



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS APLICADOS AO ESTUDO
DE GASES PROVENIENTES DA COMBUSTÃO DE
METANOL POR AUTOMÓVEL**

JOSÉ OSCAR WILLIAM VEGA BUSTILLOS

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.

Orientador:
Prof. Dr. Koji Kawashita

**São Paulo
1996**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES IPEN-CNEN/SP
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

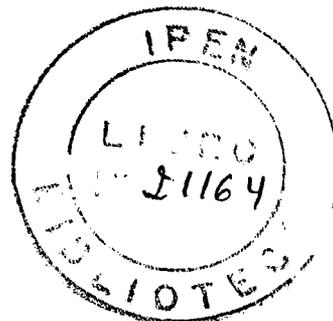
**PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS APLICADOS AO ESTUDO DE GASES
PROVENIENTES DA COMBUSTÃO DE METANOL POR AUTOMÓVEL**

José Oscar William Vega Bustillos

Tese apresentada ao Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares para a obtenção do
Título de Doutor em Tecnologia Nuclear
Básica (CTN).

Orientador:
Prof. Dr. Koji Kawashita

São Paulo
Julho de 1996



Dedicatórias

Para Jussara, Sabrina, Samanta e Samara, por terem paciência e me acompanhado durante todo este tempo.

Para José Vega e Raquel Bustillos que me incentivaram ao estudo.

Para Sundaram Sankara Subba Iyer que me demonstrou o caminho da ciência.

Para Ivone M. Sato e Humberto Riella por ter confiado e incentivado.

Para Helio Furuzawa, Erika Emi Oide, Eldon Puckrin, Wayne Evans, Richard Hughes, Mark Weir, Peter Popp, Alex Young, Katia R. Ferrari, Elizabeth Dantas, Egiberto Galego, Marta Maekawa, Jenny Bazdikian, Martin Tkazykc, Xiao Kui Zhang, Miho Shinomatzu e Sergio C. Moura por ter me ajudado em atividades científicas.

Para Raymond E. March e Koji Kawashita por terem me orientado neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq - Brasil, à Natural Sciences and Engineering Research Council NSERC - Canadá, pelo apoio financeiro. À Trent University - Peterborough, Ontário, Canadá, pela utilização de seus laboratórios. À General Motors do Canadá pelo empréstimo do automóvel Lumina - Chevrolet. Agradeço a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a execução e conclusão deste trabalho.

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS APLICADOS AO ESTUDO DE GASES PROVENIENTES DA COMBUSTÃO DE METANOL POR AUTOMÓVEL

José Oscar William Vega Bustillos

SUMÁRIO

A crescente demanda de novos tipos de combustíveis alternativos para automóveis cujo objetivo é a redução das emissões veiculares poluentes no meio ambiente, tem sugerido a utilização do álcool metanol e mistura metanol/gasolina em especial a M-85 (85% de metanol). O presente trabalho apresenta a pesquisa de novos procedimentos analíticos aplicados à determinação de gases provenientes da combustão do metanol e mistura metanol/gasolina por um automóvel em tempo real e com baixo limite mínimo de determinação.

As três técnicas pesquisadas são: 1) Espectrometria de massa utilizando fonte de ionização a pressão atmosférica - API/MS (Atmospheric Pressure Ionization / Mass Spectrometry), 2) Cromatografia a gás acoplada a Espectrometria de massa - GC/MS (Gas Chromatography / Mass Spectrometry), utilizando o espectrômetro de massa quadrupolar e o espectrômetro de massa armadilhador de íons (Ion Trap), e 3) Espectrometria de emissão térmica utilizando o espectrômetro de radiação infravermelha via transformada de Fourier - FTIR (Fourier Transform Infra-Red).

Por meio da técnica API/MS obteve-se análise quantitativa do metanol em tempo real e com limite mínimo de determinação de 6 ppbV e a detecção simultânea de formaldeído, de hidrocarbonetos (Benzeno, Tolueno e Xileno) e de álcoois em tempo real. Por meio da técnica da GC/MS obteve-se a discriminação de hidrocarbonetos isômeros com baixos limites mínimos de determinação (ppbV) mas não em tempo real. Por meio da técnica da emissão térmica FTIR obteve-se a detecção de hidrocarbonetos leves tais como o metano, acetileno e etileno, além do metanol com baixo limite mínimo de determinação (ppbV).

A partir destes resultados conclui-se que há necessidade de várias técnicas para análise em tempo real das emissões veiculares.

THE ANALYSIS OF COMBUSTION PRODUCTS FROM A METHANOL-FUELED VEHICLE

José Oscar William Vega Bustillos

ABSTRACT

The alternative automobile fuels methanol and gasoline/methanol mixtures such as M-85 (85% methanol) have the capacity to reduce emission of air pollutants to the atmosphere. The gaseous exhaust from a variable-fuelled car was analysed by three different techniques in order to examine the relative merits of each analytical technique with low detection limit and real-time analysis for gas exhaust analyses both from a methanol-fuelled vehicle and a gasoline-fuelled vehicle.

The three analytical techniques explored were: 1) Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry (API/MS), 2) Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) employing both quadrupole mass filter and quadrupole ion trap, 3) Thermal Emission Spectrometry employing Fourier Transform Infra-Red (FTIR).

The API/MS technique was applied to quantify methanol in real-time with low detection limit within 6 ppbV, besides, identify hydrocarbons and alcohols simultaneously in real-time. The GC/MS technique was applied to identify isomeric hydrocarbons with low detection limit (ppbV) but not in real-time. The thermal emission spectrometry (FTIR) technique was applied to identify methanol and light hydrocarbons such as methane, acetylene and ethylene with low detection limit (ppbV).

The results show that a multiple-technique approach extends the range of detectable chemical compounds in gas exhaust analysis.

ÍNDICE

	Página
I- Introdução	1
I.1- O automóvel e a poluição de ar	1
I.2- Combustíveis alternativos	2
I.2.1- Combustível alternativo no Brasil	2
I.2.2- Combustível alternativo na Nova Zelândia	4
I.2.3- Combustível alternativo no Canadá	4
I.2.4- Combustível alternativo nos Estados Unidos	5
I.3- O álcool como combustível alternativo	6
I.4- Gases liberados pelo escapamento do automóvel	7
I.5- Os gases atmosféricos de origem biogênica e antropogênica	11
I.6- A química atmosférica e a formação do ozônio troposférico	14
I.7- Análise química dos poluentes	18
I.8- Objetivo deste trabalho	21
II- Instrumentação utilizada	22
II.1- O automóvel e o combustível	22
II.2- Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massa - GC/MS (Gas Chromatography / Mass Spectrometry)	24
II.2.1- Espectrômetro de massa armadilhador de íons - MS - ITD (Mass Spectrometry - Ion Trap Detector)	26
II.2.2- Espectrômetro de massa quadrupolo - MS - QMF (Mass Spectrometry - Quadrupole Mass Filter)	36
II.3- Espectrômetro de massa utilizando fonte de ionização a pressão atmosférica - API/MS (Atmospheric Pressure Ionization / Mass Spectrometry)	40
II.3.1- O acoplamento: Fonte de íons e discriminador de massa	40
II.3.2- A fonte de íons API	42
II.3.3- A ionização química	44
II.3.4- A produção de íons positivos	46
II.3.5- A produção de íons negativos	50

	Página
II.4- Espectrometria de emissão térmica utilizando o espectrômetro de radiação infravermelha via transformada de Fourier - FTIR (Fourier Transform Infra-Red)	52
II.4.1- Absorção e emissão da radiação infravermelha	53
II.4.2- Análise da radiação infravermelha do HCl	55
II.4.3- A escolha da técnica Emissão Térmica da Radiação Infravermelha utilizando o FTIR	57
III- Metodologia.	60
III.1- Análise por espectrometria de massa API/MS	60
III.1.1- Análise de "traços"	63
III.1.2- Calibração para análise quantitativa	67
III.1.3- O limite mínimo de detecção, determinação e as incertezas	73
III.1.4- Coleta de amostra	74
III.2- Análise via emissão térmica (FTIR)	76
III.2.1- A emissão térmica da radiação infravermelha formulada pelo interferômetro de Michelson	76
III.2.2- Coleta de amostra	78
III.3- Análise por meio do GC/MS	80
III.3.1- Coleta de amostra	82
III.3.2- O sistema de ionização química do GC/MS.ITD	83
IV- Resultados e discussão	87
IV.1- Resultado do API/MS	87
IV.1.1- Procedimento de identificação do espectro de massa	87
IV.1.2- Análise dos gases da combustão da gasolina	89
IV.1.3- Análise dos gases da combustão do metanol	94
IV.1.4- Análise dos gases da combustão da mistura metanol/gasolina	101
IV.1.5- Análise quantitativa do metanol nas emissões veiculares	106
IV.1.6- Análise do formaldeído em tempo real	112
IV.1.7- Análise das emissões veiculares em função a distância do automóvel	118

	Página
IV.1.8- Análise das emissões veiculares por meio dos íons negativos	120
IV.1.9- Avaliação da técnica da espectrometria de massa API/MS	132
IV.2- Resultado do FTIR	133
IV.2.1- Análise dos gases de combustão com resolução de 4 cm^{-1}	133
IV.2.1.1- Análise dos gases de combustão da gasolina com resolução de 4 cm^{-1}	135
IV.2.1.2- Análise dos gases de combustão do metanol com resolução de 4 cm^{-1}	139
IV.2.1.3- Análise dos gases de combustão da mistura metano/gasolina com resolução de 4 cm^{-1}	144
IV.2.2- Análise dos gases de combustão com resolução de $0,1\text{ cm}^{-1}$	147
IV.2.2.1- Análise dos gases de combustão da gasolina com resolução de $0,1\text{ cm}^{-1}$	147
IV.2.2.2- Análise dos gases de combustão do metanol com resolução de $0,1\text{ cm}^{-1}$	149
IV.2.2.3- Análise dos gases de combustão da mistura metanol/gasolina com resolução de $0,1\text{ cm}^{-1}$	150
IV.2.3- Avaliação da técnica da emissão da radiação infravermelha utilizando o espectrômetro FTIR	155
IV.3- Resultado do GC/MS	156
IV.3.1- Análise dos gases da combustão da gasolina	156
IV.3.2- Análise dos gases da combustão do metanol	160
IV.3.3- Análise dos gases da combustão da mistura metanol/gasolina	163
IV.3.4- Comparação analítica entre o GC/MS.ITD e GC/MS.QMF	163
IV.3.5- Análise de isômeros por ionização química com GC/MS	167
IV.3.6- Avaliação da técnica GC/MS	171
IV.4- Discussão geral do trabalho	171

	Página
V- Conclusão	174
VI- Trabalhos futuros	176
VII- Referências bibliográficas	177
Apêndice	195

I. INTRODUÇÃO

Este trabalho estuda novos procedimentos analíticos aplicados aos gases das emissões veiculares provenientes da queima do metanol e misturas metanol/gasolina. Para compreender melhor este tema discutiremos neste capítulo introdutório, a questão das emissões veiculares, as reações químicas destas emissões veiculares com os gases atmosféricos, possíveis soluções, tais como a utilização dos combustíveis alternativos e, finalmente, a forma com que este trabalho colaborará para a compreensão do problema das emissões veiculares.

I.1 O automóvel e a poluição do ar

O automóvel é um produto industrializado indispensável para o ser humano na vida moderna. Desta forma, o aumento do número de automóveis numa sociedade em crescimento é indiscutível. Estima-se que no ano 2030, haverá um bilhão de veículos no planeta. Este grande crescimento acarretará muitos problemas, entre estes, a grande demanda de combustível para movimentar os automóveis, especificamente o petróleo, porém o pior problema será aquele que atingirá a saúde pública já que o automóvel é um dos maiores contribuintes para a poluição do ar [1].

Devemos notar que a poluição proveniente dos automóveis não é só devido ao gás emitido pelo escapamento. Existem as contribuições devido à borracha solta pelos pneus, à regulagem do motor, evaporação do combustível, que são também significativas e podem ser as principais fontes de certos poluentes, maiores até que os provenientes dos motores. Neste trabalho consideraremos somente as emissões devido à queima do combustível.

Existem várias soluções para estabilizar ou amenizar o problema da poluição gerada pelas emissões veiculares, como, por exemplo, melhorar o desempenho dos automóveis, ampliar os meios de transportes públicos e utilizar

combustíveis alternativos, mas todas enfrentando barreiras tecnológicas e, principalmente, econômicas [2,3].

Neste trabalho discutiremos com maior atenção uma das possíveis soluções: os combustíveis alternativos.

1.2 Combustíveis alternativos

São denominados como combustíveis alternativos para automóveis aqueles que substituem eficientemente o combustível convencional, isto é, a gasolina, para movimentar um automóvel. Entre estes combustíveis estão os combustíveis químicos: os álcoois, o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), o Gás Natural Pressurizado (GNP), a gasolina reformulada, o hidrogênio e outros produtos químicos. Além destes combustíveis, estão os não químicos, tais como os carros elétricos e os carros movidos a energia solar.

Vários países iniciaram programas de pesquisa e testes de combustíveis alternativos no início dos anos 70 após a crise do petróleo. Historicamente, o uso dos combustíveis alternativos, tais como o GLP na Holanda e o GNP na Itália remontam aos anos 40, durante a II Guerra Mundial. Somente na Nova Zelândia, Brasil e, em menor escala no Canadá, Estados Unidos e Japão, os governos implementaram programas direcionados para a produção em grande escala dos combustíveis alternativos. Outros países também desenvolveram programas para a utilização dos combustíveis alternativos com diferentes escalas de sucesso [4,5].

1.2.1 Combustível alternativo no Brasil

O Brasil é o país com o programa de combustível alternativo mais ambicioso do planeta. A importação do petróleo, necessário para atender a demanda doméstica gerou o crescimento deficitário da sua balança comercial no início da década de 70 causado pelo enorme aumento do preço do petróleo no

mercado mundial. Assim, os governantes da época decidiram substituir parcialmente a gasolina pelo etanol e o gasol (mistura da gasolina com etanol) para o uso nos automóveis em circulação no país. A produção doméstica do etanol atingiu 22% da demanda para os veículos de transporte em 1985. Em 1989, a participação dos carros movidos a álcool corresponderam a 90% do total de carros novos vendidos. Hoje a participação dos carros movidos a álcool caiu drasticamente para menos de 10% do total dos carros novos produzidos devido ao baixo custo do petróleo no mercado internacional [6].

No Brasil, o etanol provém da transformação da cana-de-açúcar. A produção de etanol no Brasil cresceu de $9,0 \times 10^8$ L, em 1973, para $4,08 \times 10^9$ L, em 1981, sendo que $1,88 \times 10^9$ L foi convertido a etanol hidratado (91 a 93% de etanol), os restantes $2,2 \times 10^9$ L foram convertidos em etanol anidro, misturados à 22% com a gasolina. A agro-indústria da cana no Brasil, com cerca de 240×10^6 ton. cana/ano, produz 60% de etanol e 40% de açúcar em 400 unidades industriais. Somente São Paulo conta com mais de 10.000 fornecedores de cana. Na produção de cana, os programas de melhoramento genético e tecnologias agrícolas levaram ao aumento de 80 para 86 ton/ha entre 1987 a 1993 [39].

A excelente performance do etanol como combustível de automóveis melhorou a qualidade do ar nas mais poluídas cidades metropolitanas brasileiras entre elas São Paulo e Rio de Janeiro. Além disso, o Brasil, uma nação em desenvolvimento, estabeleceu um ciclo completo, desde a produção da matéria prima (a cana-de-açúcar) até o consumo do produto final (álcool para uso em veículos). Este ciclo não existe em nenhum país industrializado do planeta com essas características.

Ainda no Brasil, outras experiências tem sido desenvolvidas para o uso de outro tipo de álcool, o metanol, como combustível alternativo, para complementar as necessidades energéticas do transporte. O Brasil sintetiza o metanol a partir do carvão e da desgaseificação da madeira [7].

I.2.2 Combustível alternativo na Nova Zelândia

Em 1970, a Nova Zelândia tinha uma grande dependência da importação do petróleo, porém, possuía uma substancial reserva de gás natural. O esforço de produzir um combustível alternativo para sua frota de veículos automotivos iniciou-se em 1979 quando houve um grande aumento dos seus gastos na importação do petróleo o qual atingiu, em 1980, o patamar de 21% da balança comercial. O governo fez um esforço para alcançar a auto-suficiência em energia, o que incluía a substituição dos derivados de petróleo utilizados no transporte. Em 1986, houve a substituição da gasolina pelo GLP em 35% da frota de automóveis. Nesta época foi desenvolvido no país usinas de gasolina sintética produzida à partir do gás natural, independente do craqueamento do petróleo. A opção pela gasolina sintética foi devido ao seu uso requerer somente uma pequena modificação na infra-estrutura industrial e nenhuma modificação nos motores dos automóveis. O grande gasto governamental foi questionado quando o preço do petróleo caiu no mercado internacional.

