a pressão de entrada permanecer constante.

### 2.3.2 Injetor

A câmara injetora de amostra tem como finalidade a introdução homogênea da amostra dentro da coluna cromatográfica. Para que os analitos sejam eluidos de maneira eficiente, o volume e a velocidade da inserção da amostra o devem ser controlados a fim de proporcionar uma separação eficiente e com boa resolução cromatográfica (FELIZZOLA et al, 2014). O sistema amostrador-injetor, normalmente, é formado por alguns componentes, como mostrado na Figura 8, podendo ser manual ou automático.

Figura 8 - Sistema de injeção de amostra em cromatógrafo



Fonte: Adaptado de *University of Manitoba* (2017)

Há duas classes distintas de injetores cromatográficos para amostras: os de vaporização, que podem ser do tipo *split/splitless* ou *on-column* de injeção direta na coluna e injeção resfriada *cooled*. Os injetores do tipo *split/splitless* são aquecidos com objetivo de vaporizar a amostra a ser analisada antes da sua chegada a coluna. Esse aquecimento deve ser aproximadamente 50 °C maior do que a temperatura de ebulição do composto menos volátil da amostra. Entretanto há uma diferença entre o volume de amostra que cada um deles insere na coluna. Tem-se que o volume de amostras líquidas injetado é de 0,2-20 µL em colunas empacotadas, e de 0,01-3 µL, em colunas capilares. Para amostras gasosas, injeta-se de 0,1-50 mL em colunas empacotadas e de 0,001-0,5 mL em colunas capilares. As amostras sólidas devem, primeiramente, ser solubilizadas em algum solvente. O modo *split* divide a amostra em pequenas frações pré-determinadas (1:100 a 1:500) e injeta uma porção enviando o restante para o descarte. Normalmente esse tipo é utilizado em amostras muito concentradas e uso de colunas capilares, a fim de não saturação da mesma. Já o modo *splitless* conduz todo o volume de amostra para coluna, sendo utilizada em analitos traço, em colunas recheadas. A velocidade de injeção deve ser rápida no modo *split* e lenta no modo *splitless*. Por fim, nos injetores *on-column*, a amostra líquida é inserida diretamente na coluna ou passam pela sílica desativada chamada *retention gap*, onde é vaporizada conforme a elevação de temperatura do injetor. A injeção resfriada é ideal para amostras sensíveis a calor. Esse tipo geralmente é utilizado em colunas de diâmetro maiores, na casa de 0,45 mm a 0,53 mm (FELIZZOLA et al, 2014; SKOOG, 2006).

Outro componente presente nos injetores cromatográficos gasosos é o chamado *liner*, que se trata de um aparato de vidro localizado dentro do injetor com objetivo de eliminar o contato da amostra com o bloco aquecedor, protegendo-o, e promover um aquecimento uniforme da amostra. Esse item deve ser inerte o suficiente para não interagir com a amostra (NASCIMENTO et al., 2018).

### 2.3.3 Coluna

A coluna cromatográfica é o constituinte responsável pela separação dos compostos na corrida cromatográfica. Consiste em um tubo longo medindo de 2 a 50 metros, geralmente feito de sílica fundida, mas podendo ser também de aço inox, vidro, alumínio ou *Teflon*. Para adequar-se ao tamanho no forno são enroladas em bobinas de diâmetro entre 10 e 30 centímetros. A coluna é revestida pela fase estacionária, responsável pela retenção dos analitos ao ser percorrida pela fase móvel. O processo se baseia então em diferentes interações com a fase estacionária, influenciado por características físico-químicas, como pressão de vapor e forças intermoleculares (analito/fase estacionária). A capacidade de eluição de determinados

compostos pela coluna pode ser chamada de seletividade, visto que o tipo de coluna, seu comprimento, sua natureza química e a temperatura aplicada influencia diretamente na tendência do analito em se distribuir pela fase móvel, expresso pelo termo  $K_c$  (constante de distribuição) (NASCIMENTO et al.,2018).

Basicamente, existem dois tipos de colunas em cromatografia gasosa, as recheadas e as capilares. Empregava-se em maior quantidade as colunas recheadas, com diâmetro interno de cerca de 1 a 4 mm e comprimento de 1 a 3 m, sendo que a fase estacionária se tratava de um filme fino de líquido retido por adsorção na superfície de um suporte sólido inerte finamente dividido. Fundamentado em estudos teóricos, foi observado que as colunas não recheadas, com diâmetro interno de 0,15 a 0,75 mm e comprimento de 10 a 100 m, forneciam separações superiores do que aquelas obtidas em colunas recheadas quanto à velocidade e à eficiência da coluna. A fase estacionária em colunas capilares é um filme de líquido de espessura igual a poucos décimos de micrômetro recobrando uniformemente o interior do tubo capilar (SKOOG, 2006).

As colunas capilares podem ser de três categorias: WCOT (*Wall Coated Open Tubular*) (parede interna recoberta com um filme); PLOT (*Porous Layer Open tubular column*) (parede interna recoberta com uma camada adsorvente o que proporciona uma porosidade) e do tipo SCOT (*Porous Layer Open Tubular Column*) (parede interna recoberta com uma camada adsorvente recoberta com a fase estacionária líquida). As da categoria PLOT, apresentam uma camada porosa de fase estacionária composta de diferentes tipos de materiais adsorventes, sendo esse revestimento imobilizado na parede do tubo capilar por meio de ligações químicas. Tais materiais podem ser compostas de zeólitas (peneira molecular), carbono grafitado ligado quimicamente, polímero poroso, sílica quimicamente ligada ou alumina (SILVA, 2021).

A RT-Q-BOND é uma coluna com a fase de poliestireno-divinilbenzeno (DVB) especialmente desenvolvida para a separação de compostos polares e não polares direcionados, incluindo hidrocarbonetos (gás natural, gás de refinaria, etileno, propileno, todos os isômeros C1–C3); CO<sub>2</sub>, metano, ar/CO e água; solventes polares (metanol, acetona, cloreto de metileno, álcoois, cetonas, aldeídos, ésteres); e compostos de enxofre (ácido sulfídrico, mercaptanos, sulfeto de carbonila) (SUPELCO, 2020).

#### 2.3.4 Forno

O forno é parte essencial do equipamento, sendo robusto e ao mesmo tempo sensível à manutenção da temperatura programada e rápido para aquecer e resfriar. Sua atuação influencia diretamente na boa eluição dos compostos, menor tempo de análise e melhor resolução dos

picos (NASCIMENTO et al., 2018; SILVA, 2021). A coluna cromatográfica fica abrigada em seu interior, onde é submetida a mudanças de temperatura continuamente ou em etapas durante a eluição. Na maior parte das análises, a chamada resolução ótima está relacionada com uma temperatura mínima ou ótima, sendo essa dependente do ponto de ebulição da amostra e do grau de separação requerido. Em resumo, uma temperatura igual ou ligeiramente superior ao ponto de ebulição médio da amostra propicia tempos de eluição razoáveis (2 a 30 minutos). Amostras que possuem ampla faixa de ponto de ebulição, emprega-se preferencialmente uma programação de temperatura, pela qual a temperatura da coluna é aumentada, quer seja continuamente quer em etapas, à medida que a separação se processa (SKOOG, 2006).

Em uma análise cromatográfica, os componentes da amostra são inicialmente separados pela volatilidade de cada um na temperatura estipulada. A fase estacionária presente na coluna deve ser estável na temperatura programada, visto que grande parte das colunas podem operar a temperaturas acima de 350 °C por um período curto ou a até 325 °C por período longo. Baixas temperaturas podem gerar uma boa separação, mas, em contrapartida, prolongam o tempo de corrida cromatográfica e alargam os picos. A temperatura do forno é progressivamente aumentada para liberar os compostos menos voláteis (FELIZZOLA et al., 2014).

O método é tido como isotérmico quando a temperatura do forno permanece constante durante toda a corrida cromatográfica. Esse tipo é preferível se a amostra contém compostos com pontos de ebulição próximos (diferença menor que 100 °C). Diante disso, a temperatura da coluna deve ser 20 a 50 °C abaixo do ponto de ebulição dos analitos. Em contrapartida, se a amostra é constituída por substâncias que apresentam diferença de pontos de ebulição superiores a 100 °C, o método exige uma programação de temperatura para que haja uma eluição efetiva. Normalmente, inicia-se com uma temperatura entre 50 a 90 °C abaixo do ponto de ebulição da substância mais volátil e termina com uma temperatura acima do ponto de ebulição do composto de menor volatilidade (COLLINS et al., 2006).

### 2.3.5 Detectores

Em um sistema cromatográfico gasoso, os detectores têm a função de converter o analito eluído da coluna em sinal eletrônico, o qual é enviado para o sistema de dados que gera um cromatograma. O cromatograma é uma espécie de gráfico em que o sinal/intensidade é representado em função do tempo de retenção, ou seja, desde o momento da injeção da amostra até a saída do analito ao final da coluna, onde se localizam os detectores (NASCIMENTO et al., 2018).

O sistema de detecção do cromatógrafo é selecionado de acordo com o analito que se deseja analisar. Detectores, no geral, devem apresentar as seguintes características: sensibilidade adequada (na faixa de  $10^{-8}$  a  $10^{-15}$  g do soluto  $s^{-1}$ ); boa estabilidade e reprodutibilidade; resposta linear aos solutos nas diversas ordens de grandeza; atuação em ampla faixa de temperatura; tempo de resposta curto e independente da vazão; alta confiabilidade e facilidade de uso; similaridade de resposta a todos os solutos ou, alternativamente, uma resposta altamente previsível e seletiva a uma ou mais classes de solutos; preferencialmente não destrutivo da amostra (SKOOG, 2006). Alguns dos detectores mais utilizados em cromatografia gasosa estão dispostos no Quadro 3.

Quadro 3 - Detectores mais utilizados em cromatografia gasosa e peculiaridades

Nome	Seletividade	Mecanismo	Limite de detecção
<b>Detector de condutividade térmica (TCD)</b>	Universal, com maior sensibilidade a gases inorgânicos. Ex: CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> .	Baseado na condutividade térmica diferencial do analito no gás de arraste comparada com o gás de arraste puro.	1-20 ng
<b>Detector de ionização em chama (FID)</b>	Universal, com maior sensibilidade a hidrocarbonetos. Menor resposta a moléculas que possuem heteroátomos como O, N, Cl e etc.	Baseado em ionização. Ionização das moléculas do analito em uma chama H <sub>2</sub> /ar e coleta dos íons por eletrodo, com a corrente gerada sendo convertida em sinal analítico	0,1-10 pg
<b>Detector de ionização de descarga de barreira dielétrica (BID)</b>	Não se aplica somente para Hélio e Neônio.	Baseado na ionização da amostra por meio da geração de um plasma de hélio capaz de ionizar compostos eluídos pela coluna.	0,05 ng
<b>Detector de captura de elétrons (ECD)</b>	Haletos, nitratos, nitritos, peróxidos, anidros, organometálicos	Baseado em ionização. As moléculas dos analitos são ionizadas por elétrons emitidos por elemento radioativo ( <sup>63</sup> Ni), sendo medida a queda de corrente devido a captura dos elétrons emitidos.	0,1-1000 pg
<b>Espectrômetro de massas (MS)</b>	Universal.	Baseado na ionização das moléculas do analito e detecção dos fragmentos iônicos gerados na ionização.	1-10 pg
<b>Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b>	Seletivo a moléculas que possuam grupos funcionais que absorvem radiação infravermelho.	Absorção molecular.	< 200 pg

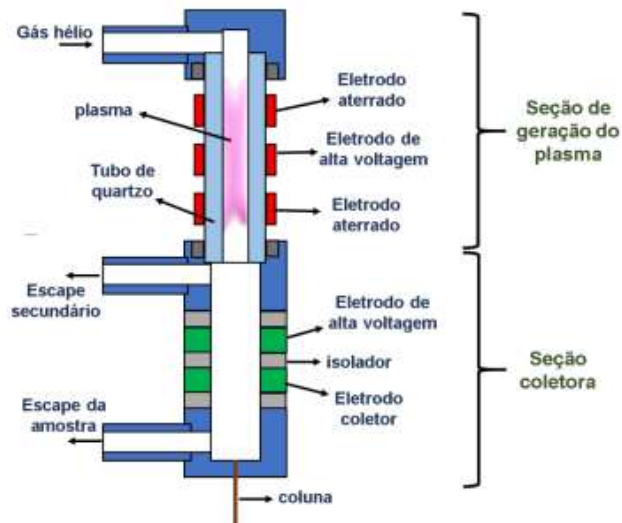
Fonte: Adaptado de FELIZZOLA et al. (2014).