A produção do metanol a partir das grandes reservas de gás natural da Nova Zelândia foi rejeitada pelo fato do país não possuir sua indústria automobilística própria. Seu mercado doméstico de automóveis era pequeno, em torno de 90.000 carros novos por ano, sendo difícil convencer as companhias internacionais produtoras de carros a produzir carros para um mercado tão diferenciado na época [8].

I.2.3 Combustível alternativo no Canadá

O governo do Canadá formulou em 1980 uma proposta de auto-suficiência energética para 1990 por meio de uma estratégia combinada de conservação e substituição do petróleo. O uso dos combustíveis alternativos para os automóveis fazia parte desta estratégia. O governo, primeiramente, focalizou seus esforços nos combustíveis GNP, pois o país possui grandes reservas. O programa do GNP gastou o equivalente a 20 milhões de dólares americanos e vigorou de 1980

até março de 1985. O objetivo dos 130.000 veículos transformados foi atingida com a ajuda de incentivos fiscais. Atualmente, o número de veículos novos e transformados que funcionam a GNP, atinge 20.000 veículos por ano, uma média um pouco menor que os níveis de 1985 e 1986.

O Canadá é um dos maiores produtores mundiais de metanol, obtido a partir das grandes reservas de gás natural que possui na província de Alberta. O governo tem um programa para a ampliação da utilização do metanol no país no segmento do meio de transporte [9].

1.2.4 Combustível alternativo nos Estados Unidos

Nos Estados Unidos a utilização dos combustíveis alternativos é incentivado pelo governo como uma solução para a poluição do ar e uma forma de independência energética já que este país importa aproximadamente 50% de todo o combustível utilizado. Entre os combustíveis alternativos utilizados neste país estão: o etanol, metanol, propano, gás natural e a gasolina reformulada. A utilização destes combustíveis ainda é muito limitada devido a várias barreiras, entre estas estão a competitividade comercial.

A Agência de Proteção do Meio Ambiente norte-americana, (U.S. Environmental Protection Agency-EPA) incentivou vários projetos para a utilização dos combustíveis alternativos, especialmente a utilização do etanol em estados que têm alta produção de milho, matéria prima na produção do etanol. Este é o caso dos estados de Nebraska e Kansas que tem um programa de utilização do etanol em veículos do governo. O estado da Califórnia impõe níveis cada vez mais baixos de contaminantes no ar, incentivando desta forma a utilização de combustíveis alternativos [40].

1.3- O álcool como combustível alternativo

Dentre os diversos tipos de combustíveis, a gasolina ainda é um combustível eficiente para movimentar os automóveis que utilizam motores a explosão do tipo Otto. Para que outro combustível possa substituí-lo, deverá satisfazer certos parâmetros importantes, tais como: o potencial de explosão, a razão ar/combustível para obtenção de maior torque, volatilidade, a não corrosão das partes internas do motor, armazenamento do combustível e outros. O álcool satisfaz parcialmente estes requisitos o que torna-o, atualmente, o combustível alternativo mais adequado para veículos automotores leves.

Existem vários tipos de álcoois sendo o etanol e o metanol os mais eficientes como combustível para automóvel.

O início da utilização do etanol no Brasil, como combustível alternativo, não teve objetivos ecológicos e sim propiciar a utilização de um produto alternativo à gasolina justamente devido às crises do mercado de petróleo a nível mundial. Talvez, por pura providência ou falta de melhor alternativa, decidiu-se pela utilização do etanol derivado da cana-de-açúcar que, com o passar dos anos, sem grandes dificuldades, mostrou-se eficiente nessa sua função primeira. Por pura providência, referimo-nos às suas características físicas e químicas que proporcionaram a sua utilização como agente antidetonante em substituição ao perigosíssimo tetraetil chumbo quando misturado à gasolina em determinadas proporções. Assim, com o início da era do álcool pode-se eliminar gradativamente a presença do chumbo dos nossos ares, além de melhorar ou desacelerar o processo de poluição devido aos gases emitidos pelos automóveis.

O conhecimento da natureza dos gases liberados pela queima do metanol puro ou misturado à gasolina ou a outro álcool, etanol por exemplo, passa a ter importância para a nossa sociedade a partir de 1990 quando se iniciou a utilização no país como combustível para automóveis de passeio, porém, alguns governos estaduais foram contra a utilização devido à natureza tóxica do metanol.

A combustão incompleta do metanol puro ou misturado, e talvez, mais importante ainda, a extrema reatividade química na atmosfera dos inúmeros

compostos gasosos liberados pelo escapamentos do automóvel fizeram com que várias pesquisas científicas sobre este tema tenham sido desenvolvidas no país. Este trabalho também tenta elucidar estas dúvidas.

I.4- Gases liberados pelo escapamento do automóvel

As emissões veiculares podem ser classificadas como emissões diretas devido à evaporação do combustível e na forma de produtos da combustão devido aos gases liberados pelo escapamento do automóvel. Neste trabalho discutiremos apenas os produtos da combustão.

Os seguintes compostos são liberados durante a queima da gasolina: vapor de água, dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos incluindo a própria gasolina, dióxido de enxofre e carbono particulado. Similarmente, a queima do álcool libera os mesmos compostos, menos a gasolina, o dióxido de enxofre e carbono particulado (estes dois últimos compostos em baixas concentrações), mas libera também álcool e aldeídos, outro grupo de substâncias tóxicas. A emissão desses gases como sabemos, deve-se a dois fatores: 1) A gasolina, principalmente, e em menor escala o álcool, são na verdade uma mistura de diversas substâncias que, pelo volume produzido, são economicamente inviáveis de serem purificados e, 2) devido às condições que levam à combustão incompleta dentro do motor.

Na Tabela I.1 apresentamos a composição química dos principais hidrocarbonetos emitidos pelo escapamento de um automóvel movido à gasolina. Estes hidrocarbonetos são precursores da produção de ozônio no ar (Ver item I.6).

Individualmente, o teor dos hidrocarbonetos apresentados nesta tabela é baixo, em torno de 2 ppmV havendo alguns hidrocarbonetos com teores inferiores a 1 ppmV, mas no conjunto a soma atinge várias dezenas de ppmV.

Tabela I.1: Composição típica de hidrocarbonetos presentes nos gases de escapamento de automóvel de queima de gasolina. Esta análise foi realizada utilizando-se a cromatografia a gás com detector de ionização por chama, GC/FID [10].

HIDROCARBONETO	CONCENTRAÇÃO (ppmV)
Metano	4,0
Etileno	3,6
Etano	0,4
Acetileno	1,4
Propano	0,2
Propileno	2,0
i-Butano	0,7
n-Butano	1,4
Butileno	0,3
trans-Buteno	0,8
cis-Buteno	0,2
i-Pentano	2,7
n-Pentano	1,2
Benzeno	2,5
Tolueno	3,8
Etil benzeno	0,7
o-Xileno	1,1
m,p-Xileno	2,3

Na Figura 1.1 mostramos a variação da concentração dos gases de combustão de um automóvel quando é adicionado etanol à gasolina e utilizado como combustível do mesmo. Observa-se que a adição de 20 % de etanol à gasolina provoca uma substancial redução na emissão de hidrocarbonetos e do monóxido de carbono, porém, a variação de NO_x não é acentuada, mas ocorre um aumento de um composto químico poluente, o acetaldeído. Os aldeídos, mesmo em concentrações baixas, causam irritação das mucosas dos olhos, do aparelho respiratório e da pele em seres humanos [13].

A emissão dos hidrocarbonetos durante a queima do metanol, é significativamente menor se comparado com a gasolina. A maioria dos estudos de modelos fotoquímicos mostram que o metanol tem um potencial baixo de formação de ozônio comparado com a gasolina. Esses estudos demonstram que a redução é de aproximadamente 25 a 50 %, não sendo maior devido à emissão do formaldeído. As emissões de formaldeído por veículos movidos a metanol estão na ordem de 30 mg/km, teor elevado quando comparado com os movidos a gasolina, na ordem de 3 mg/km. A possibilidade de emissão a níveis de 25 % dos precursores de ozônio nos automóveis movidos a metanol, dependem da magnitude de emissão do formaldeído [3,5]. No caso do etanol o fenômeno é similar ao metanol, sendo o acetaldeído o precursor formador de ozônio.

Para compreender melhor de que forma os compostos químicos precursores de ozônio reagem com os gases atmosféricos até a formação do ozônio, é necessário diferenciar os gases atmosféricos de origem biogênicas e antropogênicas.

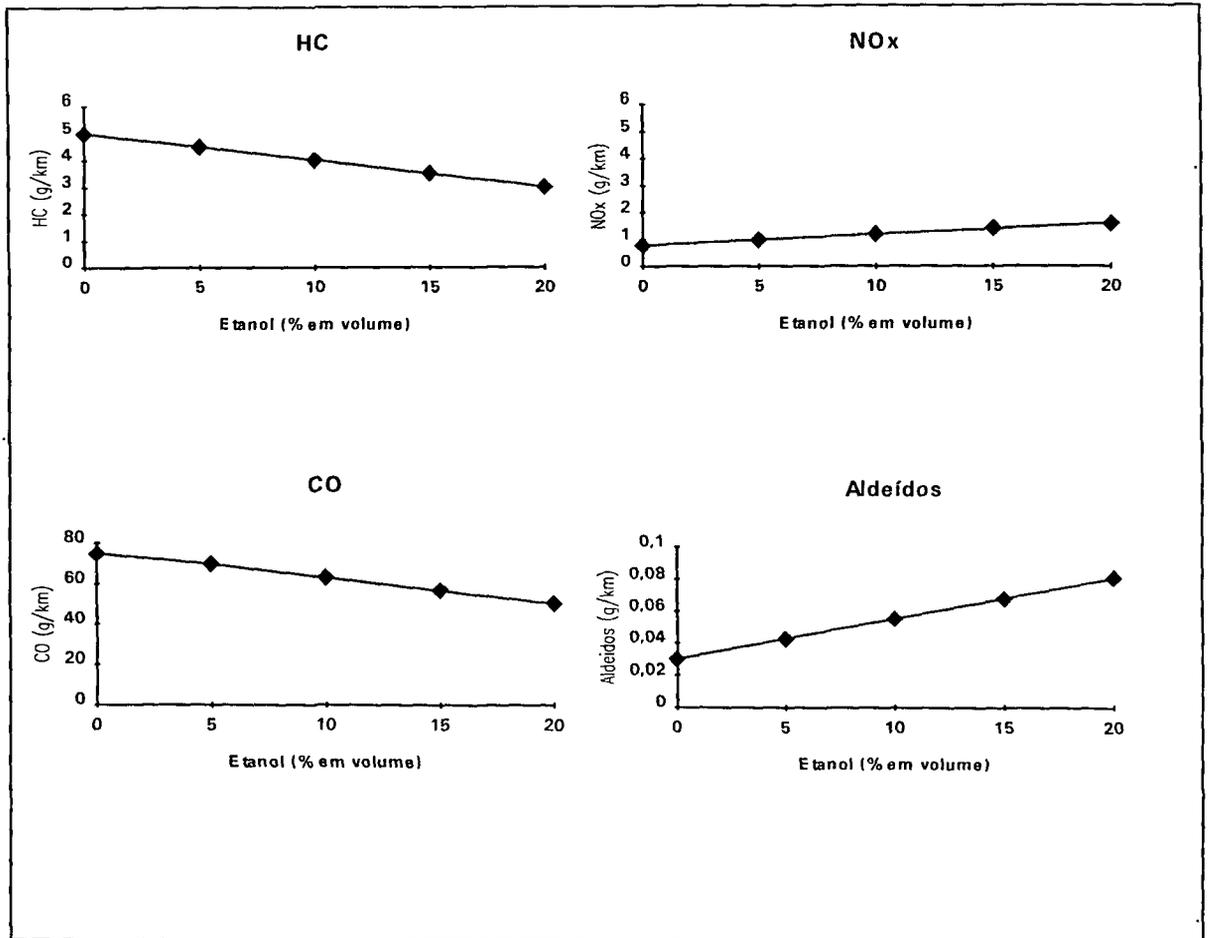


Figura I.1: Variação da concentração de gases de combustão de um automóvel em função da porcentagem de etanol na gasolina.

I-5: Os gases atmosféricos de origem biogênica e antropogênica.

A atmosfera pode ser descrita física e/ou quimicamente. Fisicamente, a atmosfera pode ser dividida em várias regiões em função da altura a partir do nível do mar. A troposfera, estratosfera e mesosfera são as principais. Nestas regiões as leis termodinâmicas comandam os processos físicos que agem sobre as partículas e moléculas existentes por meio do efeito da radiação solar.

A temperatura inicialmente decai com o aumento da altura na troposfera sendo revertida aos 15 km de altura aproximadamente. Na estratosfera a temperatura aumenta a uma altura aproximada de 50 km. Dos 50 até 85 km na mesosfera, a temperatura cai, subindo novamente em função da altura. A diminuição da temperatura com o aumento da altitude na troposfera é devido ao forte efeito do aquecimento da superfície terrestre pela absorção da radiação solar visível e ultravioleta próximo. Além disso, há uma forte mistura na vertical entre as partículas e os gases poluentes do ar que se movimentam desde a superfície da Terra até a parte superior da troposfera levando menos de um dia, dependendo das condições meteorológicas. Todo o vapor de água, as nuvens e as precipitações atmosféricas, são encontradas nesta região onde acontece um dos processos mais importantes que é a remoção dos poluentes pelo fenômeno da precipitação.

Quimicamente, a atmosfera é na realidade uma grande câmara de combustão. Os gases reduzidos emitidos na atmosfera são convertidos em espécies de vida longa, como CO_2 e H_2O , os quais têm uma importante influência no clima e na hidrologia ou são oxidados formando os ácidos altamente solúveis tais como H_2SO_4 ou HNO_3 , os quais são removidos pela deposição na superfície. A troposfera, é composta basicamente de nitrogênio e oxigênio. Embora esta atmosfera seja tipicamente oxidante, não é devido às moléculas de oxigênio, O_2 , já que estas oxidam num processo lento. A oxidação ocorre pela reação de outros oxidantes que estão presentes na atmosfera em concentrações pequenas. O ozônio, presente na atmosfera em concentrações inferiores à 50 ppbV, e o

radical hidroxila, HO^{*}, presente na atmosfera em concentração ainda menor, são oxidantes mais eficientes que as moléculas de oxigênio.

As emissões biogênicas dos Compostos Orgânicos Voláteis (Volatile Organic Compounds, VOC) e dos óxidos de nitrogênio tem um papel importante na química complexa que acontece na nossa atmosfera. A maioria dos gases que são emitidos na atmosfera pelas fontes naturais estão na forma reduzida, por exemplo o carbono na forma de CH₄ e outros hidrocarbonetos, o nitrogênio na forma de N₂, N₂O e NH₃ e o enxofre na forma de H₂S e DMS (Dimethyl sulfide ou sulfeto de dimetila).

Se a espécie humana não existisse, a contribuição biogênica para a composição da atmosfera seria determinada pela captação e liberação dos gases de outras espécies vivas. A captação de elementos químicos da atmosfera provê nutrientes essenciais para a biosfera. Desta forma, o clima, a biosfera e a composição atmosférica se interligam fortemente formando um sistema interativo.

Dados obtidos a partir das bolhas de ar nas geleiras glaciais indicam que houve mudanças caóticas na atmosfera no passado. Porém, estas mudanças ocorreram em períodos de milhares de anos. No entanto as mudanças rápidas na atmosfera, como resultado das atividades do ser humano, têm diminuído esta escala de tempo para centenas de anos e até para décadas. Por exemplo, o CO₂ está aumentando numa proporção de 0,5 % por ano, o CO em 5 %, CH₄ em 1 %, N₂O em 0,5 % e o ozônio troposférico em 5%. Há evidências que os resultados destas mudanças não devam ser graduais, mas sim precipitados. Alguns dos efeitos destas mudanças, tais como diminuição da camada de ozônio, aumento dos oxidantes troposféricos, chuvas ácidas e o efeito estufa são, talvez, somente as primeiras manifestações dos efeitos destas mudanças [14].

Historicamente, as emissões antropogênicas começaram a ser estudadas no advento da revolução industrial, século XVII. O famoso "Smog" (derivado das palavras inglesas "smoke" e "fog") londrino foi estudado devido aos problemas adversos à saúde e principalmente à visibilidade da atmosfera para a população que vivia naquela região. Aerossóis contendo SO₂ foram os primeiros compostos

poluentes na atmosfera causados pela elevada queima do carvão em Londres desde aquela época. Atualmente as emissões antropogênicas têm origem industrial, agrícola, veiculares e outras fontes menos importantes. Uma das principais emissões antropogênicas é a dos motores à explosão utilizados no transporte.

A concentração de CO na atmosfera é de 0,1 a 0,2 ppmV, mas tem se medido em áreas metropolitanas entre 50 a 100 ppmV, níveis prejudiciais à saúde. Segundo os padrões nacionais de qualidade do ar (resolução CONAMA n. 3 de 28/06/90) [15], esta concentração deve ser no máximo de 35 ppmV. A quantidade total anual estimada de CO gerada antropogenicamente e biogenicamente é de 350×10^9 kg, das quais 275×10^9 kg, isto é, 79 % são atribuídos a fontes poluidoras, principalmente queima de combustíveis de todo tipo. As emissões veiculares contribuem com 193×10^9 kg anuais, isto significa 68 % do total, somente devido à combustão da gasolina. As fontes naturais contribuem apenas com 75×10^9 kg anuais. Pouco se sabe como é o ciclo do CO na atmosfera, no entanto é conhecido que o tempo de residência do CO na atmosfera é de três anos.

Na química atmosférica são quatro os principais compostos nitrosos que participam nos processos atmosféricos: NO, NO₂, N₂O e NO₃ ou como são geralmente classificados, NO_x. No começo dos anos 50, foi identificada a causa da formação do "smog" da cidade de Los Angeles, nos Estados Unidos. A causa era devido a reação fotoquímica entre os NO_x e os hidrocarbonetos produzidos principalmente pelas emissões veiculares. Desde então os NO_x são qualificados como poluentes. As emissões de NO_x produzidas a partir das reações de combustão são estimadas em 53×10^9 kg anuais. Deste total, é estimado que as emissões devido à combustão de derivados de petróleo são de $22,3 \times 10^9$ kg/ano, sendo que $7,5 \times 10^9$ kg/ano devido à queima da gasolina por emissões veiculares, isto é 14,2 % do total. Toda esta produção antropogênica de NO_x, representa apenas 5 % do total existente na atmosfera, e 2 % apenas do total dos gases de compostos de nitrogênio da atmosfera. Devido a esta pequena parcela da

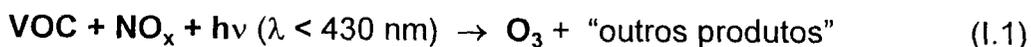
contribuição antropogênica de NO_x , é que o controle da formação do ozônio pelas emissões veiculares deverão ser controladas pelas emissões dos hidrocarbonetos. O tempo de residência na atmosfera destes compostos é de uma semana.

Os hidrocarbonetos, são os compostos responsáveis pela produção de ozônio troposférico. A quantidade estimada de hidrocarbonetos produzida antropogenicamente pela combustão e pelos processos químicos é de 88×10^9 kg/ano. No entanto, somente 1/3 deste total participará da produção fotoquímica do ozônio, isto é, 27×10^9 kg/ano. Biogenicamente, são estimadas emissões entre 480×10^9 a 1000×10^9 kg/ano [16].

I.6: A química atmosférica e a formação do ozônio troposférico.

Atualmente, o teor de ozônio troposférico, excluindo áreas metropolitanas, está entre 20 e 50 ppbV. A fonte que origina este ozônio é uma combinação fotoquímica que envolve os VOC e os óxidos de nitrogênio, NO_x . Este teor era somente de 10 ppbV um século atrás. A fonte natural de ozônio são os bosques que são fontes naturais de VOC. Nas áreas metropolitanas o teor de ozônio aumentou numa razão maior do que nas áreas rurais, significando que além das fontes biogênicas, as fontes antropogênicas são as responsáveis por este aumento. Este fato é preocupante para a saúde, sendo prejudicial para o ser humano quando o teor de ozônio atinge 100 ppbV [17].

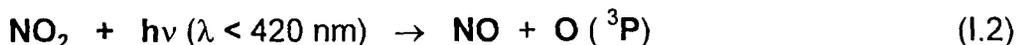
A reação de Haagen-Smit (equação I.1) descreve a formação do ozônio na troposfera



"outros produtos" = HNO_3 , HCHO , HCOOH , PAN e outros, dependendo do tipo de VOC envolvido.

O NO_2 gerado antropogenicamente, produz ozônio à partir da sua fotodissociação pela luz solar para o estado fundamental do átomo de oxigênio O

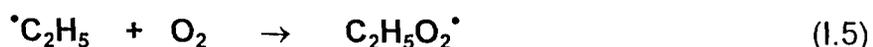
(³P). Este reage com uma molécula de oxigênio gerando ozônio, intermediada por alguma molécula catalisadora M presente na atmosfera, por exemplo H₂O. As equações seguintes descrevem este processo:



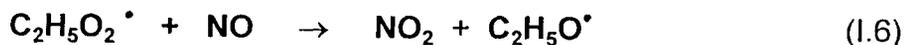
A maior parte do NO_x emitido na troposfera está na forma de monóxido de nitrogênio, NO. É na conversão de NO para NO₂ que os VOC tem uma contribuição importante. Por exemplo, no caso da reação do etano com o radical hidroxila, HO[•], formando o radical etil, da seguinte forma:



O radical hidroxila é formado, em parte, pela fotólise do ozônio gerando átomos de oxigênio excitados eletronicamente O(¹D) os quais podem reagir com as moléculas de H₂O gerando HO[•]. Os radicais etil formados na equação 1.4, reagem com as moléculas de oxigênio formando radicais etilperóxidos



o qual oxida o NO para NO₂ gerando o radical etóxi



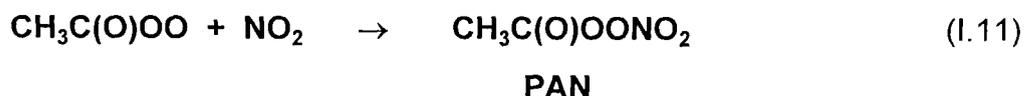
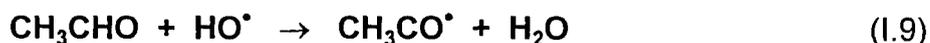
este radical reage com o O₂ gerando outro radical, o hidroperóxido, HO₂[•]



este oxida também o NO para o NO₂ , regenerando HO[•] :



O acetaldeído gerado na equação 1.7 é importante porque dissocia-se por exposição à radiação ultravioleta, UV, produzindo mais radicais livres. Além disso, ele é um precursor do nitrato de peroxiacetila, **CH₃C(O)O₂NO₂** , mais conhecido como PAN, um composto altamente tóxico:



Finalmente, a cadeia de reações pode terminar por uma reação do seguinte tipo:



Esta equação ilustra como a formação de ozônio resulta na produção de ácido nítrico na atmosfera. A Figura 1.2 mostra graficamente a formação do ozônio troposférico e a produção de ácido nítrico na atmosfera.

Da mesma forma, reações análogas à partir do HO[•] e o SO₂ , geram aerossóis de H₂SO₄ . Um dos objetivos dos ambientalistas é reduzir a formação do ozônio e, conseqüentemente, dos compostos ácidos.

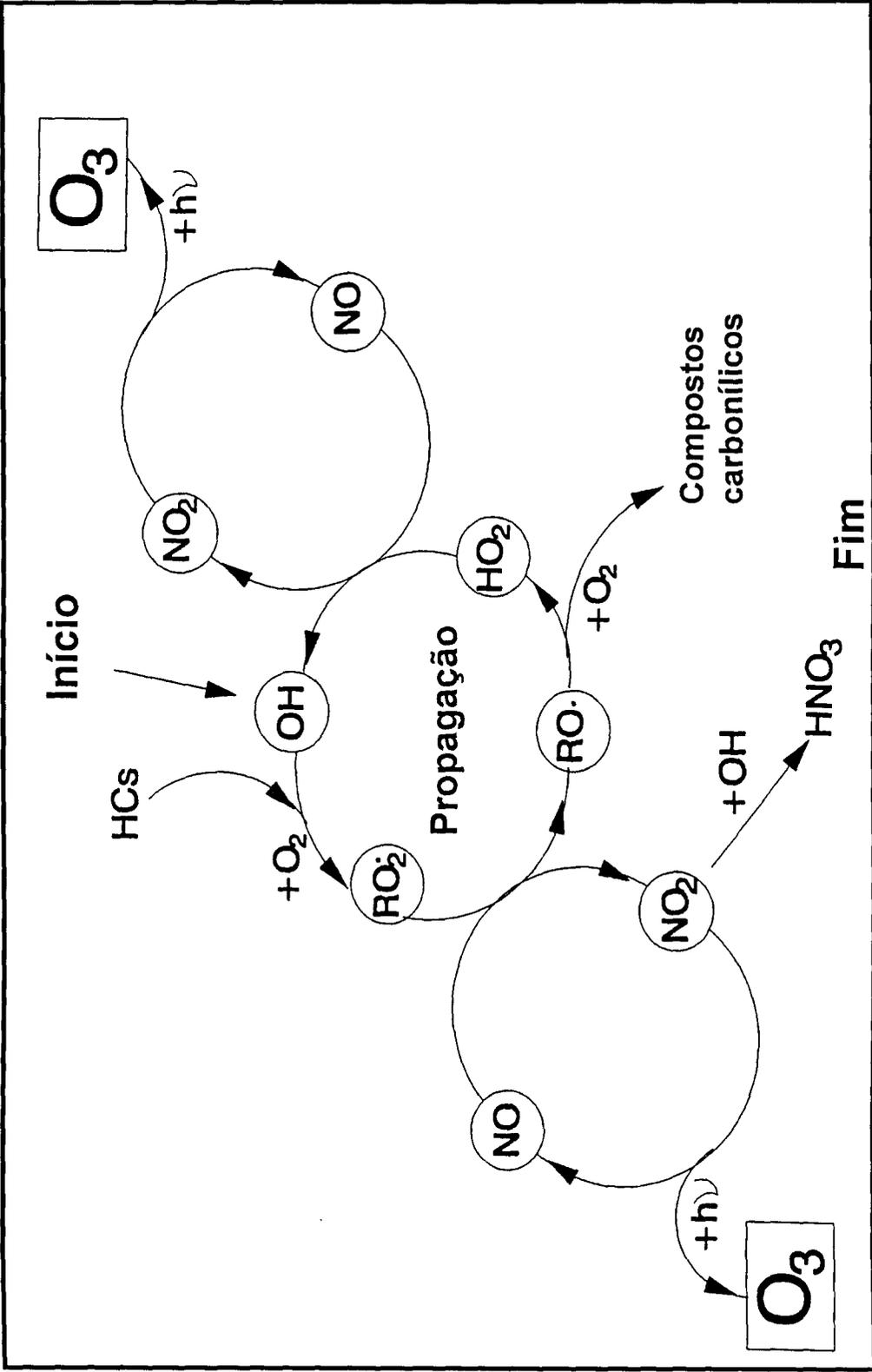


Figura 1.2: Formação do ozônio troposférico a partir da foto-oxidação de HCs/NO_x

Durante o período noturno as equações 1.1, 2 e 3 perdem seu efeito, mas o ozônio formado continua reagindo com o dióxido de nitrogênio produzindo NO_3^\bullet :



o NO_3^\bullet é importante somente durante a noite, porque se autofotolisa rapidamente durante o período diurno. Esta alta reatividade de todos estes compostos biogênicos e antropogênicos na atmosfera contribuem na reação entre os VOC e NO_x para formação do ozônio troposférico.

Os combustíveis alternativos à base de metanol e etanol conseguem diminuir a liberação de VOC na atmosfera mas contribuem com outros compostos altamente reativos, os aldeídos. A alta reatividade do formaldeído, HCHO , gerado na queima do metanol, e do acetaldeído, CH_3CHO , gerado na queima do etanol, é resultado da sua rápida reatividade com o HO^\bullet e sua posterior fotólise gerando radicais livres.

1.7- Análise química dos poluentes

Um dos itens mais importantes no estudo da poluição do ar é o de como determinar estes poluentes por meio de técnicas e equipamentos disponíveis na química analítica. Há três itens que devem ser ressaltados; um é com referência ao limite mínimo de determinação (l.m.d.), outro referente ao tempo da resposta de uma análise, e o terceiro relativo à identificação de novas substâncias ou substâncias conhecidas que participem de etapas de reações eventualmente desconhecidas.

Com referência ao primeiro item (ver Tabela 1.1), os poluentes precursores do ozônio se apresentam na atmosfera em concentrações de ppmV é até sub-ppmV. Isso significa que as técnicas e os equipamentos analíticos devem detectar e determinar concentrações inferiores a ppmV.

No caso das emissões automotivas as leis de vários países estão se tornando cada vez mais restritivas exigindo menores limites de emissões para licenciar um automóvel. Para obedecer essas exigências, a indústria automobilística pesquisou e desenvolveu vários equipamentos adaptados ao automóvel. Entre estes estão a utilização de catalisadores no escapamento dos carros e a substituição dos carburadores pela injeção eletrônica permitindo uma melhor queima do combustível (a partir dos anos 90). A redução é significativa quando comparado com anos anteriores, até de 50 % para os hidrocarbonetos. Individualmente, as emissões gasosas tóxicas de um automóvel foram reduzidas, mas o problema é que o número de automóveis em circulação no mundo aumenta diariamente. A indústria automobilística brasileira bate recordes de venda. O número aumentará mais ainda com a modernização de países populosos, como o caso da China que possui um terço da população do mundo. Assim como a indústria automobilística, a química analítica pesquisa e desenvolve novos equipamentos e técnicas para diminuir ainda mais o l.m.d. na análise das emissões automotivas.

O segundo item refere-se ao tempo utilizado para realizar uma análise de um determinado poluente. As reações de I.1 a I.13 descritas anteriormente acontecem a velocidades altas, na ordem de segundos, podendo ser lentas em alguns sistemas. Para contornar este problema as análises em tempo real, ou seja, em intervalos de tempo muito pequenos, estão sendo cada vez mais exigidas na monitoração dos poluentes no ar. Este tipo de análise se torna mais importante quando são analisados compostos orgânicos altamente reativos com as moléculas da atmosfera. Assim, permite-se a observação de episódios agudos que ocorrem na atmosfera.

Há várias técnicas e equipamentos analíticos utilizados na análise dos gases liberados pelo escapamento do automóvel. A maioria destes baseia-se no enriquecimento prévio de uma determinada substância poluente na amostra coletada. Este processo é utilizado para contornar a incapacidade de determinar concentrações baixas. Um exemplo é a determinação de hidrocarbonetos via

cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC/FID), o qual utiliza a coleta de amostra e enriquecimento dos hidrocarbonetos via armadilhas (traps) químicas [18]. Os dados da Tabela I.1 foram obtidos desta forma. Para melhorar o l.m.d. dos cromatógrafos, foram desenvolvidos analisadores híbridos por meio dos quais o l.m.d. atinge níveis de pptV. Um exemplo desta técnica é a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS). Todas estas técnicas híbridas que utilizam a cromatografia gasosa têm a vantagem de atingir l.m.d. baixos até sub-pptV devido ao poder de seletividade da cromatografia e do poder de detectabilidade da espectrometria de massa. A desvantagem é de não realizar análises em tempo real.

Para as emissões dos veículos automotores leves, a Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (Normas MB-1528/89 e MB-3362/90) [19,20] sugere a utilização do CG/FID para a determinação de hidrocarbonetos, o analisador por absorção de raios infravermelhos não dispersivos (IND) para a análise do monóxido e dióxido de carbono, o analisador de luminescência química (LQ) para análise de óxidos de nitrogênio, e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) pelo método de 2,4- dinitrofenilidrazina (DNPH) para análise dos aldeídos e cetonas. Estas normas são equivalentes às sugeridas pela Environmental Protection Agency, EPA, norte-americana. As técnicas analíticas GC/FID e HPLC não são utilizadas em tempo real. Há várias pesquisas em andamento para desenvolver essas análises em tempo real.

As únicas técnicas possíveis de realizar análises em tempo real são: a espectrometria de emissão térmica utilizando a técnica da radiação infravermelha via transformada de Fourier, FTIR, a espectrometria de massa utilizando a ionização à pressão atmosférica (Atmospheric Pressure Ionizer) API/MS e as modernas técnicas ópticas via raios Laser conhecidas como Tunable Diode Laser Absorption Spectrometry, TDLAS [126].