Como pode ser observado no Quadro 3, certos detectores percebem moléculas de diferentes grupos químicos, chamados de detectores universais, ao passo que outros respondem apenas a analitos de grupos funcionais ou a estruturas específicas, chamados de detectores seletivos. Posto isso, para que o cromatógrafo seja eficiente e o detector alcance a sensibilidade ótima é primordial que observar as características químicas do analito de interesse (FELIZZOLA et al., 2014).

O detector do tipo BID aplica-se a uma ampla faixa de analitos orgânicos e inorgânicos, sendo interessante para análises traço, devido ao baixo limite de detecção. O BID possui uma faixa dinâmica de  $10^6$ , além de uma sensibilidade 100 vezes superior ao TCD (para gases inorgânicos) e duas vezes superior ao FID para análise de álcoois e de compostos clorados. De maneira distinta ao mecanismo do detector FID, no qual a chama promove a ionização dos analitos, no BID a ionização é feita por meio da energia liberada a partir do processo de geração de um plasma frio de hélio. Esse plasma é produzido por meio de uma descarga elétrica entre eletrodos. O detector é dividido em duas seções, sendo uma de geração e outra coletora de plasma, conforme ilustrado na Figura 9 (LOPES, 2021).

Figura 9 - Corte seccional de um detector de descarga de barreira dielétrica (BID)



Fonte: Adaptado de Lopes (2021)

A seção de geração de plasma consiste em três eletrodos revestidos com um tubo de quartzo, percorrido por gás hélio de alta pureza. Os eletrodos das extremidades são aterrados, enquanto no eletrodo central é aplicada uma alta tensão de corrente alternada e baixa frequência. A tensão aplicada entre os eletrodos externos e central gera uma barreira dielétrica no interior do tubo de quartzo, onde, em um primeiro estágio as moléculas de hélio são excitadas e posteriormente retornam ao estado fundamental. As espécies e fótons produzidos pelo hélio ionizam as moléculas eluídas da coluna cromatográfica (LOPES, 2021; MENEZES, 2022).

Existem algumas vantagens na utilização do detector BID em comparação a outros. Primeiramente, ao utilizar um plasma de baixa temperatura e boa estabilidade é diminuído o ruído no detector e flutuações do plasma, associadas a variações de temperatura e de eventuais desgaseificações nas paredes do gerador de plasma. Como consequência, há obtenção de respostas reprodutíveis, mesmo após o uso prolongado do equipamento. Outro ponto positivo é a alta sensibilidade do detector, podendo analisar compostos de baixo peso molecular, não sendo possível em detectores FID ou MS, por exemplo. O detector BID é sensível a gases não combustíveis, tais como  $\text{SO}_2$ , gases nobres e  $\text{CO}_2$ , diferentemente do FID. O BID também apresenta sensibilidade para a determinação de uma maior variedade de moléculas, superando o TCD. Por fim, apesar de necessitar de gás hélio com pureza superior ao demais detectores (99.9999%) como o FID (99.999%), o BID necessita de um único gás para gerar o plasma e como gás de arraste, enquanto que o FID necessita de dois. Além de consumir menos gás no sistema do que o detector MS (LOPES, 2021).

### 2.3.6 Utilização do GC-BID para quantificação de $\text{CO}_2$

Estudos promissores utilizam a cromatografia gasosa como método de identificação e quantificação de alguns gases causadores de poluição atmosférica, como o  $\text{NO}_2$  e o  $\text{CO}_2$ , visto a alta sensibilidade, exatidão e precisão do método.

Zhang et al. (2013) utilizou a cromatografia gasosa equipada com um detector de captura de elétrons - ECD - para medir  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  atmosféricos. No trabalho, notou-se que o  $\text{CO}_2$  atmosféricos interferia na análise de  $\text{N}_2\text{O}$ , podendo ser corrigido otimizando o método adicionando um pequeno fluxo com o gás problemático.

Pascale (2017) desenvolveu um método analítico para análise de gases de efeito estufa utilizando o detector de descarga de barreira dielétrica - BID, determinando simultaneamente  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$  coletados de Estações de Tratamento de Águas Residuais. A injeção da amostra foi feita no modo direto e utilizou gases P.A. para criação de uma curva de calibração. O estudo teve bom resultado, sendo validado nos parâmetros regulamentados, podendo ser aplicado para quantificar até 5,3 ppm<sub>v</sub> de  $\text{CO}_2$  e 62,0 ppb<sub>v</sub> for  $\text{N}_2\text{O}$ .

No âmbito catalítico, Iguchi e Tokudome descreveram no período de 2015 a 2018 o monitoramento da conversão catalítica de  $\text{CO}_2$  em CO e de outras espécies ( $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ ). Caniani monitorou em 2019,  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$  de tanques em uma instalação de recuperação de recursos hídricos. Amodeo analisou em 2018,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  de um aterro sanitário.

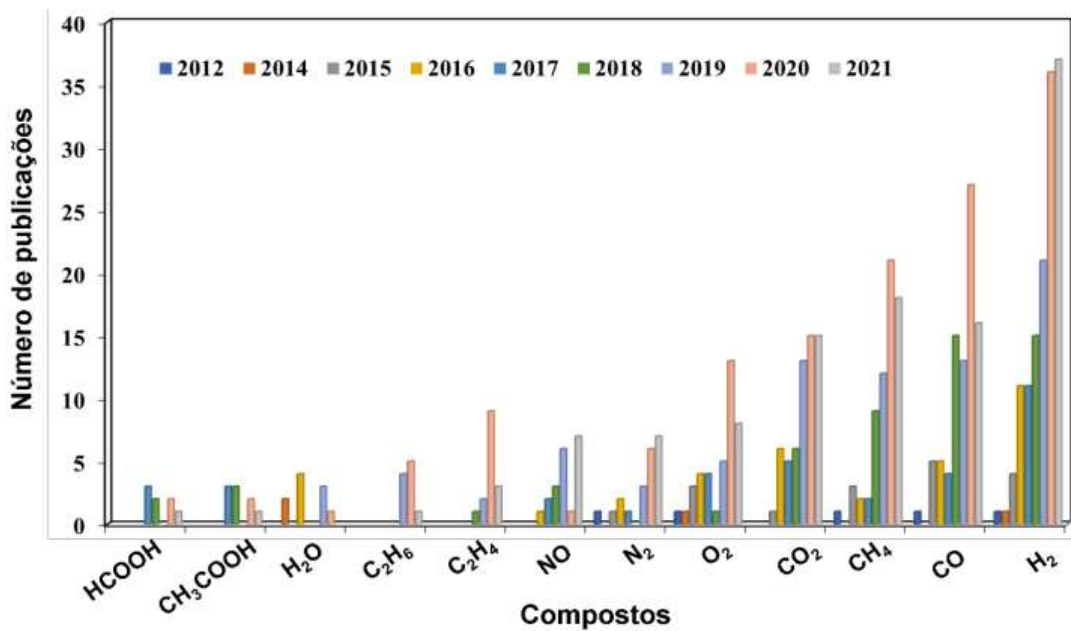
Batista (2022) objetivando análises de emissões veiculares, tendo em vista seu alto potencial poluidor e ineficiência de controle e fiscalização por meio de métodos analíticos

identificadores e quantificadores desses gases, desenvolveu um amostrador portátil para captura de emissões de escapamentos de veículos do ciclo diesel. O protótipo era uma espécie de amostrador passivo acrescido de um dispositivo de pré-concentração do analito, que foi acoplado no escapamento de veículos para coleta dos gases emitidos. Os compostos capturados pelo aparato, primordialmente o CO<sub>2</sub>, foram identificados por um método de determinação desenvolvido por cromatografia gasosa com coluna HP-PLOT Q e detector por ionização de descarga de barreira dielétrica (GC/BID).

Menezes (2022) desenvolveu um método analítico empregando cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização por descarga de barreira dielétrica (GC/BID), empregando o mesmo dispositivo de pré-concentração e captura utilizado por Batista (2022). O estudo foi centralizado na análise de emissões veiculares de compostos orgânicos voláteis (COVs), em especial a classe denominada de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

Avaliando o número de estudos utilizando o detector BID desde 2012, percebe-se que o CO<sub>2</sub> é o quarto composto mais testado, como mostrado na Figura 10.

Figura 10 - Publicações de analitos mais estudados por GC-BID de 2012 a 2021



Fonte: Lopes, 2021

Em meio a esse cenário, percebe-se o potencial de aplicabilidade e efetividade de análises de CO<sub>2</sub> empregando a técnica analítica, bem como o uso do detector BID.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada no presente trabalho baseou-se em três testes distintos de identificação e quantificação de CO<sub>2</sub> utilizando um dispositivo funcionalizado de pré-concentração do analito em questão.

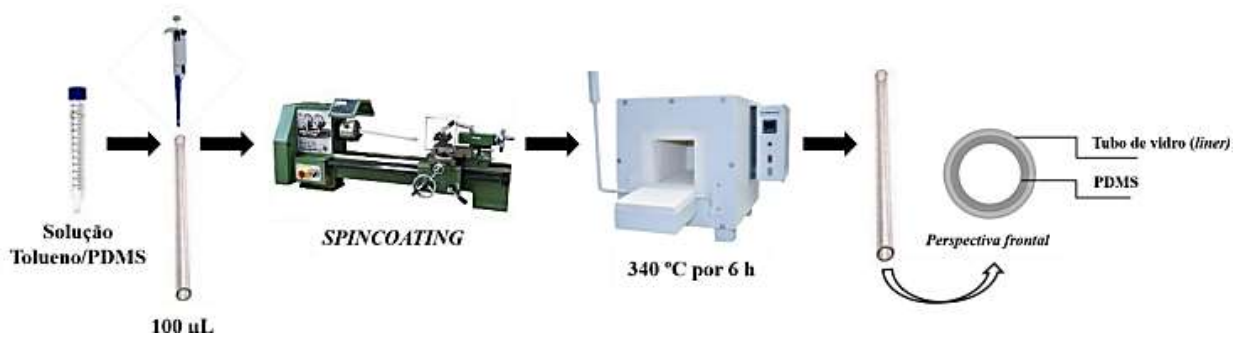
#### 3.1 *Liner* funcionalizado com PDMS

As análises foram realizadas no Cromatógrafo Gasoso Nexis 2030 Shimadzu com detector de ionização de descarga de barreira dielétrica (BID) e coluna RT-Q-BOND, disponibilizados no INTECHLAB no Campus Nova Gameleira do CEFET-MG. O dispositivo é um tubo de vidro contido em equipamentos cromatográficos, denominado *liner* (tubos de borossilicato com diâmetro externo de 5 mm, diâmetro interno de 3,4 mm e comprimento de 95 mm) revestido internamente com o polímero específico, ambos produzidos no Laboratório de Tecnologias Integradas (INTECHLAB) do CEFET-MG.