1.8- Objetivo deste trabalho

Sendo os combustíveis alternativos, uma forma de se diminuir a contaminação do ar nos grandes centros urbanos, é de vital importância a monitoração exata e precisa destes contaminantes para poder avaliar as vantagens e desvantagens destes combustíveis.

O presente trabalho tem como objetivo a análise dos gases poluentes provenientes da queima do metanol e mistura metanol/gasolina em motores de automóveis. Para atingir este objetivo propõem-se novos procedimentos analíticos associados às técnicas instrumentais recentes para determinar menores limites de detecção que os já existentes, além de explorar a potencialidade dessas técnicas para análises no tempo real, isto é, obter resposta analítica no menor intervalo de tempo. Esta exigência é fundamental nas emissões veiculares, pois as normas de regulamentação governamentais tornam-se cada vez mais restritivas.

O conhecimento imediato de episódios agudos, isto é, aumento da concentração de um determinado poluente em curto tempo é na maioria dos casos, determinante para a solução do problema, pois estão associados a um sistema extremamente dinâmico. Além disso certas substâncias liberadas pelos escapamentos dos automóveis são potencialmente tóxicos mesmo em baixas concentrações.

Assim, essas duas condições devem ser atendidas sem as quais corre-se o risco de expor uma região a situações muito perigosas.

Como poderá ser constatado ao longo deste texto, as técnicas analíticas propostas atendem a essas solicitações (análises em tempo real e baixos limites de detecção), sozinhas ou combinadas, com versatilidade.

Escolheu-se estudar metanol e mistura metanol/gasolina uma vez que são combustíveis amplamente utilizados em nossa frota de veículos.

II.- Instrumentação utilizada

Para atingir o objetivo deste trabalho escolhemos um carro que utilizasse metanol e mistura metanol/gasolina como combustível, para gerar os gases para a análise. As técnicas utilizadas para a análise deste gases foram a Cromatografia Gasosa, a Espectrometria de Massa e a Espectrometria de emissão térmica utilizando a espectrometria da radiação infravermelha. A seguir detalharemos estes itens utilizados no trabalho.

II.1- O automóvel e o combustível

O veículo utilizado nesta pesquisa foi um automóvel marca Chevrolet modelo Lumina fabricado pela General Motors do Canadá. Este veículo é de uma linha especial denominado Veículo de Combustível Variável - VFV (Variable Fuel Vehicle), isto significa que o veículo pode ser abastecido com metanol, gasolina ou com qualquer mistura metanol/gasolina. A melhor performance do veículo é atingida com uma mistura M-85, isto é, 85% metanol e 15% gasolina. Este automóvel tem as seguintes características:

- Motor 6 cilindros V-6 de 3.1 litros
- Injeção eletrônica
- Transmissão automática
- Tanque de combustível e escapamento de aço inoxidável
- Catalisador
- Capacidade para 6 passageiros

O Lumina VFV, é um avanço tecnológico na indústria do automóvel de combustível variável. Este veículo já foi testado em diferentes condições atmosféricas além da durabilidade de suas peças em laboratórios mecânicos. O automóvel é seguro e satisfaz as novas exigências de emissões federais do governo norte-americano no que diz respeito às emissões veiculares.

Este veículo é construído com materiais resistentes à corrosão pelo metanol em toda a linha do combustível, isto é, tanque de combustível e linha do fluido. Possui um injetor de combustível de alta-capacidade, isto é, injeção eletrônica, que aumenta o fluxo de combustível dentro da câmara de combustão compatível com as características do metanol, gasolina e mistura metanol/gasolina. Este injetor eletrônico de combustível variável é monitorado por um sensor que determina a porcentagem da mistura metanol/gasolina para otimizar a queima do combustível.

As cabeças dos cilindros do motor do Lumina são de alumínio, assim como também o injetor de combustível. Os pistões são moldados em alumínio com suportes de ferro utilizando dois anéis de compressão e um anel de controle de óleo.

Com objetivo de eliminar as emissões devido à evaporação de combustível do tanque, o Lumina está equipado de um dispositivo a base de carvão ativado. Este dispositivo é do tipo de armadilhador de gases, conhecido como "canaster", onde os vapores do combustível são armadilhados. As substâncias tóxicas provenientes da queima do combustível sofrem reações catalisadas por meio de um dispositivo denominado genericamente catalisador, localizado na linha de saída dos gases. O catalisador é construído a base de cerâmica platinizada onde o CO e hidrocarbonetos são convertidos para CO₂ e água, respectivamente.

Os gases analisados neste trabalho foram coletados diretamente do escapamento do automóvel parado, não considerando as emissões devido à evaporação do combustível.

Os combustíveis utilizados nesta pesquisa foram o metanol grau técnico, a gasolina sem chumbo, substituído pelo MTBE (Metil terbutileter) como agente antidetonante e as misturas metanol/gasolina, com diversas porcentagens destacando-se em especial a mistura M-85, isto é, 85% de metanol e 15% de gasolina sem chumbo.

II.2 Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massa - GC/MS (Gas Chromatography / Mass Spectrometry)

A GC/MS é uma ferramenta analítica poderosa para a análise de misturas gasosas e em especial para os compostos orgânicos voláteis. A união entre a GC e a MS é um sucesso na química analítica, assim como o LC/MS também. A cromatografia realiza a separação dos compostos e a espectrometria de massa realiza a determinação destes compostos. Ambos os equipamentos analíticos são relativamente simples conceitualmente e os dados analíticos que os dois fornecem são facilmente compreensíveis e utilizáveis [21].

Quando estes dois instrumentos são diretamente combinados num único sistema GC/MS, a capacidade deste sistema não se torna somente a soma destes dois instrumentos, mas aumenta sinergeticamente. Para processar a enorme quantidade de espectros que o GC/MS gera, um computador é necessário. Uma vez que o computador é interfaceado, várias técnicas de manipulação de dados tornam-se possíveis, ressaltando ainda mais a qualidade analítica dos dados.

O cromatógrafo a gás no sistema de GC/MS tem a função de separar uma mistura de compostos gasosos em seus respectivos constituintes em função do tempo de retenção na coluna cromatográfica.

O principal componente do cromatógrafo é a coluna cromatográfica na qual é realizada a separação da mistura da amostra em seus componentes individuais. Quando uma mistura de compostos entra na coluna cromatográfica através do bloco de injeção, os diferentes compostos atravessam a coluna em diferentes períodos de tempo, dependendo do empacotamento da coluna cromatográfica, do fluxo do gás de arraste e da programação da temperatura da coluna. Este fenômeno é utilizado para a identificação do composto. No caso da injeção de álcoois (metanol e etanol) e de gasolina, devem ser utilizadas colunas diferentes em função das características polares dos primeiros e não polares do último.

O espectrômetro de massa é constituído de uma fonte de íons, de um analisador de massa e de um detector de íons. No sistema GC/MS, o espectrômetro de massa atua como um detector do GC. Existem vários tipos de

espectrômetros de massa que são acoplados ao GC. Os mais práticos e mais explorados comercialmente são: o detector quadrupolo - MS.QMF (Mass Spectrometer . Quadrupole Mass Filter) e o detector de armadilhamento de íons (Ion Trap) - MS.ITD (Mass Spectrometer . Ion Trap Detector).

Na fonte de íons serão produzidos os íons que posteriormente serão analisados. A técnica de impacto de elétrons é a mais comumente utilizada para a produção de íons. Esta técnica consiste no choque de elétrons acelerados contra as moléculas da amostra. Elétrons são emanados por um filamento eletricamente aquecido com uma determinada energia, geralmente 70 eV. Desta forma, as moléculas da amostra que vem do GC entram na fonte de íons onde serão ionizadas. As moléculas ionizadas são fragmentadas devido à alta energia do impacto de elétrons, formando, desta forma, outras moléculas ionizadas. Tanto íons positivos como negativos serão formados sendo, então, acelerados para dentro do analisador.

O analisador de íons tem a função de discriminar todos os íons que ingressem no seu interior. Desta forma, os íons formados na fonte de íons, que são colimados para seu interior, saem discriminados de acordo com a razão massa/carga (m/z). O método da discriminação é que diferencia os espectrômetros de massa (Filtro de Massa Quadrupolares, Armadilhadores de Íons, Tempo de Vôo, Magnéticos Setoriais, Elétricos Setoriais e outros) [22,23].

O detector de íons funciona também como um amplificador de sinal de carga elétrica. Cada partícula iônica que sai do analisador de massa e entra no detector de íons carrega uma carga elementar de $1,6 \times 10^{-19}$ coulombs. Quando um íon atinge o detector de íons um sinal amplificado aparece no monitor ou osciloscópio. Como o número de íons que chegam no detector aumenta em função ao tempo, o monitor registra proporcionalmente este aumento em função da razão m/z . Há dois detectores de íon típicos, o Copo de Faraday e o Multiplicador de Elétrons. Este último tem o poder de amplificar o sinal na ordem de 10^6 . A vantagem de utilizar a GC/MS para analisar as emissões veiculares é

devido a seu amplo espectro analítico, isto é, consegue detectar e quantificar a maioria dos hidrocarbonetos presentes nas emissões veiculares.

II.2.1- O espectrômetro de massa armadilhador de íons

MS-ITD (Mass Spectrometer - Ion Trap Detector)

O espectrômetro de massa armadilhador de íons é atualmente considerado como "The-state-of-the-art" na espectrometria de massa. O ITD foi inventado por Wolfgang Paul na universidade alemã de Bonn, no ano de 1953. Desde então, um pequeno grupo de pesquisadores tem trabalhado no desenvolvimento deste espectrômetro destacando-se o Professor John Todd na universidade inglesa de Kent e o Professor Raymond March na universidade canadense de Trent. No ano de 1989 o Professor W. Paul ganhou o prêmio Nobel em Física por seu invento. O prêmio foi outorgado em mérito ao invento do espectrômetro de massa armadilhador de íons que possibilitou o estudo de um único íon com extrema precisão[24].

O espectrômetro de massa armadilhador de íons é dimensionalmente pequeno quando comparado com outros espectrômetros de massa, cabendo na palma da mão. Tem uma região de detecção de massa de até 10^5 u.m.a. (unidade de massa atômica) por carga, e uma alta sensibilidade. Nesse detector, os íons são armadilhados no seu interior, facilitando a discriminação dos mesmos.

O armadilhador de íons consiste de um arranjo de três eletrodos onde, no seu interior, os gases ionizados são armadilhados por meio da aplicação de um campo elétrico. Na Figura II.1 é apresentado uma seção transversal do armadilhador de íons que tem a forma de um hiperbolóide de duas folhas conhecido como eletrodo "anel", localizado entre dois hiperbolóides de uma folha, conhecidos como eletrodos "copos".

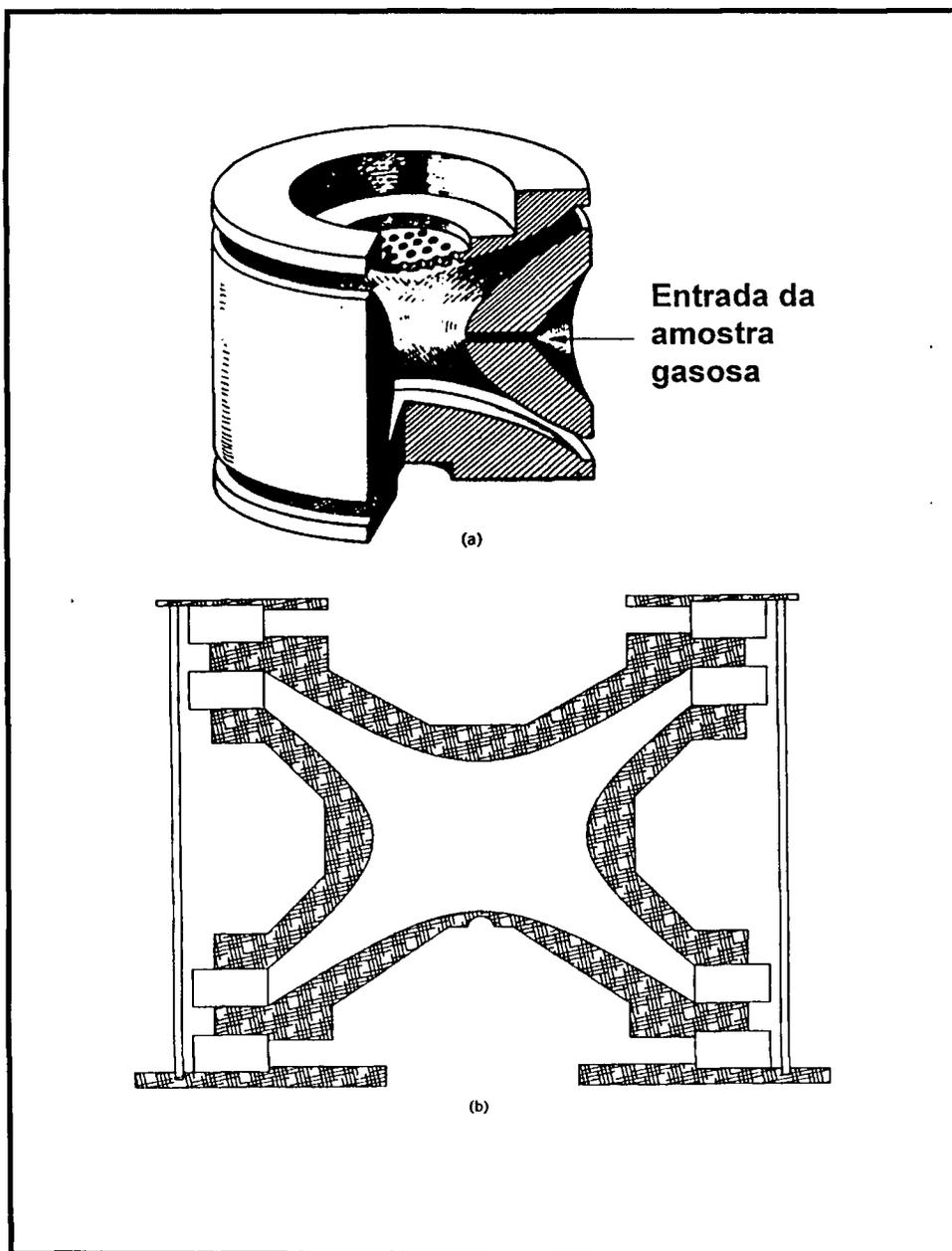


Figura II.1: O armadilhador de íons “Ion Trap”. a) A estrutura dos três eletrodos que produzem um campo quadrupolar, simétrico, rotacional e tridimensional; b) Seção transversal do armadilhador de íons, simétrico ao eixo z.

Íons produzidos pelo impacto de elétrons, ionizados quimicamente ou por algum outro meio, são introduzidos no armadilhador de íons. Uma vez dentro, vários processos experimentais podem ser realizados, tais como: a seleção e armadilhamento de um íon ou um grupo de íons de determinada razão massa/carga, choque destes íons com outras moléculas neutras com o objetivo de fragmentar ainda mais as moléculas ionizadas ou outros processos que sejam necessários em uma análise. Após realizadas estas experiências os íons são extraídos do armadilhador. Esta extração pode ser feita radialmente ou axialmente ao armadilhador por meio de seus eletrodos.

Nos eletrodos é aplicado um potencial elétrico Φ_0 , que consiste na combinação de um potencial U , gerado por uma corrente contínua DC, e um potencial $V \cos \Omega t$, gerado por uma radiofrequência RF. Obtendo, desta forma o potencial resultante; $\Phi_0 = (U + V \cos \Omega t)$.

A equação que descreve a geometria do armadilhador de íons é

$$r_0^2 = 2 z_0^2 \quad (II.1)$$

onde r_0 é o raio do eletrodo anel, e $2z_0$ é a distância entre os eletrodos copos. Na prática r_0 varia de 1 a 25 mm, tendo as versões comerciais 10 mm.

Para que o gradiente do campo elétrico seja uniforme dentro do armadilhador de íons, o mesmo deve satisfazer as condições de Laplace, isto é, $\nabla^2 \Phi_0 = 0$. A partir desta condição é possível descrever a equação que governa o movimento dos íons dentro do armadilhador de íons, isto é;

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \quad (II.2)$$

onde u representa as coordenadas radiais (r) e axiais (z); ξ representa a quantidade adimensional igual a $\Omega t/2$; Ω representa a frequência radial do potencial Φ_0 . A equação II.2 é conhecida como equação de Mathieu.