O *liner* utilizado nessa pesquisa, foi impregnado com o composto polimérico polidimetilsiloxano (PDMS), idealizado e criado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Tecnologias Integradas (INTECHLAB) do CEFET-MG, intitulado como *Flux Extration Device in tube* (IT-FEx). Esse dispositivo está protegido sob a patente n° BR1020180731670 com o título “Dispositivo revestido internamente com fase polimérica absorvente para captura e pré-concentração de compostos orgânicos em solução”.

O PDMS utilizado foi primeiramente extraído a partir de cola de silicone acético marca TEKBOND e tolueno. A mistura foi deixada em agitação durante 3 horas com o auxílio de um agitador magnético. Decorrido o tempo, centrifugou-se até a separação das fases, em uma centrífuga por 10 min sob rotação de 4000 rpm. A parte mais clara das soluções foi separada e depositada no interior do *liner* usando um equipamento fabricado no INTECHLAB do CEFET-MG seguindo a técnica *spincoating*, a 250 rpm. A metodologia empregada nesta etapa se baseia em Caldeira (2020) e Menezes (2022) e está representada na Figura 11, bem como os equipamentos utilizados na Figura 12.

Figura 11 - Representação esquemática do procedimento de impregnação do *liner*



Fonte: Menezes,2022

Figura 12 - *Spincoating* (a) e do dispositivo *liner* revestido (b)



Fonte: Oliveira, 2021

Para as análises realizadas, utilizou-se 4 *liners*. Os *liners* intitulados como L1, L2 e L3 foram utilizados no trabalho de Menezes (2022) a espessura obtida para o revestimento interno do tubo é de aproximadamente 29 µm e massa semelhante de PDMS de 0,006 g. O *liner* L4 foi utilizado no estudo de Oliveira, 2021, e possui espessura do filme polimérico de aproximadamente de 80 µm e massa semelhante de PDMS de 0,025 g.

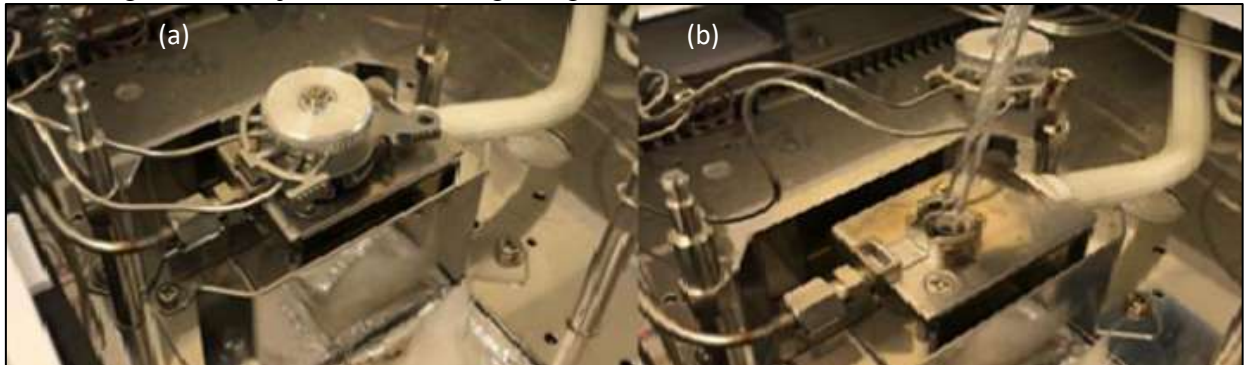
### 3.2 Métodos de injeção utilizando GC-BID

As análises foram feitas no Cromatógrafo Gasoso Nexis 2030 Shimadzu com detector BID. Os primeiros testes foram realizados utilizando a coluna HP-PLOT Q, da marca Agilent, de sílica fundida com a espessura de 40 µm, formato de 7 polegadas, diâmetro interno de 0,53 mm, comprimento de 30 m, que pode atuar em uma faixa de temperatura de -60°C a 270/290°C.

Foram utilizados dois métodos de injeção no estudo, empregando injeção automática e a injeção manual. Na primeira, a amostra é colocada dentro de um *vial* e injetada de maneira uniforme na coluna. Já na segunda, a amostra está adsorvida no *liner* revestido pelo polímero e é desorvida ao ser aquecida.

A figura 13 mostra o *liner* sendo inserido pela abertura superior do injetor do cromatógrafo.

Figura 13 – Injetor do cromatógrafo gasoso (a) e *liner* sendo inserido (b)



Fonte: Oliveira et. al, 2022

O método de análise inicial foi adaptado do manual de métodos da Agilent, de acordo com o documento de Processos de Análises de Gases para a coluna HP-PLOT Q, com a linha de base para resolução de ar/CO e CO<sub>2</sub>, sendo adaptado para as condições de uso para o detector BID.

Este apresentou as seguintes condições:

- Volume de injeção de 1,0  $\mu\text{L}$ ; temperatura do injetor de 150°C; injeção automática no modo Split (20:1); modo alta pressão de 200 kPa.
- Gás de arraste: Hélio; fluxo de 1,07 mL min<sup>-1</sup>; velocidade linear de 36,0 cm s<sup>-1</sup>.
- Programação de temperatura na coluna para 100°C
- Temperatura do detector de 250°C.

Em seguida, mudou-se a coluna para a RT-Q-BOND, da marca Restek, de sílica fundida com a espessura de 20  $\mu\text{m}$ , formato de 7 polegadas, diâmetro interno de 0,53 mm, comprimento de 30 m e temperatura máxima de 280/300°C. O IT-FEx é inserido na câmara de injeção do cromatógrafo onde ocorre a desorção dos compostos adsorvidos. Foram modificados parâmetro como temperatura do injetor, o modo split, a pressão de injeção, a temperatura da coluna e do detector.

O método final modificado apresentou as seguintes condições:

- Volume de injeção de 1,0  $\mu\text{L}$ ; temperatura do injetor de 100 °C; injeção automática no modo Split (10:1); modo baixa pressão de 41,9 kPa.



- Gás de arraste: Hélio; fluxo de  $1,07 \text{ mL min}^{-1}$ ; velocidade linear de  $36,0 \text{ cm s}^{-1}$ .
- Programação de temperatura na coluna para  $30^\circ\text{C}$  / isoterma.
- Temperatura do detector de  $180^\circ\text{C}$ .

### 3.3 Amostragem utilizando *vial* e $\text{CO}_2$ P.A.

Amostragem foi feita injetando dióxido de carbono P.A diretamente no *vial* com auxílio de uma mangueira. Após cerca de 15 segundos de injeção, o *vial* é fechado e levado ao cromatógrafo.

### 3.4 Amostragem estática utilizando $\text{CO}_2$ P.A.

A amostragem foi realizada em sistema fechado de formato cúbico, em material acrílico e volume de  $0,008 \text{ m}^3$ . O objeto possui duas entradas na parede frontal para acoplamento de dois fluxômetros e uma entrada na parede posterior para encaixe do IT-FEx, conforme ilustrado na Figura 14. O sistema foi construído e utilizado no estudo de Batista, 2022.

Figura 14 - Sistema com fluxômetros conectados



Fonte: BATISTA, 2022

A fim de construir uma curva de calibração, para cada amostragem proposta aplicou-se um fluxo gasoso em diferentes proporções de ar e  $\text{CO}_2$ . Para isso, conectou-se um dos

fluxômetros da marca SHLLJ ao cilindro de CO<sub>2</sub> padrão analítico da marca Air Products, e o outro fluxômetro a um compressor de ar marca ODONTO Press 30L, utilizando mangueiras de borracha. Utilizou-se fita veda rosca na tampa e nas conexões do sistema e quatro grampos tipo sargento 200x315x60 mm da marca Mtx para fixar a tampa, como ilustrado na Figura 15.

Figura 15 - Sistema fechado por sargentos e com *liner* acoplado – À esquerda temos uma vista frontal e à direita uma vista lateral com destaque para o encaixe do *liner* circulado.



Fonte: A autora

No primeiro ensaio, testaram-se *liners* L1, L2 e L3, com massa de PDMS semelhantes para um possível teste de equivalência. Aplicou-se então uma proporção de 10 L min<sup>-1</sup> de ar e 10 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Após equalização do fluxo, o IT-FEx foi inserido na parede posterior e exposto ao analito por 1 minuto. Em seguida, o dispositivo foi levado ao cromatógrafo. O procedimento foi aplicado para cada *liner*.

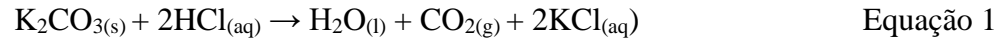
Posteriormente, no segundo ensaio, aplicou-se a mesma proporção de ar:CO<sub>2</sub> e procedimento do ensaio anterior, modificando somente o tempo de exposição do IT-FEx ao analito, sendo eles 5, 10 e 30 segundos. Os *liners* foram levados imediatamente ao cromatógrafo.

Por fim, no último ensaio, testou-se o *liner* L4, de massa de PDMS ligeiramente maior comparando-se aos anteriores, em duas proporções de ar:CO<sub>2</sub>, sendo elas 5 L min<sup>-1</sup> de ar e 5 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> e 10 L min<sup>-1</sup> de ar e 10 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Seguiu-se a mesma metodologia anterior e o dispositivo foi exposto por 5 segundos, 10 segundos e 5 minutos. Os testes foram realizados em triplicata.



### 3.5 Amostragem utilizando CO<sub>2</sub> produzido *in-loco*

Estes ensaios consistiram no trapeamento de CO<sub>2</sub> obtido por meio da reação entre o carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) anidro P.A. – ACS marca Dinâmica e lote 84888 e uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico (HCl) preparada a partir do ácido clorídrico 37% P.A. – ACS da marca Neon e lote 31773. A equação 1 representa a reação que produz o gás de interesse.



O ensaio foi realizado em um reator cilíndrico de *nylon*, o qual possui somente um orifício superior no formato de encaixe do IT-FEx, como ilustrado na Figura 16. Foram adicionados, então, 25,0 mg de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 10,0 mL de HCl, e em seguida o *liner* foi acoplado de maneira que uma extremidade fosse exposta ao CO<sub>2</sub> gerado e a outra vedada por uma tampa de silicone. Agitou-se o reator em movimento circulares por 30 segundos, e a reação perdurou por 3 minutos. Passado esse período, o *liner* foi levado ao cromatógrafo para análise. Essa metodologia foi repetida com 50,0, 60,0, 75,0, 100,0 mg de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sempre em triplicata.

Figura 16 - Reator para obtenção de CO<sub>2</sub>



Fonte: A autora

A fim de evitar adsorções não desejadas, bem como perdas do gás capturado, durante o transporte do *liner* do local da amostragem até o cromatógrafo, após cada exposição o *liner* contendo o analito foi vedado nas duas extremidades com auxílio de tampas de borracha e

transportado em um tubo de vidro com tampa contendo espuma de poliestireno ao fundo para proteção do dispositivo. A armazenagem está ilustrada na Figura 17.

Figura 17 - Armazenamento para transporte do *liner* entre amostragem e análise



Fonte: A autora

### 3.6 Bloco aquecedor para injeção de gases

Para esse ensaio foi idealizado um bloco maciço de alumínio de dimensões 78x45x45 mm, contendo dois encaixes, um superior para conexão de uma resistência e um lateral para o termo par. O objeto possui um frontal que transpassa a peça, com diâmetro equivalente ao *liner*. O bloco está representado na Figura 18, e foi revestido por uma camada de material isolante térmico para fins de proteção do operador na análise.

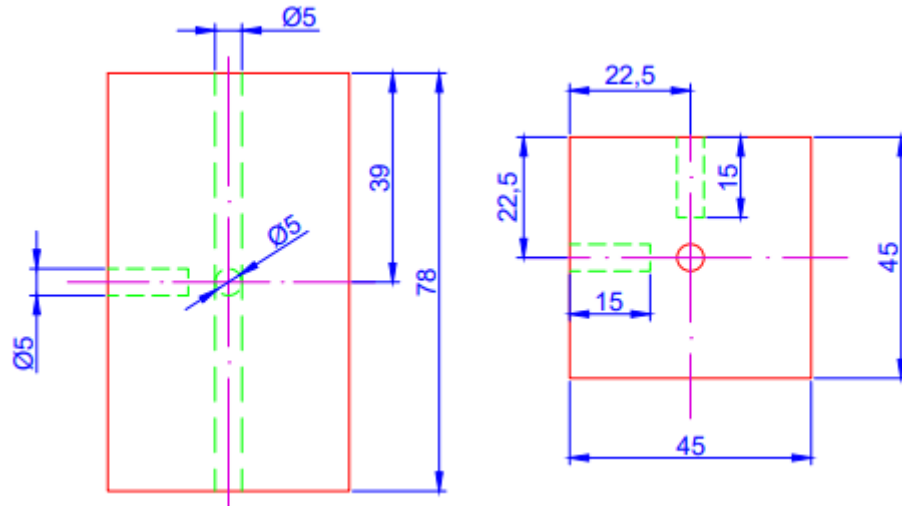
Figura 18 – Bloco de alumínio com camada protetora de material isolante



Fonte: A autora

A figura 19 mostra um desenho técnico do bloco utilizado.

Figura 19 – Desenho técnico do bloco utilizado. À esquerda a vista superior e à direita a vista frontal (Escala 1:1, cotado em milímetros)



Fonte: A autora

O bloco foi acoplado no injetor de gases do GC e aquecido a aproximadamente 80°C. O *liner* foi inserido com uma extremidade fechada pela tampa de borracha e após um minuto injetou-se a amostra no cromatógrafo, pelas válvulas externas presentes nesse tipo de injetor. A figura 20 ilustra a configuração da injeção.

Figura 20 – Configuração do bloco aquecido acoplado ao injetor de gases com o *liner* em seu interior.

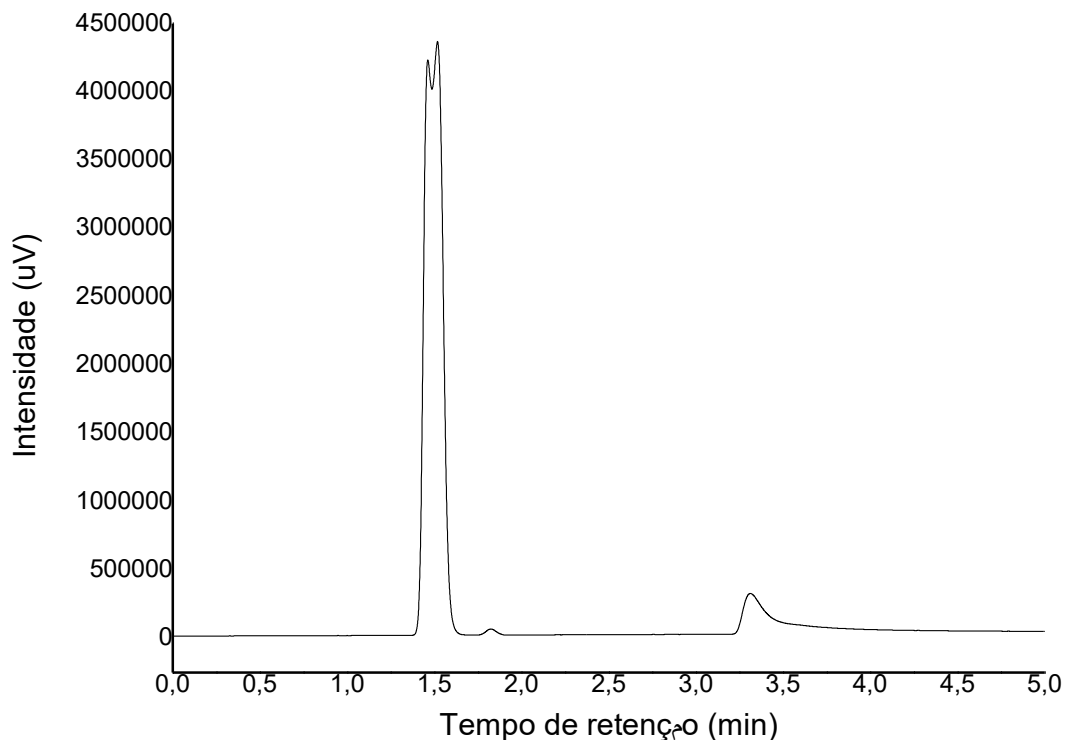


Fonte: A autora

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, para identificar o tempo de retenção do analito e testar eficiência do equipamento, a coluna utilizada, o método analítico e o detector BID, utilizou-se a injeção automática com a amostra no *vial*. Logo, observou-se que o cromatograma obtido, ilustrado na Figura 21, não possuía simetria, visto o aspecto do primeiro pico, relacionado ao ar ( $N_2$ ,  $O_2$  e  $CO$ ), e a cauda presente no segundo pico, relacionado com o  $CO_2$ .

Figura 21 – Cromatograma inicial ar/ $CO_2$  com baixa resolução utilizando o método inicial, modo de injeção automática e coluna HP-PLOT

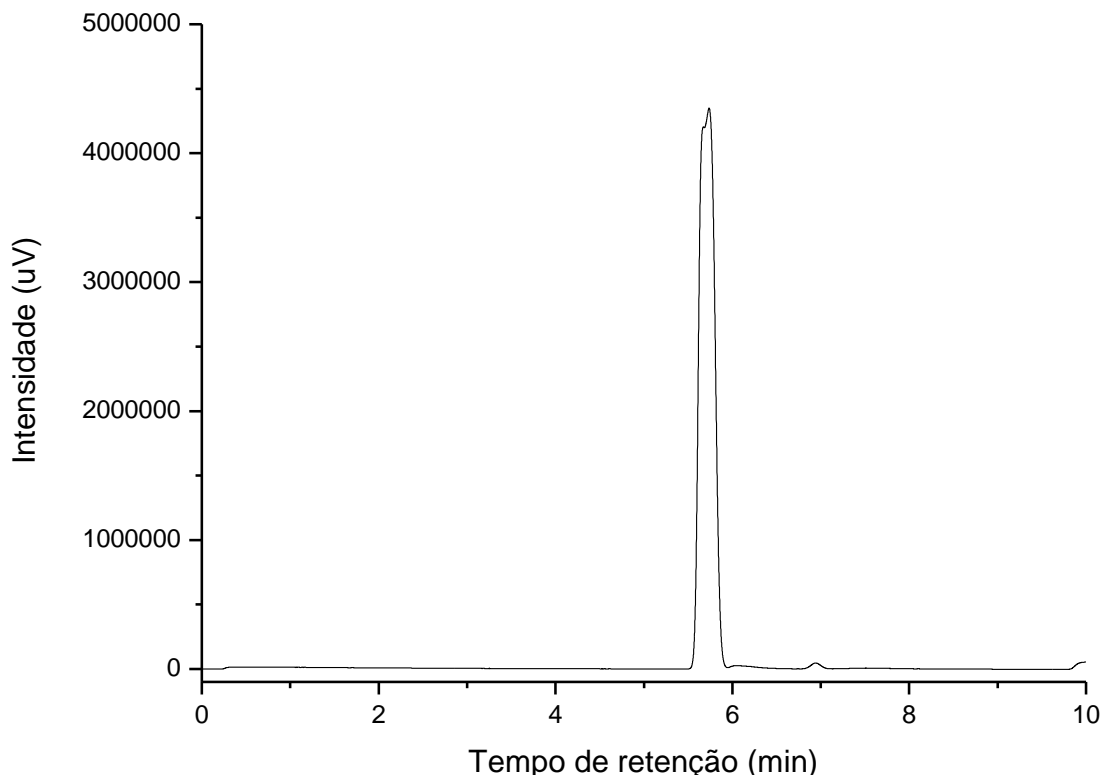


Fonte: A autora

A fim de melhorar o formato dos picos no cromatograma, fez-se a primeira mudança, a troca da coluna HP-PLOT Q para RT-Q-BOND. Ambas colunas capilares da categoria PLOT, tidas como equiparáveis devido a presença de mesma fase estacionária, composta por poliestireno-divinilbenzeno (DVB), eficiente para separação de gases como o  $CO_2$  (SUPELCO, 2020). Pelo aspecto arrastado do pico de  $CO_2$ , optou-se pela troca por uma coluna nova, nunca antes usada. A RT-Q-BOND possui espessura do filme adsorvente menor que a HP-PLOT Q, o que influencia na interação com a amostra de maneira que os analitos eluam de maneira mais homogênea e simétrica.

Após a troca de coluna, analisou-se novamente utilizando o mesmo método inicial. Observou-se então que o composto levou mais tempo para ser detectado pelo BID, o que não era desejado, pois a corrida se tornou mais longa indicando que a interação do analito com a coluna está sendo demasiadamente grande. Além disso, notou-se que houve um arraste do primeiro pico, podendo ser visto como uma coeluição com o segundo pico, o que distancia ainda mais da boa resolução esperada, observado na figura 22.