Quando os eletrodos copos são aterrados e Φ_0 que é igual a $(U+V \cos\Omega t)$ é aplicado ao eletrodo anel, as quantidades adimensionais a_u e q_u são representadas por

$$a_z = -2a_r = \frac{-8eU}{mr_0^2\Omega^2} \quad (II.3)$$

e

$$q_z = -2q_r = \frac{-4eV}{mr_0^2\Omega^2} \quad (II.4)$$

onde V representa a amplitude de zero-a-pico do potencial Φ_0 ; e U representa a componente D.C. do potencial Φ_0 .

A Figura II.2 mostra o diagrama de estabilidade para diversos íons confinados num armadilhador de íons. Neste diagrama está delineado a zona de confinamento dos íons. Os íons com um dado valor de m/z (400, na Figura II.2) podem permanecer confinados dentro do armadilhador representado pela zona de estabilidade, podendo movimentar-se de um ponto a outro somente pela modificação da voltagem DC e RF (U e V), permanecendo dentro com uma trajetória estável. A posição de um íon no sistema de coordenadas a e q depende do potencial aplicado DC (U) e RF (V), da freqüência angular (Ω) da RF, das dimensões do Trap (r_0 e z_0), e da razão m/z do íon armadilhado. Os pontos na Figura II.2 mostram a posição ocupada pelos íons de razão m/z 400 quando as voltagens da RF e DC são alteradas. Os valores destas voltagens estão escritas entre parênteses ao lado dos respectivos pontos. Os íons podem ser selecionados de acordo com a sua razão m/z , eliminando os íons indesejados num dos limites de instabilidade.

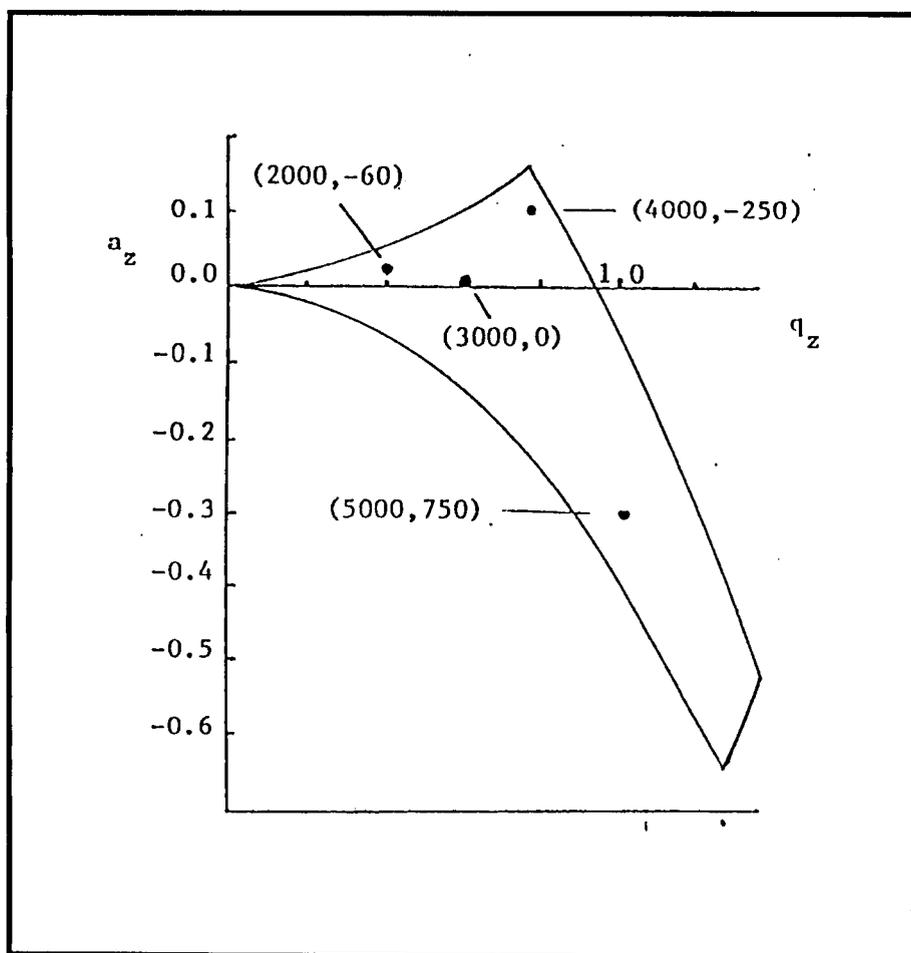


Figura II.2: Diagrama de estabilidade dos íons no armadilhador de íons "Ion Trap".

Na Figura II.3 é apresentado esquematicamente a configuração das partes periféricas do armadilhador de íons, as quais são;

- Filamento: Localizado acima do eletrodo copo superior do armadilhador de íons. A sua função é de gerar elétrons que serão utilizados para criar íons dentro do armadilhador de íons pelo processo de impacto de elétrons.
- Eletrodo de admissão: Localizado entre o filamento e eletrodo copo superior. A sua função é de controlar o ingresso dos elétrons gerados pelo filamento, com uma determinada energia (geralmente 70 eV) suficiente para ionizar as moléculas neutras dentro do armadilhador de íons.
- Detector: Localizado embaixo do eletrodo copo inferior. A sua função é detectar os íons ejetados axialmente pelo armadilhador de íons. Geralmente o detector é do tipo multiplicador de elétrons.
- Introduutor de amostra: Localizado na região radial do armadilhados de íons, isto é no eletrodo anel. Geralmente é um tubo capilar proveniente do sistema de transferência de uma coluna cromatográfica.

O processo de análise química realizado pelo armadilhador de íons é o seguinte:

- 1- Uma composição química desconhecida é introduzida dentro do armadilhador de íons por meio do introdutor de amostra. Geralmente é o eluente da coluna cromatográfica do cromatografo a gás ou pode ser de alguma outra fonte, a uma pressão de 10^{-3} Torr.
- 2- Elétrons são gerados pelo filamento. Acelerados e colimados para dentro do armadilhador de íons pelo eletrodo de admissão. Este processo é pulsado, geralmente o intervalo do pulso é de 1,0 ms.
- 3- Os elétrons com uma determinada energia cinética, colidem com as moléculas neutras gerando íons positivos e negativos. Se a energia dos elétrons é de aproximadamente 70 eV, a geração dos íons positivos é 1.000 vezes maior que a geração dos negativos, obtendo desta forma uma população majoritária de íons positivos. Este processo é conhecido como ionização por impacto de elétrons.

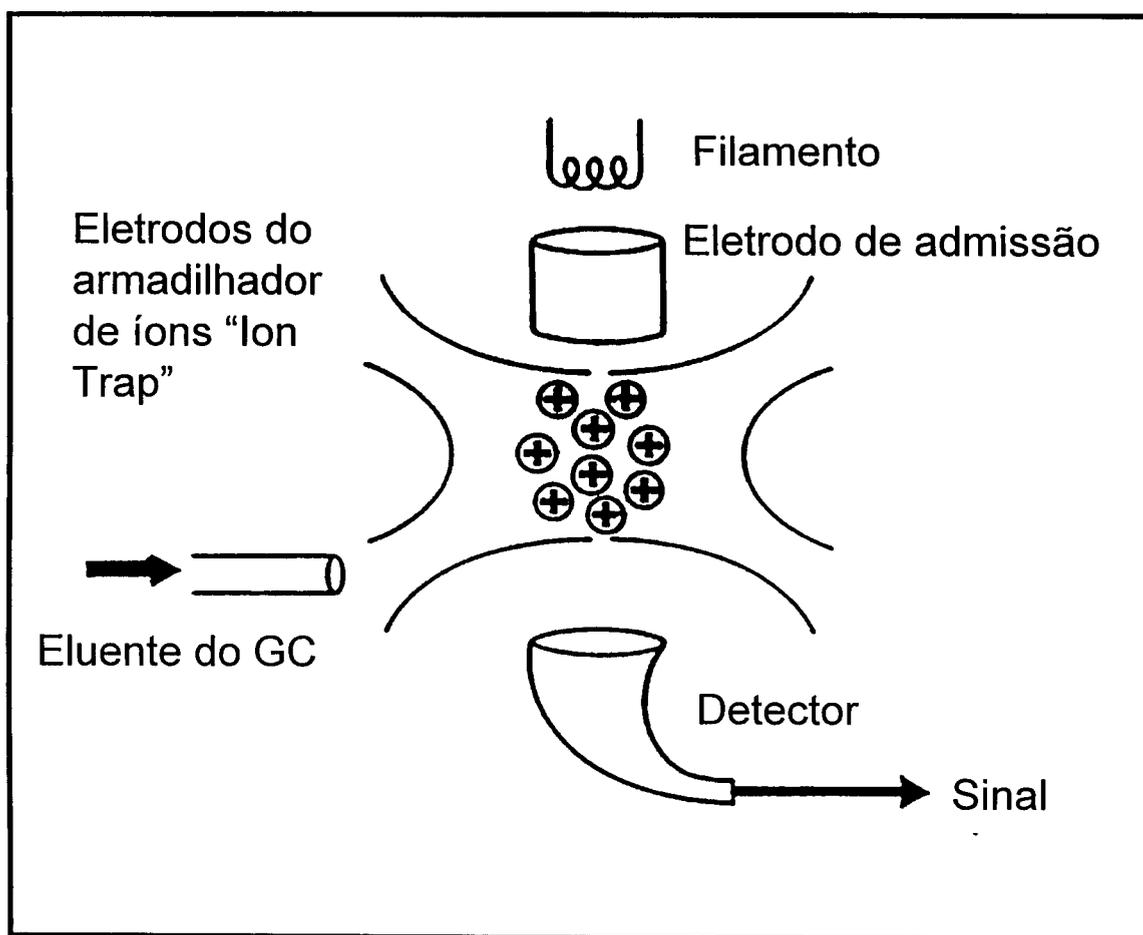


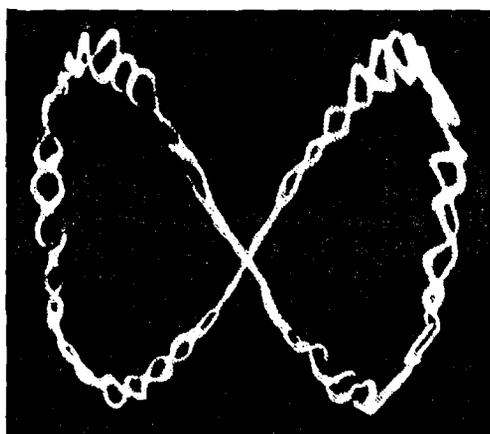
Figura II.3: Configuração das partes periféricas do armadilhador de íons "Ion Trap".

4- Os eletrodos são energizados, criando um campo elétrico constante o qual armadilha os íons positivos gerados no seu interior.

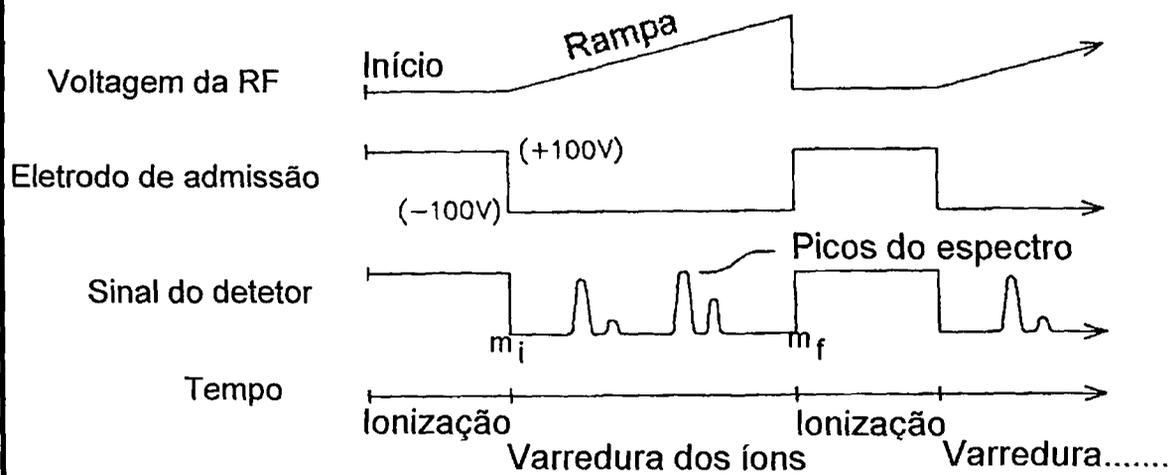
5- Os íons com um intervalo específico de razão massa/carga (m/z), geralmente de 1 a 650 u.m.a., movimentam-se em um percurso geométrico harmonioso, descrevendo uma figura de Lissajous (Ver Figura II.4a). O percurso é limitado pelas bordas dos eletrodos e é guiado pelo campo elétrico gerado pelos eletrodos. Os íons que estão em harmonia com o campo são os estáveis, conseqüentemente, íons armadilhados. Os íons que não estão em harmonia com o campo, são os instáveis que acabam colidindo com as paredes dos eletrodos sendo desta forma absorvidos pelos eletrodos. Alterando os potenciais dos eletrodos, isto é, alterando a_z e q_z (Ver equações II.2 e II.3), a seleção dos íons armadilhados será alterada. Graças a esta facilidade, uma variedade de experiências espectrométricas podem ser realizadas com os íons armadilhados, tais como; Dissociação Induzida por Colisão (CID - Collision Induce Dissociation), Ionização Química, Espectrometria Tandem (MS/MS) e outras. O armadilhador de íons é comparado a um jogo de marionetes, onde os bonecos (íons) são amarrados com cordas (linhas de campo) aos dedos (eletrodos) de um ser humano (analista).

6- Finalmente os íons são ejetados axialmente do armadilhador para o detector. O aumento paulatino da voltagem de RF excita os íons em ordem crescente, de massas menores para massas maiores. Neste processo a figura de Lissajous (Ver figura II.4a), que tem um formato similar ao símbolo infinito (∞), torna-se cada vez mais estreito, similar ao número oito (8), até os íons serem ejetados para o detector.

Na Figura II.4b é esquematizada a função de varredura da análise química realizada pelo espectrômetro de massa armadilhador de íons. O tempo utilizado pelo espectrômetro armadilhador de íons para realizar uma varredura é de aproximadamente 0,8 s. Tempo inferior comparando com o da análise por cromatografia gasosa, geralmente em torno de 30 min., tornando o espectrômetro um verdadeiro detector de eventos da cromatografia gasosa.



(a)



(b)

Figura II.4: a) Figura de Lissajous descrita pelo movimento dos íons dentro do “Ion Trap”. b) Função de varredura do processo de análise química realizada pelo espectrômetro armadilhador de íons “Ion Trap”.

A grande vantagem do espectrômetro armadilhador de íons em relação aos outros espectrômetros é que este opera em uma dimensão tridimensional ao contrário de outros espectrômetros que analisam os íons bidimensionalmente. Esta vantagem possibilita o armadilhamento dos íons no seu interior facilitando a análise mais detalhada destes íons. Por exemplo, é comum na análise de emissões veiculares a presença de vários isômeros, isto é, diferentes íons com massas iguais, dentro do espectrômetro. Este é um problema muito comum para os espectrometristas. As possíveis soluções são: aumentar a resolução do espectrômetro, isto é, discriminar melhor massas consecutivas, o que encarece o espectrômetro e tem suas limitações, ou introduzir estes íons isômeros em outro espectrômetro, técnica conhecida como espectrometria tipo Tandem. A sua nomenclatura é MS/MS/... ou MS^n , onde n=número de espectrômetros em série.

Comercialmente, existem até cinco espectrômetros Tandem, isto é, MS^5 . Nesta técnica analítica vários analisadores são instalados em série de forma que os íons percorram um caminho único sob a ação de campos magnéticos e elétricos ou sendo bombardeados por outras moléculas neutras para que a fragmentação seja a maior possível, possibilitando a sua identificação. O custo de um analisador do espectrômetro de massa é alto. Cinco deles, então, cinco vezes mais caro, além do limite físico na espectrometria de massa Tandem. Portanto, a grande vantagem do armadilhador de íons é que no seu interior podem ser realizados ilimitados processos de separação Tandem, isto é, MS^n [25].

O armadilhador de íons é um detector ideal para ser utilizado no GC/MS devido ao fato de operar a pressões relativamente altas para a espectrometria de massa (10^{-3} Torr), simplificando a interface entre o GC e o MS. Além de que, o armadilhador de íons, confina os íons no seu centro com maior eficiência utilizando o gás hélio, que coincidentemente é na maioria dos cromatógrafos o gás utilizado como gás de arraste.

II.2.2- O espectrômetro de massa quadrupolo

MS - QMF (Mass Spectrometer - Quadrupole Mass Filter.)