Figura 22 – Cromatograma após troca de coluna, método inicial e modo de injeção automática

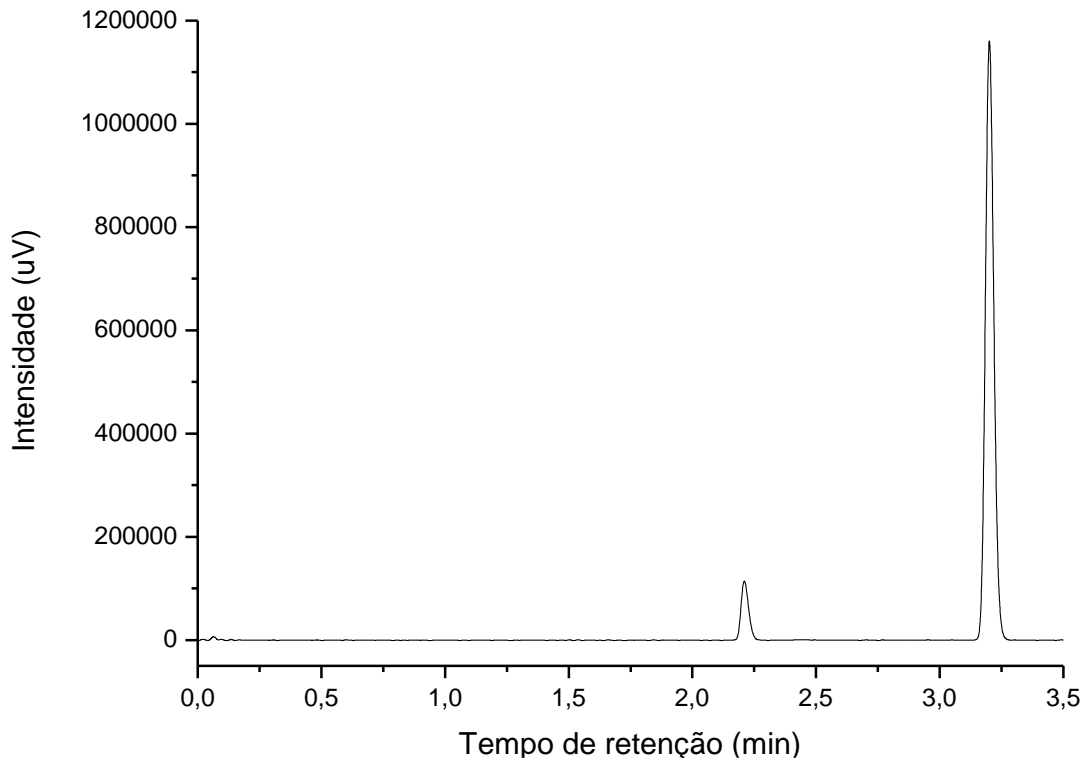


Fonte: A autora

A fim de melhorar a eficiência da eluição, foram modificados alguns parâmetros no método analítico, como a temperatura do injetor, o tipo de injeção, a temperatura da coluna e a temperatura do detector. A temperatura do injetor foi diminuída pois acreditou-se que a desorção estava acontecendo muito rápido, dificultando a quantificação correta dos picos, visto o não controle da injeção da amostra. A mudança de *split* para *splitless* foi embasada em estudos com microextração em fase sólida, nos quais, comumente utilizam esse modo a fim de injetar na coluna o máximo de amostra possível (OLIVEIRA, 2021). A diminuição da temperatura da coluna permite que o analito interaja mais com a fase estacionária e melhore a resolução dos picos. O aumento no fluxo do gás de arraste faz com que o tempo de corrida diminua, já que a amostra será carregada de maneira mais veloz pela coluna e conseqüentemente os picos serão

detectados mais rapidamente. O cromatograma obtido posterior à essa segunda mudança foi considerado satisfatório pois os picos aparentam resolução satisfatória e a corrida está mais curta, como está explicitado pela figura 23.

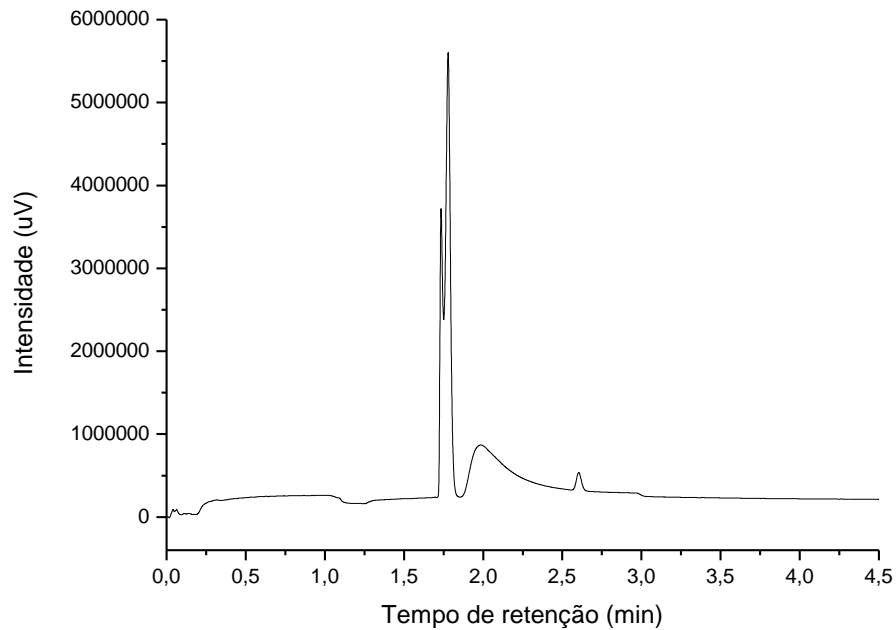
Figura 23 – Cromatograma com o método no modo *splitless*, modo de injeção automática e coluna RT-Q-BOND



Fonte: A autora

Nessa segunda fase de análises, utilizou-se os *liners* L1, L2 e L3, de massas de PDMS semelhantes, no sistema acrílico fechado e aplicou-se os fluxos de ar:CO<sub>2</sub>. A injeção destes no sistema cromatográfico foi feita de forma manual. Notou-se então um arraste muito pronunciado do primeiro pico, relacionado com o ar, bem como sua coeluição com o segundo pico, referente ao analito. Nesse perfil de cromatograma, dificultaria a correta integração do pico alvo, prejudicando a futura etapa de quantificação. O aspecto geral dos cromatogramas obtidos está expresso na figura 24.

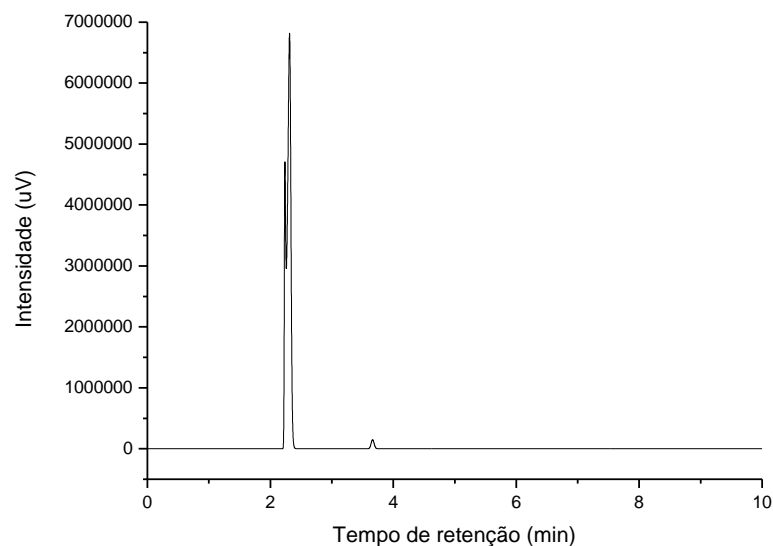
Figura 24 – Primeira injeção manual da amostra utilizando *liners* L1, L2 e L3 e coluna RT-Q-BOND



Fonte: A autora

Assim foi observado que um volume elevado de ar (atmosférico) estava sendo injetado no cromatógrafo. Para a resolução dessa barreira analítica, testou-se então diminuir o volume de amostra injetada na coluna. Para isso alterou o modo *splitless* para *split 10:1*. Obteve-se então o cromatograma ilustrado pela figura 25, na qual se vê que os picos encontram-se bem solvidos, sem caudas indesejáveis.

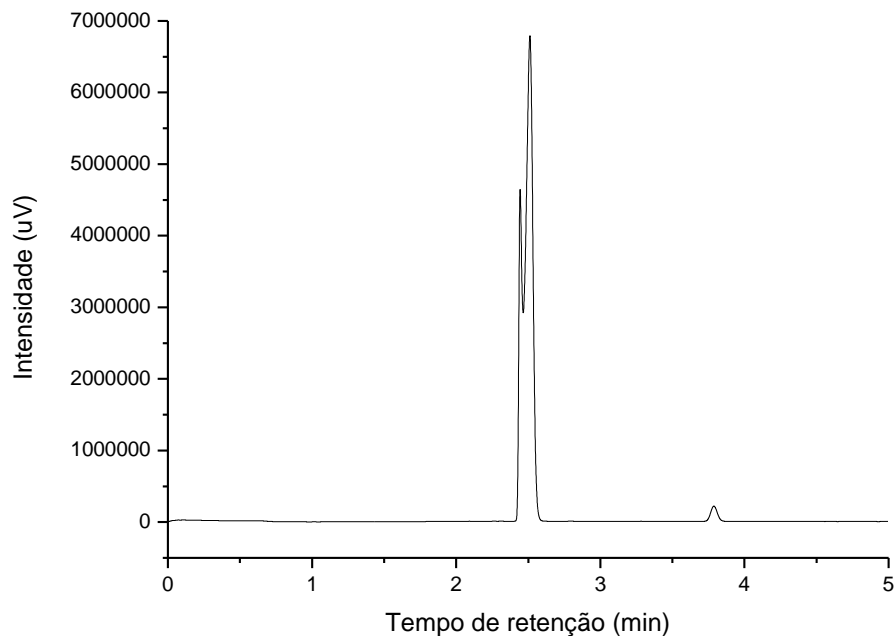
Figura 25 – Cromatograma com modo de injeção manual utilizando *liners* L1, L2 e L3, *split 10:1* e coluna RT-Q-BOND



Fonte: A autora

Entretanto, ao replicar as análises em tempos progressivos de exposição do *liner* ao analito, as áreas correspondentes as concentrações do analito não estavam modificando. Testou-se então aumentar a temperatura do injetor novamente, a fim de que todo o analito fosse desorvido durante a corrida. Obteve-se então o cromatograma com o método melhorado, ilustrado na figura 26. Notou-se que ar possui tempo de retenção em cerca de 2 minutos e meio e o CO<sub>2</sub> em 3,75 minutos.

Figura 26 – Cromatograma com modo de injeção manual aplicando o método cromatográfico final utilizando *liners* L1, L2 e L3, temperatura do injetor mais elevada e coluna RT-Q-BOND



Fonte: A autora

O método final, após todas as alterações, tem os seguintes parâmetros listados na Tabela

1.