O espectrômetro de massa MS.QMF, historicamente, teve seu desenvolvimento anterior ao armadilhador de íons. A grande vantagem deste espectrômetro, comparado aos espectrômetros setoriais é o seu tamanho e peso reduzidos, ideais para serem acoplados ao cromatógrafo a gás. Geralmente, os sistemas GC/MS comercializados na sua maioria, utilizam os espectrômetros QMF:

No caso do filtro de massa quadrupolar, MS.QMF, são utilizadas correntes elétricas contínuas (DC) conjuntamente com rádio frequência (RF) para formar campos elétricos bem definidos, onde os íons serão selecionados sob ação de um determinado campo (ver Figura II.5). Para cada corrente DC + RF ou campo definido existe somente um único tipo de íon com m/z bem definido que passará pelo filtro de massa quadrupolar (ver Figura II.6).

Desta forma, aumentando o campo elétrico seqüencialmente obteremos uma varredura de campos em função ao tempo, conseqüentemente, obteremos uma varredura de íons em função ao tempo que é diretamente proporcional às razões m/z . Obtemos desta forma o espectro de íons discriminados pela razão m/z . Os íons não são analisados simultaneamente, mas sim seqüencialmente.

Os íons dentro do QMF, estão sujeitos ao mesmo campo U e V das equações II.3 e 4, descrevendo um movimento regido pela mesma equação que a do armadilhador de íons, isto é, equação II.2, só que neste caso u representa um campo bidimensional, diferente da tridimensionalidade do armadilhador de íons (ITD), isto é, a exclusão da componente da força na coordenada cartesiana z . Esta é a grande diferença entre ITD e QMF, o movimento bidimensional e tridimensional dos íons no seu interior [26].

A Figura II.7 apresenta graficamente a transformação física de um Filtro de Massa Quadrupolo (QMF) para um Armadilhador de Íons (ITD), visualizando a transformação de um campo de força bidimensional para um campo tridimensional.

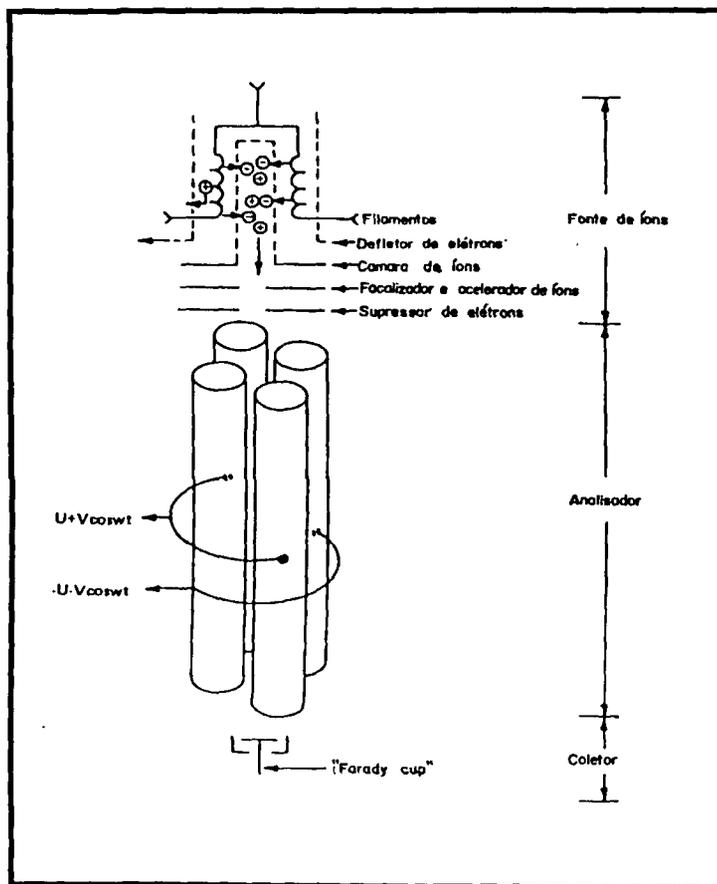


Figura II.5: Esquema do espectrômetro de massa Quadrupolo (MS.QMF).

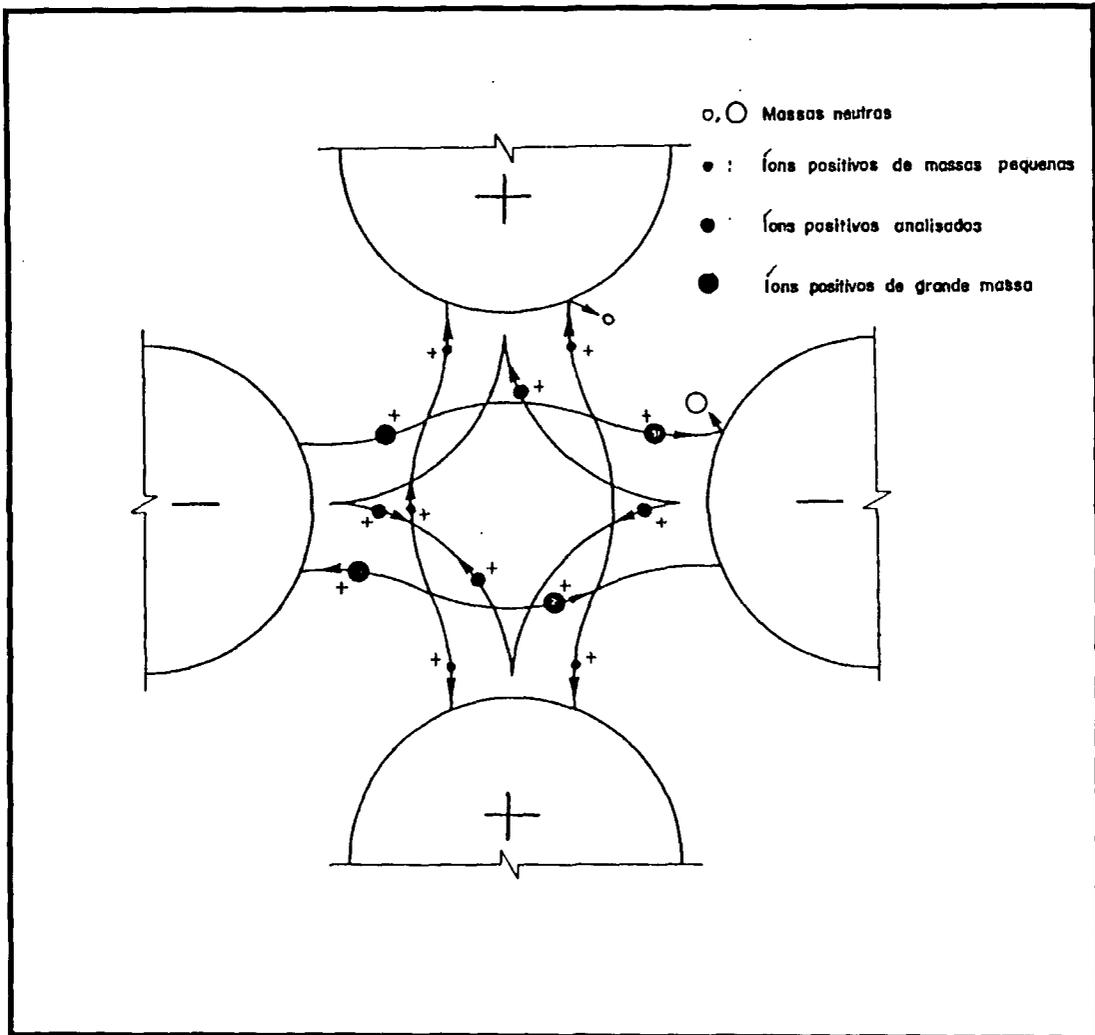


Figura II.6: Movimentos oscilatórios dos íons de diferentes massas dentro do espectrômetro de massa Quadrupolo (MS.QMF).

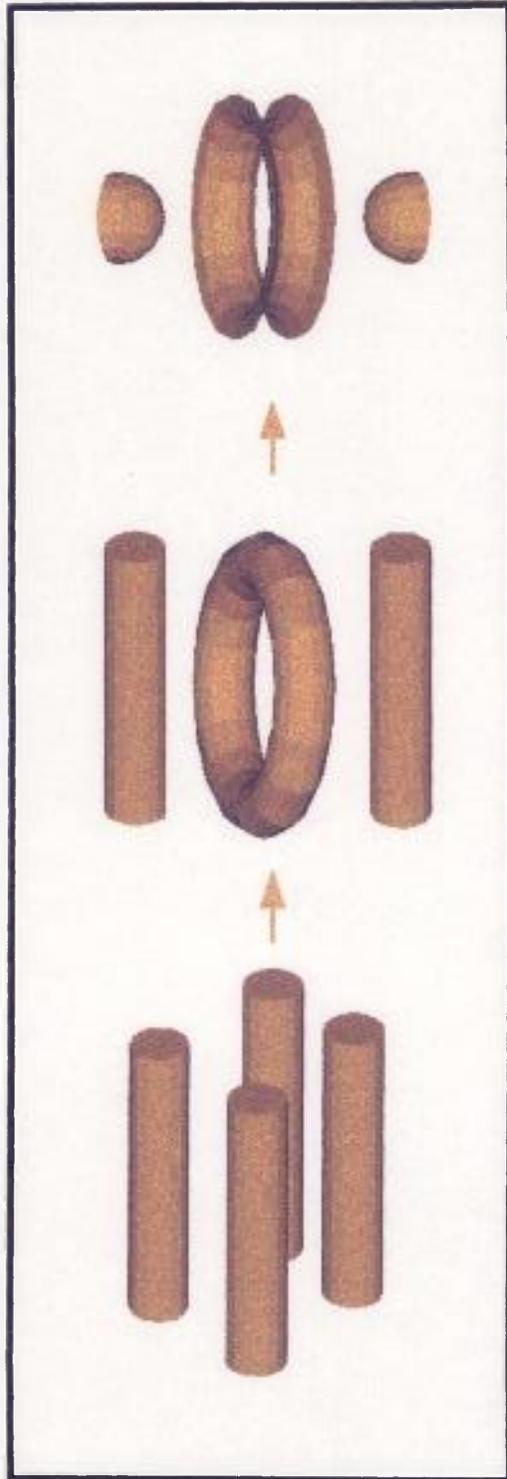


Figura II.7 : Esquema da modificação do Filtro de Massa Quadrupolar (QMF) para o Armadilhador de Íons (ITD)

II.3 Espectrômetro de massa utilizando fonte de ionização a pressão atmosférica, API/MS (Atmospheric Pressure Ionization / Mass Spectrometry)

Nos últimos anos, houve um enorme desenvolvimento da técnica de espectrometria de massa para atender à demanda das pesquisas do meio ambiente. A necessidade de se obter dados analíticos do meio ambiente em tempo real, fora do laboratório (outdoor), em casos de contaminação ambiental como a liberação acidental de produtos químicos na atmosfera, exigiu o desenvolvimento de um instrumento analítico transportável que satisfizesse esses requerimentos. Espectrômetros de massa móveis com fontes de íons capazes de ionizar amostras do ar à pressões atmosféricas, estão em operação desde 1978. Este tipo de espectrômetro de massa é conhecido como Espectrômetro de Massa com Ionização à Pressão Atmosférica, API/MS (Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer) [27,42].

II.3.1 O acoplamento: Fonte de íons e discriminador de massa

O espectrômetro API/MS está equipado com uma fonte de íons do tipo ionização química, um analisador do tipo filtro de massa quadrupolar QMF e um detector de íons do tipo multiplicador de elétrons. A fonte geradora de íons API é notável pela sua simplicidade de desenho e pela facilidade de coletar amostras do ar, graças a ausência de bombas de vácuo ou válvulas de fluxo molecular necessárias em outros tipos de espectrômetros. Uma vez que a fonte de íons funciona a altas pressões, filamentos incandescentes não podem ser utilizados para produzir elétrons como no caso do impacto de elétrons. Neste caso, a ionização química é ideal para a produção de íons [28].

A Figura II.8 apresenta o diagrama esquemático do espectrômetro API/MS. O espectrômetro é constituído de dois módulos independentes, um denominado fonte de íons API e outro denominado discriminador de massa onde o analisador e detector de massa estão localizados.

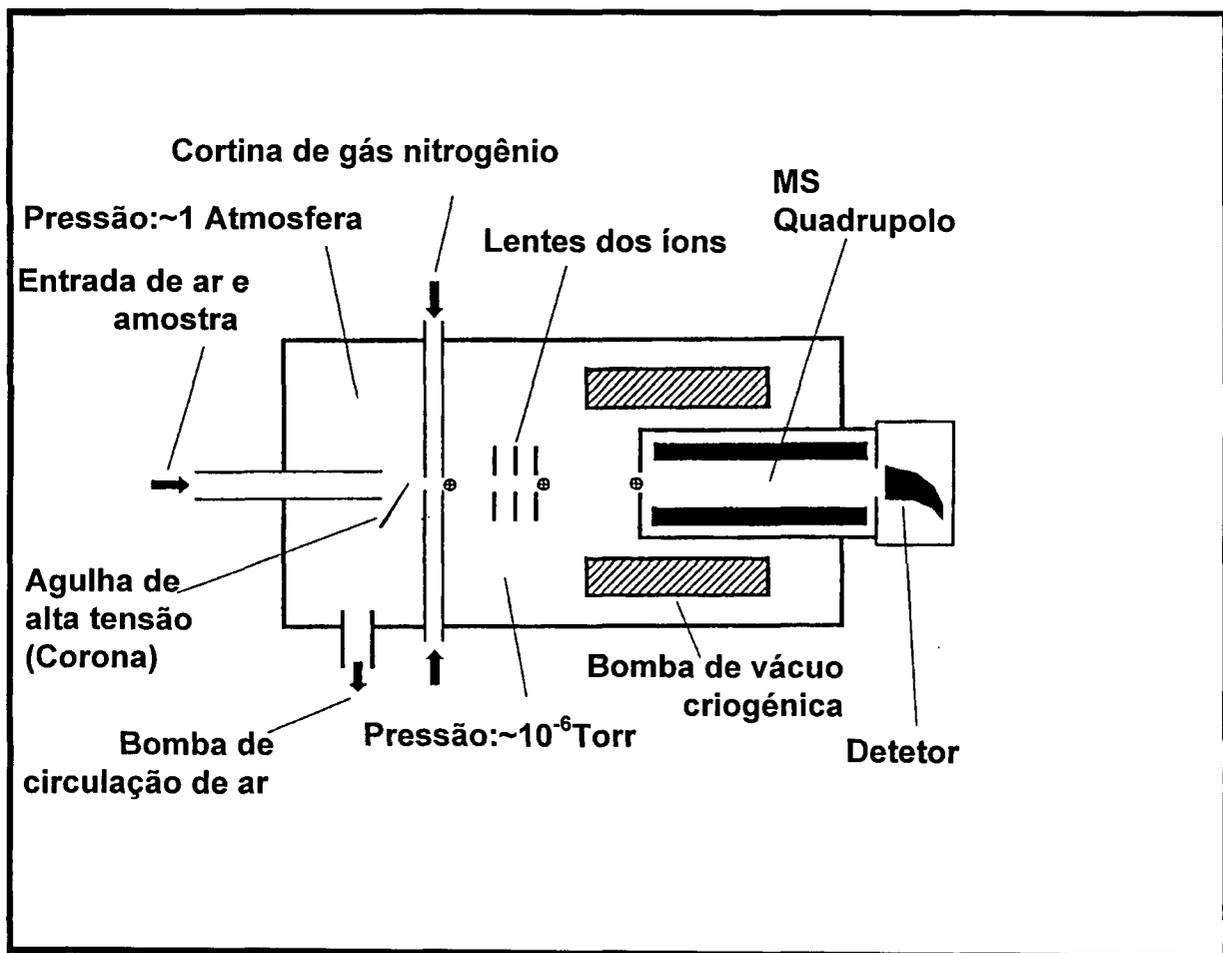


Figura II.8: Diagrama esquemático do analisador API/MS, modelo TAGA 3000, marca SCIEX, com um estágio de quadrupolo.

O módulo do API opera a pressões atmosféricas e é onde as moléculas a serem analisadas são convertidas em íons por meio do processo de ionização química. O módulo discriminador de massa, opera a pressões de aproximadamente 10^{-6} Torr, considerado alto vácuo, e é onde os íons são discriminados e detectados de acordo com a sua razão massa/carga, isto é m/z . Os dois módulos acoplam-se por um orifício de 100 μm de diâmetro, permitindo o ingresso dos íons gerados na fonte API para dentro do analisador de massa. O acoplamento entre estes dois módulos é que caracteriza o espectrômetro de massa API/MS.