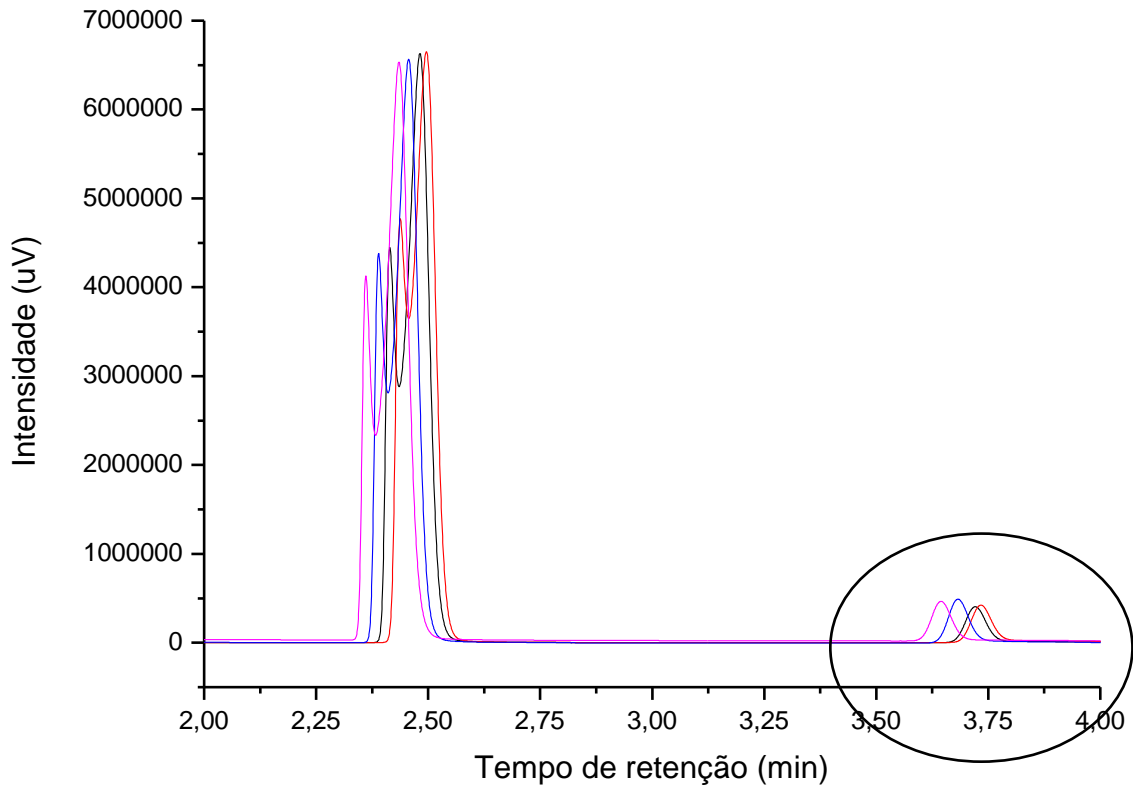
Tabela 1 - Método final modificado

Parâmetros	Condições alteradas
Temperatura do injetor	150 °C
Volume de injeção	1 µL
Modo de injeção	Split 10:1
Fluxo de Hélio	1,07 mL min <sup>-1</sup>
Velocidade linear	36,0 cm s <sup>-1</sup>
Temperatura da coluna	30 °C
Programação	Isoterma
Tempo de corrida total	5 min



Um fenômeno interessante foi observado ao plotar quatro cromatogramas sobrepostos. Notou-se que o tempo de retenção sofre certo deslocamento, mesmo que mínimo, como ilustra a figura 27.

Figura 27 – Alteração nos tempos de retenção com enfoque nos picos relacionados ao CO<sub>2</sub> utilizando o *liner* L4, método final, modo de injeção manual e coluna RT-Q-BOND



Fonte: A autora

Isso pode ser justificado pelo próprio método de captura, análise e características do analito. Ao realizar a injeção no método automático, a amostra é diretamente injetada no sistema, de maneira homogênea e tempo padrão do equipamento. Já quando a injeção é manual, o *liner* é colocado por um operador, o qual não segue um padrão integralmente igual em cada injeção, o que torna o processo suscetível a modificações. Outra justificativa é a pequena massa do CO<sub>2</sub>, a qual facilita a dessorção do analito, podendo ser carregado aos poucos pela coluna no decorrer do processo manual.

O ar funciona como uma espécie de padrão interno, ou seja, o sinal percebido pelo detector não é relacionado ao próprio analito somente e sim a razão entre o sinal analito e a

espécie de referência. A percepção desse padrão interno compensa erros percebidos da análise, visto que a resolução dos picos é sempre a mesma (SKOOG, 2006).

Para calcular a resolução dos picos cromatográficos, utiliza-se a equação 2,

$$R = \frac{2(tr_{analito\ a} - tr_{analito\ b})}{W_a + W_b} \quad \text{equação 2}$$

sendo  $tr$  o tempo de retenção, e  $W$  a largura da base do pico.

Calculando-se para cada um dos quatro cromatogramas mostrados na figura 23, tem-se uma resolução de 8,34 para todos, indicando que mesmo deslocados pelo fator citado anteriormente, a resolução dos picos não foi alterada. Sabe-se que se a resolução for maior do que 1,5 mostra que os analitos foram essencialmente separados (SKOOG, 2006). Observou-se então que a separação foi efetiva.

Ao continuar os testes, percebeu-se que a linearidade esperada no aumento das áreas dos picos não foi atingida com nenhum dos *liners* testados. Esse fato pode ser justificado com algumas situações observadas:

1º: A caixa acrílica apresentou diversos problemas de vedação, sendo a maioria sanados durante os experimentos; entretanto não houve averiguação concreta de que a saída do fluxo que percorreu o *liner* foi realmente a soma dos dois fluxos de entrada;

2º: O ar injetado por um dos fluxômetros no sistema de acrílico contém  $CO_2$  presente na atmosfera, o que gera um erro na quantificação final;

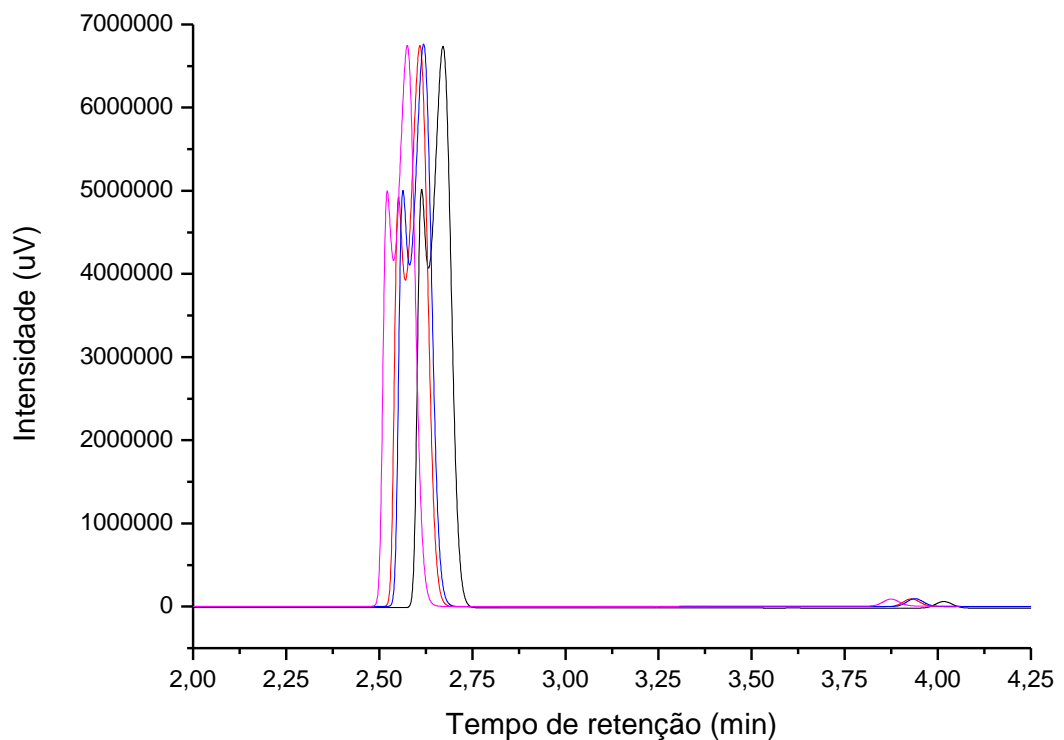
3º: Para a inserção do *liner* no cromatógrafo, é preciso abrir a câmara injetora, o que ocasiona entrada do ar atmosférico na mesma; além disso, a própria abertura do *liner* pode adsorver mais analito.

O terceiro ponto exposto foi testado abrindo a câmara injetora, tirando e colocando o *liner*, e em seguida fechando-a. Confirmou-se que há um erro inerente a essa exposição, e esse se repete e pode ser estimado, como ilustrado pelos cromatogramas da figura 28. Na tabela 2 são indicadas as áreas dos picos de oito cromatogramas obtidos bem como a média dessas.

Tabela 2 - Áreas dos picos relacionadas ao erro atmosférico identificado em oito cromatogramas

Cromatograma	Área do pico
1	265285
2	302821
3	312562
4	314316
5	265458
6	430705
7	327768
8	313846
<b>média</b>	<b>316595</b>

Figura 28 - Cromatogramas com erros do ambiente que se repetem



Fonte: A autora

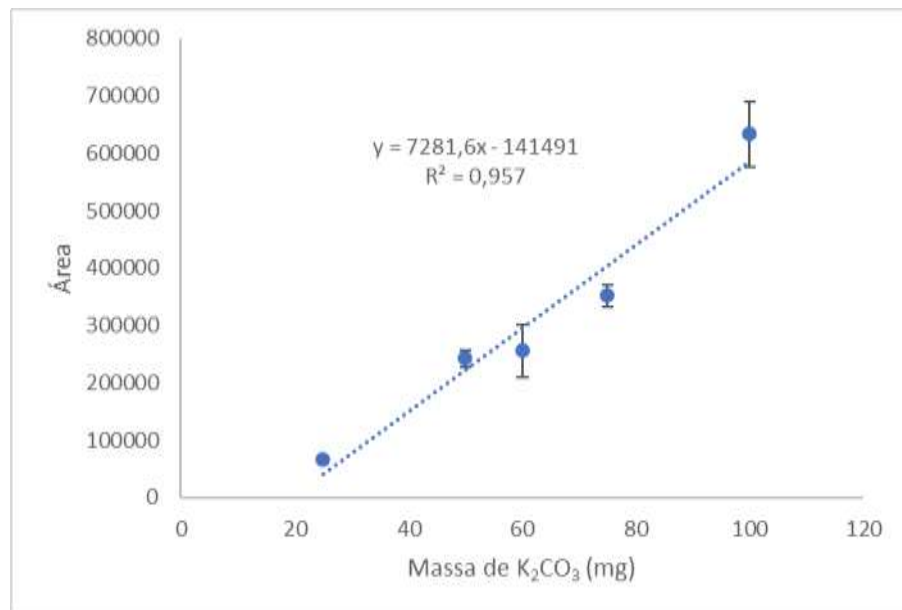
Tendo em vista as incertezas intrínsecas a amostragem feita no sistema acrílico, optou-se em realizar nova medição em um reator controlado. Reagiu-se então cinco variadas massas de  $K_2CO_3$  no reator com HCl em excesso, a fim de que todo o carbonato seja convertido a dióxido de carbono. As áreas de cada triplicata para cada massa de  $K_2CO_3$ , bem como a média,

o desvio padrão e o coeficiente de variação estão dispostos na tabela 3. Retirou-se a média do erro já observado anteriormente e plotou-se o gráfico ilustrado na figura 29.

Tabela 3 - Áreas dos picos de CO<sub>2</sub> obtidas no teste de linearidade

Massa de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25	50	60	75	100
<b>Réplica 1</b>	58716,8	235770,9	285794,9	332061,9	607021,9
<b>Réplica 2</b>	68767,8	258862,9	203469,9	354755,9	593679,9
<b>Réplica 3</b>	69220,8	232876,9	279710,9	370031,9	698817,9
<b>Média</b>	65568,5	242503,5	256325,2	352283,2	633173,2
<b>Desvio padrão</b>	5938,0	14241,3	45875,03	19105,39	57240,01
<b>CV (%)</b>	9,056231	5,872616	17,8972	5,423303	9,040182

Figura 29 – Gráfico de linearidade



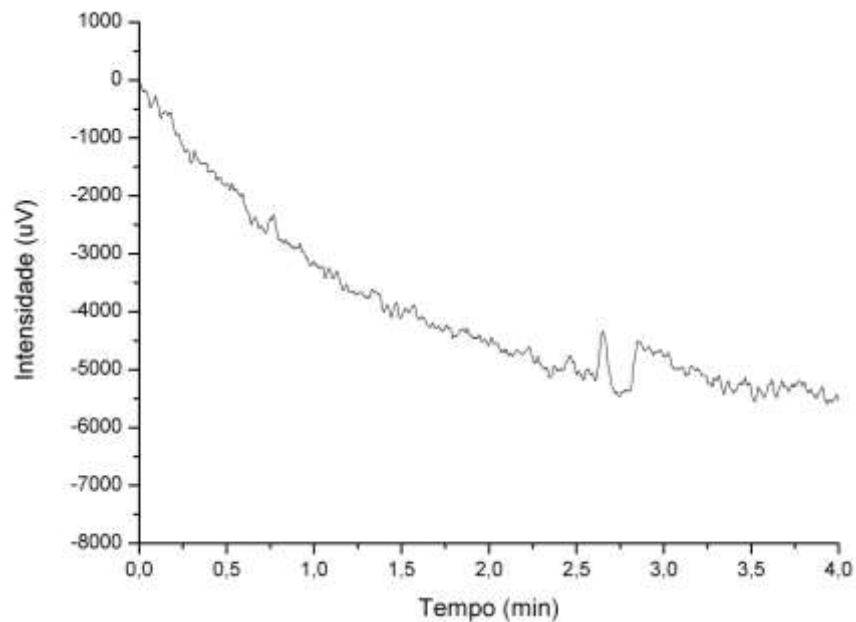
Fonte: A autora

O valor de R<sup>2</sup> encontrado não pode ser considerado ideal, visto que não está tão próximo de 1, o que indicaria um bom ajuste dos dados obtidos, bem como uma relação linear satisfatória entre eles. Todavia, em meio ao cenário de erros intrínsecos a análise, como a interferência da atmosfera, uso de massa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, tempo de reação e exposição, o valor encontrado é promissor e indica a efetividade na captura CO<sub>2</sub> e o indício de possibilidade de quantificação

do composto. Tendo isso, pode-se minimizar esses problemas incluindo mais pontos a curva, sendo esses mais simétricos, a fim de observar uma linearidade entre massa de reagente adicionado e sinal detectado pelo equipamento.

Para demonstrar que a corrida cromatográfica dessorve todos os compostos durante a análise, repetiu-se a análise demonstrando que não há efeito memória visto que a média do ruído gira em torno de 1000  $\mu\text{V}$ . O cromatograma obtido está exposto na figura 30.

Figura 30 – Cromatograma de efeito memória



Fonte: A autora

O último teste baseou-se na dessorção dos analitos adsorvidos no *liner* por meio do aquecimento de um bloco de alumínio acoplado no injetor de gases do GC. Observou-se que mesmo tendo alterado o método de injeção a abertura do *liner* para encaixar no bloco o expõe a atmosfera, gerando erro semelhante ao citado na injeção manual, tornando a amostragem não satisfatória.

Por fim, observou-se que o *liner* L4, que possuía maior espessura de PDMS em seu revestimento apresentou os melhores resultados tendo em vista os *liners* L1, L2 e L3 semelhantes. Isso se deve ao próprio processo de adsorção e dessorção do polímero.

## 5 CONCLUSÃO

As análises realizadas contribuíram para o desenvolvimento do método de amostragem, identificação e quantificação de dióxido de carbono. A cromatografia gasosa associada ao detector por ionização de descarga de barreira dielétrica se mostrou como uma técnica analítica sensível e precisa para identificação e futura quantificação de CO<sub>2</sub>. A utilização da coluna RT-Q-BOND e o controle dos parâmetros do método cromatográfico empregado foram eficientes para a eluição dos compostos presentes na atmosfera com resolução satisfatória.

O dispositivo de captura de CO<sub>2</sub>, IT-FEx, teve êxito na função proposta, visto que possibilitou a adsorção de compostos gasosos, neste caso em especial, o dióxido de carbono. Pode-se então empregá-lo como instrumento de amostragem a ser utilizado em trabalhos futuros, tendo em vista otimização do método de injeção da amostra.

A detecção de sinais lineares em função da variação da quantidade do analito mostra que o dispositivo IT-FEx é promissor na captura de CO<sub>2</sub>, o que permitirá a quantificação desse analito. Os ensaios indicaram a ocorrência de um erro associado ao processo de injeção da amostra no equipamento, resultando na elevação do branco analítico.

Em conclusão, faz-se necessário continuar os estudos com objetivo de minimizar ou eliminar o erro mencionado intrínseco à injeção da amostra, bem como validar o método, contemplando as figuras de mérito exigidas a fim de assegurar a reprodutibilidade dos resultados.

## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Diante das dificuldades encontradas na análise, oriundas principalmente da interferência da atmosfera, há possibilidade e necessidade de ampliar o trabalho experimental envolvendo o aprimoramento do tema. A seguir estão listadas algumas propostas que podem ser aplicadas:

- Aprimoramento da caixa acrílica utilizada na primeira amostragem, efetuando a troca do compressor por um cilindro de ar comprimido, bem como a utilização de um fluxômetro na saída do fluxo para averiguar o real volume de saída;

- Criação de uma atmosfera inerte na entrada do injetor manual, a fim de diminuir a interferência do ar ao abri-lo;

- Adaptação do bloco aquecedor tornando-o um equipamento para dessorção da amostra externamente. Em seguida, a mesma seria capturada por uma seringa e injetada diretamente no GD/BID;

- Criação de um planejamento experimental para testar a variação e combinações dos diferentes parâmetros de amostragem, injeção e análise dessa metodologia, visando a otimização do método;

- Validação analítica com todos os parâmetros indicados pelo INMETRO, como seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção, limite de quantificação e robustez.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL – ABDI. **Subsídios para a elaboração de uma estratégia industrial brasileira para a economia de baixo carbono: caderno 3: nota técnica cimento.** São Paulo, 2012.

AMODEO, C.; SOFO, A.; TITO, M. T.; SCOPA, A. et al. Environmental factors influencing landfill gas biofiltration: Lab scale study on methanotrophic bacteria growth. Secondary Environmental factors influencing landfill gas biofiltration: Lab scale study on methanotrophic bacteria growth. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, 53, n. 9, p. 825-831, 2018. DOI: 10.1080/10934529.2018.1455342.

ANTONIADOU, M.; ZACHARIADIS, G. A.; ROSENBERG, E. Investigating the performance characteristics of the barrier discharge ionization detector and comparison to the flame ionization detector for the gas chromatographic analysis of volatile and semivolatile organic compounds. **Analytical Letters**, v. 52, n. 17, p. 2822–2839, 2019.

BATISTA, Isis Gabriella da Silva. **Desenvolvimento de amostrador portátil para captura de emissões de escapamentos de veículos do ciclo diesel.** Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2022.

BBC, NEWS BRASIL. **COP27: 3 gráficos que mostram piora do Brasil em desmatamento, queimadas e emissões de CO<sub>2</sub>.** Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/brasil-63614414>>. Acesso em 17/11/2022 as 22:40.

BIZERRA, Ayla Márcia Cordeiro; DE QUEIROZ, Jorge Leandro Aquino; COUTINHO, Demétrios Araújo Magalhães. O impacto ambiental dos combustíveis fósseis e dos biocombustíveis: as concepções de estudantes do ensino médio sobre o tema. **Revista Brasileira de Educação Ambiental (RevBEA)**, v. 13, n. 3, p. 299-315, 2018.

BRASIL. **Decreto nº 11.075, de 19 de maio de 2022.** Altera o Decreto nº 11.003, de 21 de março de 2022, que estabelece os procedimentos para a elaboração dos Planos Setoriais de Mitigação das Mudanças Climáticas, institui o Sistema Nacional de Redução de Emissões de Gases de Efeito Estufa.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa Brasil. 2. ed. Brasília, 2014.

CALDEIRA, G. S. **Estudo da reprodução na confecção do dispositivo de captura IT-FEx com diferentes deposições de PDMS para análise de BTEX em águas subterrâneas.** Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2020.

CEPA - CENTRO DE ENSINO E PESQUISA APLICADA. **Transporte no Brasil.** Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1998. Disponível em: <<http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo4A/transportebrasil.htm>>. Acesso em 23/10/2022 às 20:50.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Poluentes.** São Paulo: CETESB, 2018.



- CANIANI, D.; CAIVANO, M.; PASCALE, R.; BIANCO, G. et al. CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O from water resource recovery facilities: Evaluation of emissions from biological treatment, settling, disinfection, and receiving water body. Secondary CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O from water resource recovery facilities: Evaluation of emissions from biological treatment, settling, disinfection, and receiving water body. **Science of The Total Environment**, 648, p. 1130-1140, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.150.
- COLLINS C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO. P. S.. **Fundamentos de cromatografia**. Universidade Estadual de Campinas. Editora da UNICAMP. Campinas, 2006.
- CONTI, J. B. On global climatic changes. **Revista do Departamento de Geografia**, n. 16, p. 70-75. 2005.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 003, 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR.**
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 491, 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar.**
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 492, de 20 de dezembro de 2018. Estabelece as Fases PROCONVE L7 e PROCONVE L8 de exigências do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE para veículos automotores leves novos de uso rodoviário.** Conselho Nacional de Meio Ambiente.
- DRUMM, F. C.; GERHARDT, A. E.; FERNANDES, G. D.; CHAGAS, P.; SUCOLOTTI, M. S.; KEMERICH, P. D. C.. Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. **REGET**, v.18, n.1, p.66-78, 2014.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Balanco Energético Nacional 2018: Ano base 2017**. Rio de Janeiro, 2018.
- FERREIRA, S. L., SANTOS, A. M. D., SOUZA, G. R. D., POLITO, W. L., & MÓDOLO, D. L. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 539-545, 2008.
- FELIZZOLA, J. F., da COSTA, C. F. G., & VASCONCELOS, S. S. **Passo a passo para o uso do cromatógrafo gasoso modelo GC-CP3800 Varian para análises de gases de efeito estufa (GEEs)**. Embrapa Amazônia Oriental. Belém, PA. 2014.
- FEARNSIDE, P. M. Fogo e emissão de gases de efeito estufa dos ecossistemas florestais da Amazônia brasileira. **Forest Ecology and Management**. Estudos avançados, 16 (44), 2002.
- GHG PROTOCOL. Fundação Getúlio Vargas. 2016. Disponível em: <<https://eaesp.fgv.br/centros/centro-estudos-sustentabilidade/projetos/programa-brasileiro-ghg-protocol>>. Acesso em 17/11/2022 as 2:02.
- IGUCHI, S.; HASEGAWA, Y.; TERAMURA, K.; HOSOKAWA, S. et al. Preparation of transition metal-containing layered double hydroxides and application to the photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> in water. Secondary Preparation of transition metal-containing layered double hydroxides and application to the photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> in water. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, 15, p. 6-14, 2016. DOI: 10.1016/j.jcou.2016.04.001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE), **IBGE cidades** (Censo 2010), (2010). Disponível em < <https://cidades.ibge.gov.br/>>. Acesso em 07/09/2022 às 12:37.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Coordenação Geral de Acreditação, v. 6, p. 31, 2016.