A fonte de íons API foi projetada para bombear para o seu interior um fluxo de ar constante com uma vazão de 9 L/s, por meio de uma bomba mecânica de fluxo de ar de vazão constante. O sistema discriminador de massa é mantido a pressões negativas, isto é, em vácuo por meio de uma bomba de vácuo criogênica

Os íons produzidos na API são acelerados e colimados para dentro do analisador de massa por meio de um jogo de lentes eletromagnéticas no interior do módulo discriminador de massa. Íons positivos ou negativos são acelerados para dentro do analisador, esta seleção é realizada por meio de um programa de computador que monitora todo o sistema eletrônico do espectrômetro API/MS. Somente o ingresso dos íons é permitido para dentro do discriminador de massa, evitando-se o ingresso de material particulado por meio de uma cortina de gás nitrogênio puro. Na Figura II.9 é visualizado com maior detalhe esta cortina de gás nitrogênio.

II.3.2 A fonte de íons API

Os primeiros íons são produzidos na fonte API por meio de um arco de alta tensão do tipo corona, gerado por uma agulha metálica que está instalada no meio do fluxo de ar úmido que circula dentro da fonte geradora de íons (Ver Figura II.9).

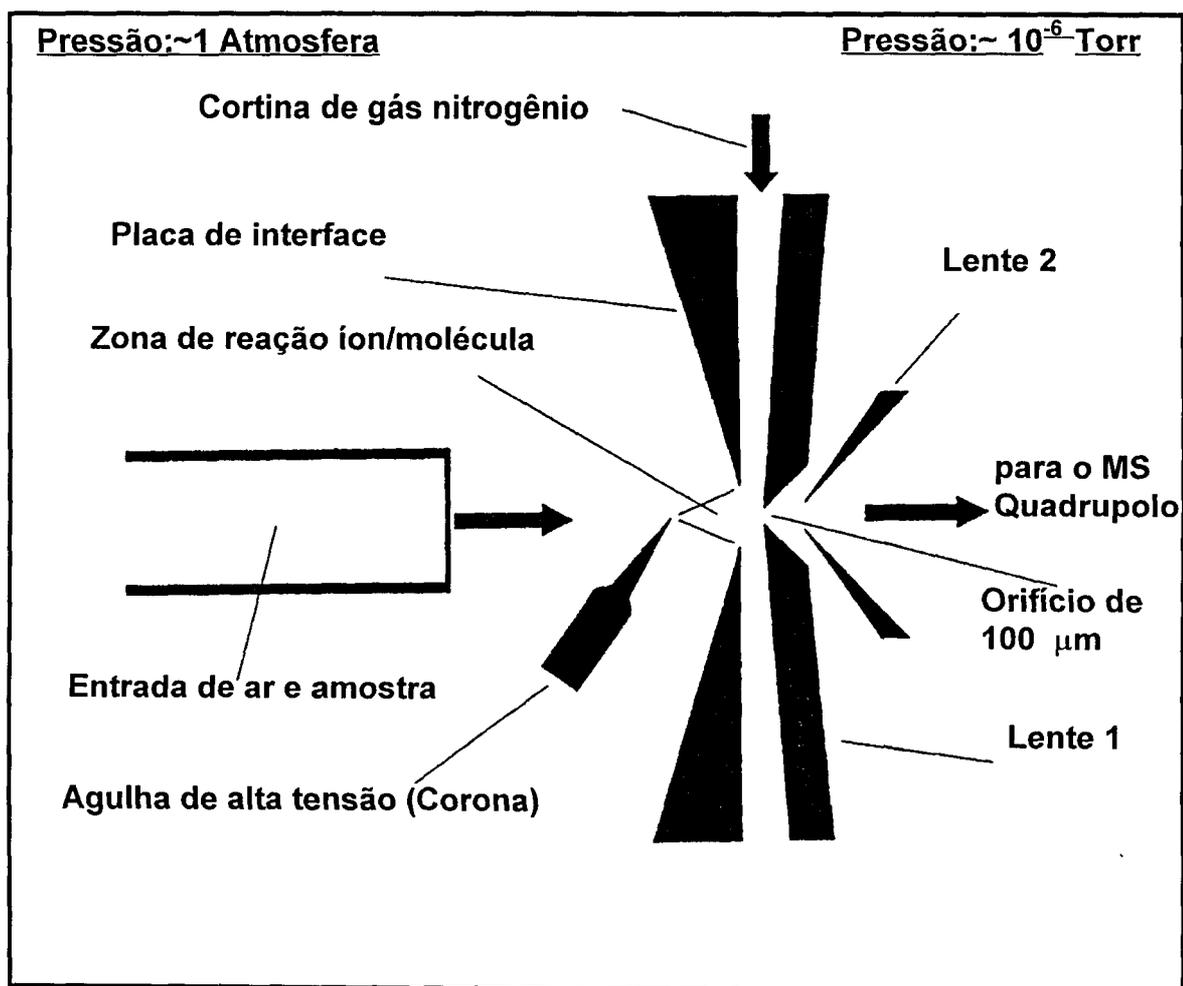


Figura II.9: Diagrama esquemático do analisador API/MS, modelo TAGA 3000, marca SCIEX.

Uma corrente elétrica constante de 2 μA é gerada entre a agulha (5,5KV) e a placa de interface. Estes primeiros íons gerados por meio de impacto de elétrons, doarão suas cargas para as moléculas a serem analisadas por meio da ionização química.

Os íons gerados quimicamente são acelerados dentro do espectrômetro de massa e as moléculas reagentes serão constantemente carregadas pelo fluxo de ar para fora da fonte de íons, eliminando desta forma o efeito memória, que constitui um fenômeno muito comum nesse tipo de técnica analítica.

Os íons dentro do sistema discriminador de massa, serão analisados pelo filtro de massa quadrupolo e detectados pelo detector multiplicador de elétrons, segundo o processo descrito no item II.2.2. Todo o sistema de coleta de dados assim como a monitoração do API/MS é realizado por um computador acoplado ao sistema.

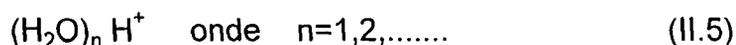
II.3.3 A ionização química

A ionização química é denominada ionização suave (soft ionization) devido as energias da ordem de 1 a 7 eV que estão envolvidas na transferência protônica entre as moléculas do gás reagente e as moléculas a serem ionizadas. As energias no processo de ionização por impacto de elétrons (mais comum) são da ordem de 50 a 70 eV, gerando um espectro com alta fragmentação iônica.

A geração de íons pela técnica via ionização química tem três etapas importantes. A primeira é a produção de elétrons a partir de uma descarga elétrica tipo corona. Na segunda etapa, estes elétrons irão ionizar as moléculas do gás reagente que no caso do API/MS são as moléculas de água. Na terceira etapa, os íons do gás reagente irão transferir suas cargas para as moléculas de interesse finalizando, assim, o processo de ionização química.

A ionização por impacto de elétrons da maioria das moléculas do ar, tais como N_2 , O_2 e H_2O , inicia uma seqüência de reações íon/molécula que resulta,

após um intervalo de poucos microsegundos, na formação de agrupamento ou "clusters" da água com o íon hidroxônio



Este "cluster" colide várias vezes com as moléculas de água dentro da fonte de íons até se atingir um equilíbrio no qual, a 25°C, com 5 Torr de pressão parcial de água (21% de umidade relativa), a maioria dos "clusters" conterão aproximadamente entre 4 a 7 moléculas de água, isto é $n = 4, 5, 6$ ou 7 na equação II.5. No caso da análise de íons positivos, estes "clusters", íons hidroxônio, serão os íons reagentes que poderão protonar somente as moléculas que possuam maior afinidade prótonica do que eles, sendo somente estes íons os que serão analisados no espectrômetro.

Na ionização química, os íons reagentes podem reagir com os componentes de várias formas, por transferência de carga ou por transferência de próton. Na transferência de cargas, as cargas positivas e negativas no íon reagente são transferidas para a molécula de interesse. Na transferência de próton, um próton é transferido de um íon positivo para uma molécula de interesse ou um próton é transferido da molécula de interesse para um íon negativo reagente. As equações seguintes descrevem os dois tipos de ionização química.

Transferência de carga:



Transferência de prótons:

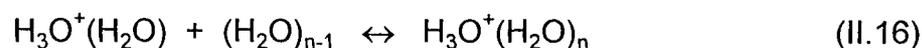
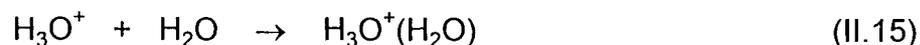
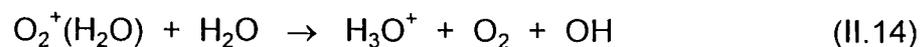
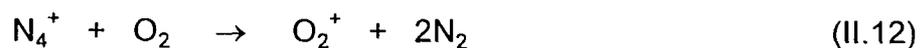


onde R representa o reagente e T a molécula de interesse.

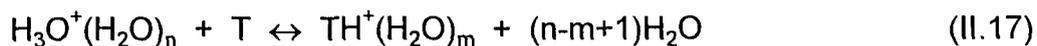
Na reação da transferência de próton, equação II.8, R representa um ácido de Lewis na fase gasosa (doador de prótons) e T representa o objetivo analítico (receptor de prótons). A magnitude da troca de entalpia, ΔH , associada a esta reação é correlacionada com a diferença entre a afinidade protônica de R e T (ΔPA). Similarmente, no caso da equação II.9, a troca da energia livre, ΔG , associada a esta reação é correlacionada com a diferença entre a basicidade na fase gasosa de R e T [29].

II.3.4 Produção de íons positivos

Experimentalmente, na fonte de íons do API, ambos os tipos de íons, positivos e negativos, são formados simultaneamente, sendo admitidos dentro do discriminador de massa somente um determinado tipo de íons, ou positivos ou negativos, selecionados pelas lentes que focalizam os íons para dentro do analisador, descritas anteriormente. Quando o API/MS opera monitorando íons positivos, os íons reagentes são o íon hidroxônio e os hidroxônios com "cluster" de água formados de acordo da seguinte esquema de equações de II.10 a 16 [53-60]:



O equilíbrio apresentado na equação II.16 se atinge em um intervalo de milissegundos, conforme foi discutido anteriormente. Este íon hidroxônio com "cluster" de água irá colidir subsequente com uma molécula do composto químico a ser analisado (T) e transferir um próton ou um "cluster" protonado de água, segundo a seguinte equação:



No caso da ausência de hidratação, quando $n=0$, a transferência protônica pelo hidroxônio para o composto a ser analisado T é pouco provável de acontecer se a afinidade protônica do T for menor que da molécula de água. Normalmente, os íons hidroxônios são hidratados, desta forma a reação II.17 acontece desde que a acidez na fase gasosa de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ seja menor que $\text{TH}^+(\text{H}_2\text{O})_m$. Experimentalmente, para todos os casos, as moléculas de água dos "clusters", são removidos na região da cortina de gás (Ver Figura II.9) e nas lentes iônicas, sendo observadas somente os íons TH^+ . Na Tabela II.1 apresentamos a protoafinidade de compostos químicos de interesse ambiental.

O grupo de pesquisadores liderados pelo Professor Kebarle [27,56,61] tem estudado vários compostos químicos por meio do espectrômetro de massa API/MS. Kebarle propôs a classificação de vários compostos químicos a serem analisados ou analitos, em três grandes grupos. Analitos com protoafinidade igual ou maiores que 840 kJ/mol, são os compostos mais sensíveis a serem detectados pelo API/MS. Estes compostos são os que contêm nitrogênio, e a transferência do próton ocorre em aproximadamente cada colisão que eles sofrem. O sistema de analitos assim composto é denominado do tipo K, devido a ionização química ocorrer cineticamente (Ver Figura II.10).

Os analitos com protoafinidade inferior a 840 kJ/mol são regidos pelo equilíbrio térmico da equação II.17. Devido a este efeito térmico, os analitos são classificados do tipo T (Ver Figura II.10). A sensibilidade de detecção deste grupo de analitos é inferior ao tipo K. Estes analitos são a base de oxigênio.

Tabela II.1: Afinidade protonica em KJ/mol de compostos químicos de interesse ambiental.

<i>Composto químico</i>	<i>Afinidade protonica (KJ/mol)</i>
H ₂ O	701,1
Formaldeido	718,4
Benzeno	758,6
Metanol	761,1
Acetaldeido	780,7
Oxido de etileno	786,2
Etanol	787,8
Acetonitrila	788,3
Oxido de propileno	791,0
Propionaldeido	793,9
Tolueno	794,1
Propanol	798,3
o-Xileno	811,3
Acetona	823,0
(H ₂ O) ₂	841,0
Metilisobutilcetona	846,4
Amônia	853,5
Hidrazina	856,5
Anilina	876,5
Piridina	924,7
(H ₂ O) ₃	924,7

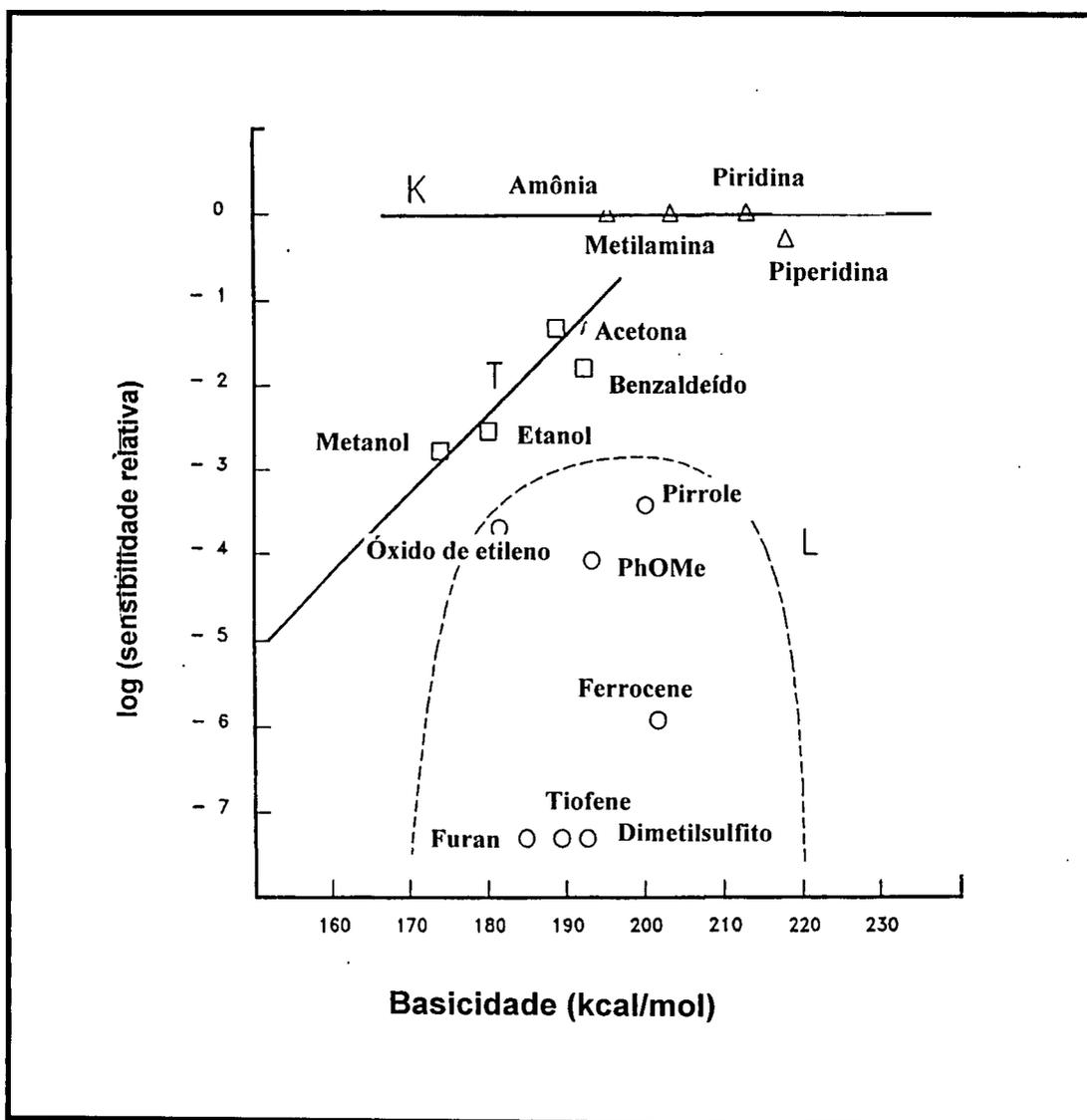
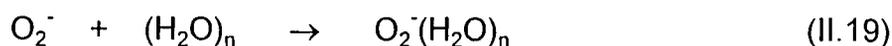


Figura II.10: Sensibilidade relativa de ionização, no API/MS, de alguns compostos químicos de interesse ambiental, segundo Paul Kebarle [27].