JESUS, E. F. R. A importância do estudo das chuvas ácidas no contexto da abordagem climatológica. **Sitientibus**, n. 14, p. 143–153, 1996.

JUNG, S., MUN, S., CHUNG, T., KIM, S., SEO, S., KIM, I., HONG, H., CHONG, H., SUNG, K., KIM, J. AND HONG, Y. Emission characteristics of regulated and unregulated air pollutants from heavy duty diesel trucks and buses. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 19, n. 2, p. 431–442, 2019.

KOTZ, J. C. Química Geral e Reações Químicas. **Cengage Learning**, Volume 1, 9ª edição, 2015.

LEIBING, M.; WINTER, M., WIEMERS-MEYER, S.; & NOWAK, S.. A method for quantitative analysis of gases evolving during formation applied on LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>|| Natural graphite lithium ion battery cells using gas chromatography-barrier discharge ionization detector. **Journal of Chromatography A**, v. 1622, p. 461122, 2020.

LEVIN, K.; LEBLING, K. Emissões de CO<sub>2</sub> chegam a novo recorde em 2019: 6 fatos sobre os últimos dados climáticos. WRI BRASIL. 2019. Disponível em: <<https://www.wribrasil.org.br/noticias/emissoes-de-co2-chegam-novo-recorde-em-2019-6-fatos-sobre-os-ultimos-dados-climaticos>>. Acesso em 14/11/2022 as 00:19.

MACHIN, A. B.. **Efeitos da exposição a poluentes do ar na saúde humana: interações por doenças respiratórias**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

MAGNUSSO, B.; ÖRNEMARK, U. **The fitness for purpose of analytical methods, Eurachem Guide**. LGC, Queens Rd, Teddington, Middlesex, TW11 0LY, United Kingdom, 1998.

MENDES, A.; COSTA, S.; FERREIRA, J.; LEITÃO, J.; TORRES, P.; SILVEIRA, C.; RELVAS, H.; LOPES, M.; MONTEIRO, A.; ROEBELING, P.; MIRANDA, A. I.; TEIXEIRA, J. P.. Impactos da poluição atmosférica na Saúde: perspectivas do projeto FUTURAR. **Boletim Epidemiológico Observações**, v.6, n.9, p.11-46-50, 2017.

MENEZES, Henrique Giácomo Pereira. **Trapeamento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos provenientes de emissões de veículos de carga utilizando dispositivo de extração *in-tube* e análise por cromatografia gasosa**. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2022.

MINAS GERAIS. **Decreto Estadual nº45.229, de 3 de dezembro de 2009**. Regulamenta medidas do Poder Público do Estado de Minas Gerais referentes ao combate às mudanças climáticas e gestão de emissões de gases de efeito estufa e dá outras providências.

MINAS GERAIS. **Decreto Estadual nº 46.674, de 17 de dezembro de 2014.** Altera o Decreto nº 45.229, de 3 de dezembro de 2009, que regulamenta medidas do Poder Público do Estado de Minas Gerais referentes ao combate às mudanças climáticas e gestão de emissões de gases de efeito estufa e dá outras providências.

MOREIRA, J. K. R.; LIMA, A. C. M.; CARDOSO, B. A.; VINAGRE, M. V. A. Avaliação da Qualidade do Ar Através de Parâmetros Biológicos e Visuais nos Bairros de São Brás, Nazaré e Cidade Velha, Belém (PA). **Educação Ambiental em Ação**, v.53, p.1-16, 2015.

NASCIMENTO, R. F. D., LIMA, A. C. A. D., BARBOSA, P. G. A., & SILVA, V. P. A. D. **Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos.** Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC). Fortaleza, 2018.

NETO, Edson Elpidio. **Caracterização preliminar das emissões de aldeídos e ácidos carboxílicos em veículos do ciclo Otto e do ciclo Diesel com uso de combustíveis fósseis e renováveis.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2017.

OBSERVATÓRIO DO CLIMA. **21 fatos climáticos de 2021.** 2021. Disponível em: <[https://www.oc.eco.br/21-fatos-climaticos-de-2021/#:~:text=Dados%20do%20SEEG%20\(Sistema%20de,de%20toneladas%20no%20ano%20passado](https://www.oc.eco.br/21-fatos-climaticos-de-2021/#:~:text=Dados%20do%20SEEG%20(Sistema%20de,de%20toneladas%20no%20ano%20passado)>. Acesso em 14/11/2022 as 00:19.

OLIVEIRA, J. B., FERREIRA, V. M. V., DE OLIVEIRA PATRICIO, P. S., & DE SOUZA, P. P. (2022). Applicability of new configuration of open tubular solid phase microextraction for determination of free (unconjugated) testosterone esters by gas chromatography with barrier ionization discharge detector. **Microchemical Journal**, p 108104, 2022.

OLIVEIRA, J. B. **Desenvolvimento de método analítico para análise IT-SPME (in tube) de esteroides para aplicação em antidoping.** Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2021.

ONU – Organização das Nações Unidas. **Guia para a COP26: O que é preciso saber sobre o maior evento climático do mundo.** 2021. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/156377-guia-para-cop26-o-que-e-preciso-saber-sobre-o-maior-evento-climatico-do-mundo>>. Acesso em 14/11/2022 as 00:19.

PASCALE, R.; CAIVANO, M.; BUCHICCHIO, A.; MANCINI, I. M.; BIANCO, G., & CANIANE, D..Validation of an analytical method for simultaneous high-precision measurements of greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants using a gas chromatography-barrier discharge detector system. **Journal of Chromatography A**, v. 1480, p. 62-69, 2017.

PRESTES, R. M.; VINCENCI, K. L. Bioindicadores como avaliação de impacto ambiental. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 2 n. 4, p. 1473-1493, 2019. Disponível em: <http://brazilianjournals.com/index.phpBJAER/article/view/3258/3128>. Acesso em 07/09/2022 às 12:37.

RATES, Breno. **O que é um Inventário de Gases de Efeito Estufa?** WayCarbon. 2016. Disponível em: <<https://blog.waycarbon.com/2016/07/inventario-de-gases-de-efeito-estufa/>>. Acesso em 17/11/2022 as 2:02.

SANTANA, A.; E., CUNHA, K. D., Ferreira, A. L., Zamboni. **Padrões de qualidade do ar: experiência comparada do Brasil, EUA e União Europeia. São Paulo.** Instituto de Energia e Meio Ambiente, 2012. Disponível em <<http://www.energiiaeambiente.org.br/padroes-de-qualidade-do-arexperiencia-comparada-do-brasil-eua-e-uniao-europeia>>. Acesso em 07/09/2022 às 12:37.

SCHAEFFER, Robson Dagmar. Estudo e desenvolvimento de um sensor de CO<sub>2</sub> de baixo custo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica (PPGEE). Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, 2004.

SILVA, Camila Dorneles da. Nova proposta de dosagem e determinação de aditivo melhorador de cetano em óleo diesel. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. 2017.

SILVA, V. M. **Desenvolvimento e Validação de método cromatográfico para determinação de gases sintetizados a partir de combustível derivado de resíduo sólido urbanos gerados durante o processo de pirólise.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós Graduação de Química. Uberlândia, 2021.

SILVA, T. E. P.; DE CARVALHO, D. O., DA SILVA, M. J. P., DOS SANTOS, N. E. S., & DOS REIS COSTA, P. P. **Enxofre: um poluente em potencial na composição do óleo diesel brasileiro.** IBEAS – Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais. IV Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental Salvador/BA, 2013.

SHIMADZU. **Tracera (GC-BID) Solution.** Shimadzu Scientific Instruments, p. 27, 2010. Disponível em <[https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim\\_document\\_file/brochures/11670/jpc114134.pdf](https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/brochures/11670/jpc114134.pdf)>. Acesso em 07/09/2022 às 12:37.

SKOOG, D. A, WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006.

SUPELCO, Analytican Products. **GC Column Selection Guide - Ensuring Optimal Method Performance.** Disponível em <<https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/documents/330/767/gc-column-guide-br3076en-mk.pdf>>. Acesso em 15/11/2022 às 19:36.

TOLENTINO, Mario; ROCHA-FILHO, Romeu C. A química no efeito estufa. **Química Nova na Escola**, v. 8, n. 2, p. 10-14, 1998.

TOKUDOME, Y.; FUKUI, M.; IGUCHI, S.; HASEGAWA, Y. et al. A nanoLDH catalyst with high CO<sub>2</sub> adsorption capability for photo-catalytic reduction. Secondary A nanoLDH catalyst with high CO<sub>2</sub> adsorption capability for photocatalytic reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, 6, n. 20, p. 9684-9690, 2018. 10.1039/C8TA01621F. DOI: 10.1039/C8TA01621F.

TORRES, L. M., DA SILVA PINHEIRO, C. D. P., AZEVEDO, S. D., RODRIGUES, P. R. S., & SANDIM, D. P. R.. Poluição atmosférica em cidades brasileiras: uma breve revisão dos impactos na saúde pública e meio ambiente. **Naturae**, v. 2 p.1, p. 23-33, 2020.

University of Manitoba – UMANITOBA. **Gas Chromatography.** Disponível em: <<http://home.cc.umanitoba.ca/~wardat/Gas%20Chromatography%202017.pdf>> Acesso

em15/11/2022 às 19:36.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME - UNEP. Você sabe como os gases de efeito estufa aquecem o planeta? Climate Action, 2022. Disponível em: <<https://www.unep.org/pt-br/noticias-e-reportagens/reportagem/voce-sabe-como-os-gases-de-efeito-estufa-aquecem-o-planeta>>. Acesso em 23/10/2022 às 20:50.

VITHA, M. F. Chromatography: Principles and Instrumentation. **John Wiley & Sons, Inc.**, v. 1, p. 281, 2018.

ZHANG, Y., MU, Y., FANG, S., LIU, J. **An improved GC-ECD method for measuring atmospheric N<sub>2</sub>O**. Journal of Environmental Sciences. V. 25, p. 547-553, 2013.

WARREN, Valerie. Gas Chromatography - Analysis, methods and practices. **Biochemistry Research Trends**. Nova Science Publishers, Inc. 2017.

WELLE, Deutsche. **Protocolo de Kyoto foi marco na proteção climática, mas insuficiente**. 2020. Disponível em: <<https://g1.globo.com/mundo/noticia/2020/02/16/protocolo-de-kyoto-foi-marco-na-protecao-climatica-mas-insuficiente.ghtml>>. Acesso em 17/11/2022 às 00:18.