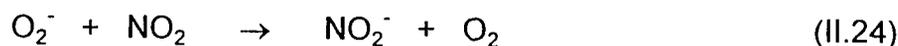
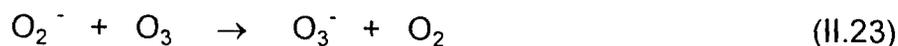
A terceira classe de analitos são os do tipo L (Ver Figura II.10). Os analitos deste grupo não são sensíveis ao API/MS, acredita-se que seja devido a instabilidade do íon protonado hidratado, apresentado na Equação II.17 como $\text{TH}^+(\text{H}_2\text{O})_m$. Os analitos desta classe são a base de enxofre, alguns compostos aromáticos e geralmente compostos que são protonados pelo átomo de carbono.

II.3.5 A produção de íons negativos

A fonte de íons API permite a análise de íons negativos da seguinte forma. Os elétrons criados pela descarga elétrica tipo corona, colidem com as moléculas do ar atmosférico, e são capturados pela molécula de O_2 formando íons superóxidos O_2^- e superóxidos hidratados, de acordo as seguintes equações:



Embora o superóxido O_2^- seja o principal íon reagente na geração de íons negativos, outros íons secundários são gerados subseqüentemente à reação deste superóxido, de acordo as seguintes equações:

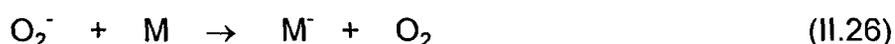


Os íons reagentes, apresentados nas equações de II.18 a II.24, possuem afinidade protônica elevada e têm energia suficiente para ionizar moléculas de analitos por subtração protônica, de acordo a seguinte equação:

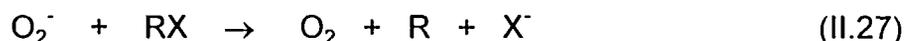


onde R^- é o íon reagente negativo e HR é o ácido conjugado. Esta reação irá ocorrer se a protoafinidade do R^- for maior que do A^- , que é o caso de vários ácidos carboxílicos, fenóis e aromáticos nitrogenados.

O processo mais simples de formação de íons negativos, acontece com compostos halogênicos, que podem capturar elétrons de baixa energia, formando o íon molécula M^- segundo a seguinte equação:



Outros compostos halogenados também podem ser ionizados por meio da seguinte reação:



onde RX é a molécula halogenada e o X^- é o íon halogênio.

Desta forma, o API/MS é um analisador altamente seletivo, sendo que somente as moléculas de interesse que possuam protoafinidade acima do gás reagente serão detectadas. Isto é uma grande vantagem para amostras multicomponentes como as emissões veiculares, onde certos hidrocarbonetos ou álcoois devam ser detectados e quantificados a níveis inferiores a ppmV. Por exemplo, o l.m.d. para o metanol no API/MS atinge níveis inferiores à ppbV. Esta é uma das características que diferencia o API/MS das outras técnicas analíticas. Outra das vantagens deste analisador é a realização de análises químicas em tempo real. Um espectro de massa das emissões veiculares é gerado num intervalo de tempo inferior a 1 ms, muito bom para este tipo de análise.

II.4 Espectrometria de emissão térmica utilizando o espectrômetro de radiação infravermelha via transformada de Fourier - FTIR (Fourier Transform Infra-Red)

A aplicação da espectroscopia de radiação infravermelha, no estudo da poluição do ar no meio ambiente foi limitada devido a dois fatores. Primeiro devido ao fato do vapor de água e o dióxido de carbono estarem presentes em concentrações significativas no ar ambiente, e estas moléculas absorverem fortemente em várias regiões do infravermelho, tornando o espectro muito complexo. Em segundo lugar, foi devido à sensibilidade de determinação ser insuficiente para determinar poluentes em concentrações inferiores a níveis de ppmV, sendo que a maioria dos poluentes estão presentes nestes níveis de concentração.

A utilização da Transformada de Fourier na interpretação do espectro infravermelho deu início ao desenvolvimento do FTIR no início dos anos 70, além do desenvolvimento de novos detectores da radiação infravermelha, especificamente de estado sólido, permitiram um grande avanço na utilização, desta técnica na monitoração de poluentes em concentrações pequenas no meio ambiente. Esta técnica oferece um número considerável de vantagens sobre a técnica convencional da dispersão do infravermelho, como por exemplo, melhor sensibilidade, velocidade analítica e processamento de dados.

A configuração do FTIR é apresentado na Figura II.11. O princípio deste instrumento é o interferômetro Michelson que consiste um espelho fixo, outro espelho móvel, e um divisor de feixe. O feixe de luz indicado entra por um lado atingindo o divisor de feixe no ponto O. O feixe é refletido à 90° para o espelho fixo, e também para o espelho semitransparente atingindo o espelho móvel. Os feixes de luz refletidos dos espelhos A e B, retornam para o divisor de feixe onde eles recombinam-se e são detectados fora do interferômetro por um detector. O interferograma é uma característica da fonte de luz e do divisor do feixe.

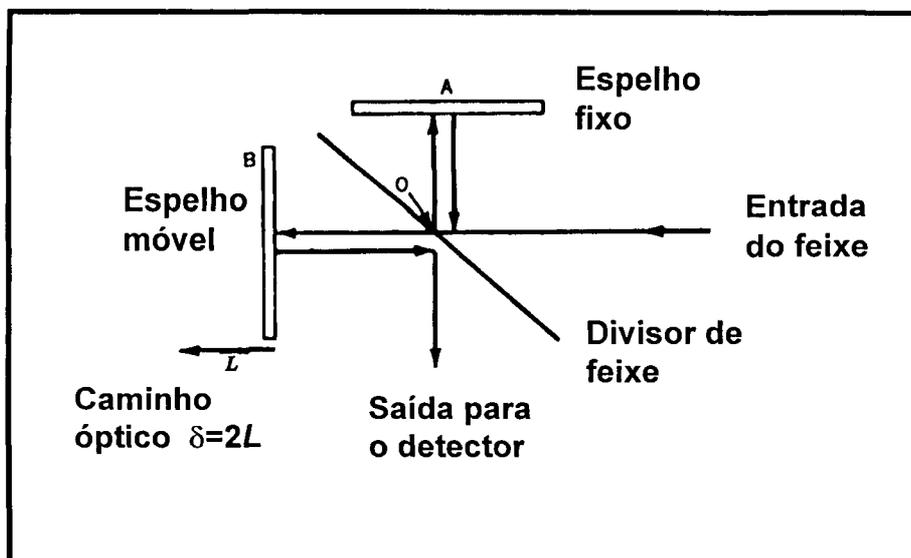


Figura II.11: Esquema do interferômetro de Michelson do analisador FTIR.

A conversão do interferograma para o espectro de infravermelho requer a aplicação do formalismo matemático conhecido como Transformada de Fourier, daí o nome da técnica [30].

O FTIR somente detecta moléculas diatômicas ou que possuam spins opostos, por exemplo HCl, CO e CO₂, sendo esta uma das limitações desta técnica. Graças aos novos detectores cada vez mais sensíveis e de motores mecânicos de passos precisos utilizados no interferômetro, o FTIR tornou-se viável ampliando a aplicação das técnicas baseadas na região do infravermelho.

II.4.1 Absorção e emissão da radiação infravermelha

A absorção ou emissão da radiação de baixas energias, isto é, entre as regiões da radiofrequência e microonda ($\nu=1$ a 10 cm^{-1}), está associada à excitação rotacional das espécies moleculares absorvidas. No entanto, a região

da radiação do infravermelho ($\nu=10^2$ a 10^4 cm^{-1}) está associada além da excitação rotacional, à excitação vibracional das espécies moleculares envolvidas.

Todas estas formas de excitação podem ser tratadas como efeitos quânticos na qual um quantum da radiação eletromagnética absorvida corresponde à diferença entre o nível superior de energia, E_2 e o nível inferior de energia, E_1 , da molécula excitada por esta radiação. Desta forma, a absorção de energia é um processo de excitação. Pela lei da conservação de energia, quando uma molécula está no estado excitado E_2 , ela deve liberar energia, emitida na forma de $h\nu$, e decair para um nível inferior de energia, E_1 . Desta forma a emissão de radiação indica que ocorreu um processo de desexcitação em algumas moléculas.

A relação entre a diferença energética entre estes dois estados, $(E_2 - E_1)$ e a frequência do quantum de luz, ν , esta representada na equação II.28, para a rotação, vibração e transição eletrônica tanto para o fenômeno da absorção quanto para o da emissão.

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (\text{II.28})$$

No caso da absorção via radiação infravermelha, uma fonte de luz infravermelha é aplicada no sistema com o objetivo de aumentar o nível populacional dos átomos em níveis energéticos vibracionais e rotacionais mais elevados. O comprimento de onda envolvido neste processo de absorção é característico para cada tipo de molécula, desta forma, um espectro de absorção da radiação infravermelha de uma determinada estrutura molecular é como uma assinatura desta molécula.

No caso da emissão via radiação infravermelha, não é utilizada fonte de excitação. Somente é medida a energia térmica emitida espontaneamente pela molécula, nas condições de análise, devido aos movimentos vibracionais e rotacionais dela. Para isso, toma-se por base que essa emissão, a zero Kelvin, é nula.

Portanto, a diferença entre a emissão e absorção da radiação infravermelha de um determinado composto químico está na intensidade de fótons que atinge o detector. A intensidade de fótons é maior na absorção por que o composto químico foi excitado anteriormente com uma luz infravermelha para aumentar a população de átomos em níveis mais excitados. É menor na emissão porque não existe uma fonte excitadora, somente a energia térmica deste composto químico à temperatura de análise. Da mesma forma que no caso da absorção, o comprimento de onda envolvido neste processo é característico para cada tipo de molécula, como uma assinatura desta molécula. O padrão dos espectros de emissão e de absorção são iguais.

II.4.2 Análise da radiação infravermelha do HCl

Para visualizar melhor a diferença entre emissão e absorção, realizamos uma experiência utilizando o espectrômetro de infravermelho. A experiência consiste em analisar a absorção e a emissão do gás HCl, que é uma molécula dipolar onde a rotação e a vibração são bem definidas pelo espectrômetro infravermelho. Na Figura II.12 apresentamos o espectro de absorção do HCl a uma temperatura de 135 °C. A abcissa representa o número de onda, de 2500 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} , e a ordenada representa a intensidade de fótons que atinge o detector de infravermelho do espectrômetro. Nesta figura observamos que existem duas ramificações simétricas, uma entre 2884 e 3200 cm^{-1} denominada ramificação R e outra entre 2500 e 2884 cm^{-1} denominada ramificação P. Para cada intensidade de absorbância existe uma intensidade paralela de menor escala atribuída ao efeito isotópico do Cl. Observamos também que para cada intensidade de absorbância existe um número de onda definido, formando um espectro que é a assinatura do HCl.

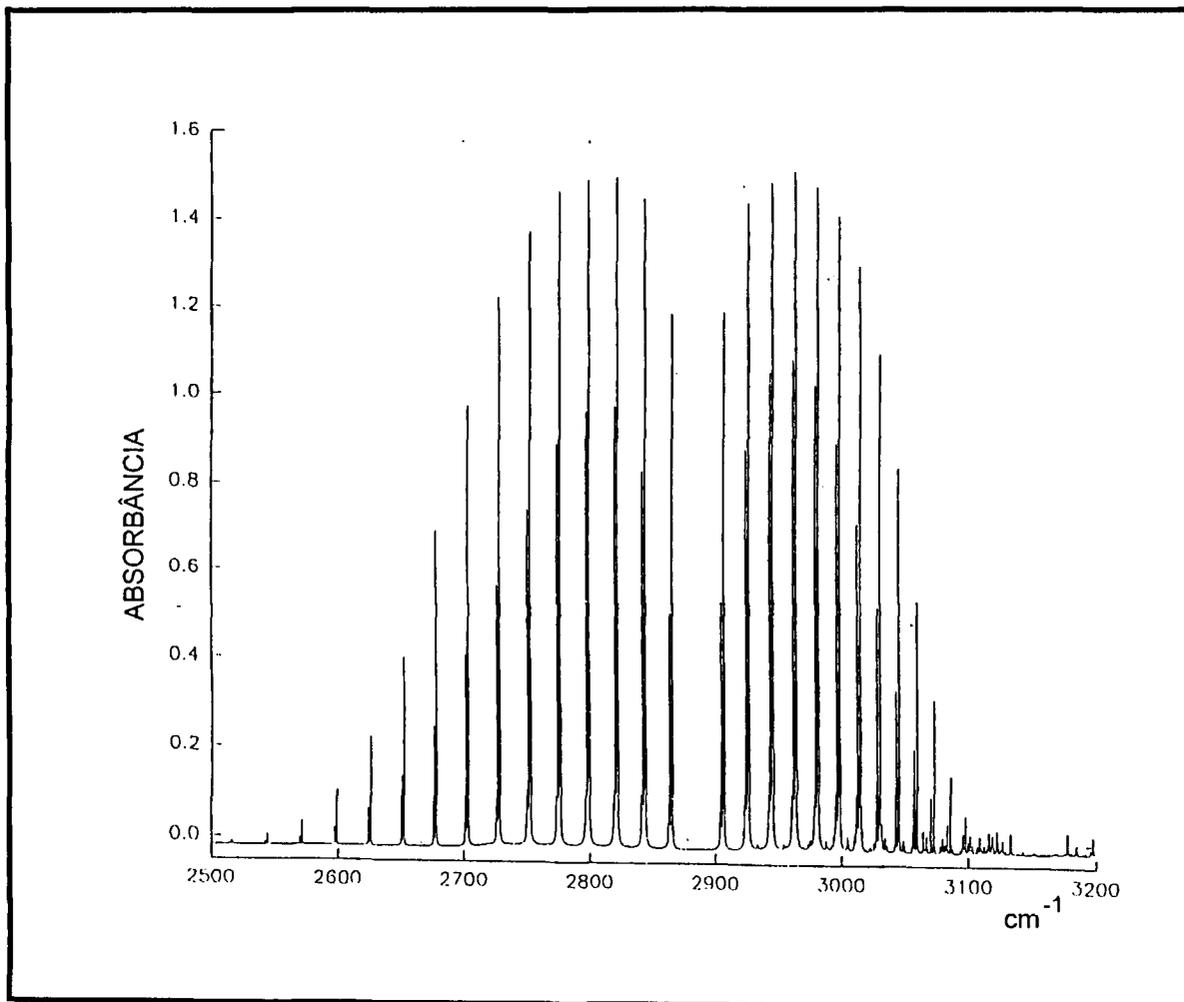


Figura II.12: Espectro do HCl a 135 °C na região do infravermelho analisado por FTIR no modo absorbância.

Na Figura II.13 apresentamos o espectro de emissão do HCl a mesma temperatura de 135 °C. Observamos que a intensidade de emissão é inferior à de absorção, resultado esperado segundo a teoria descrita anteriormente, sendo a diferença da ordem de 4 vezes menor, nas mesmas condições de temperatura e pressão. Os dois espectros apresentam ramificações R e P.

Para verificar se os níveis de energia, isto é, os números de ondas coincidem, plotamos um espectro sobre outro e apresentamos na Figura II.14 para a região de 2790 a 2830 cm^{-1} . Nesta figura observamos a contribuição dos isótopos de Cl, assim como a coincidência do espectro de emissão e absorção segundo os seus números de ondas respectivos. Há um pequeno desvio, em torno de 0,5 cm^{-1} , este desvio pode ser atribuído a causas instrumentais, como o efeito Doppler, durante a análise do espectro de absorção do infravermelho ou algum outro efeito experimental. Caso contrário estaríamos frente a um erro teórico.

II.4.3 A escolha da técnica Emissão Térmica da Radiação Infravermelha utilizando o FTIR

As análises de HCl, discutidas anteriormente, foram realizadas utilizando-se uma célula cilíndrica de vidro de 5 cm de diâmetro e 10 cm de comprimento, instalada no interior do espectrômetro. Não foi possível coletar os gases do escapamento do automóvel Lumina dentro deste dispositivo, conseqüentemente não foi possível realizar análises de absorbância devido à impossibilidade de manipulação do feixe infravermelho excitador, mas foi possível realizar análise da emissão térmica da radiação infravermelha dos gases coletados em célula externa ao espectrômetro.

Portanto, devido às limitações experimentais, a Emissão Térmica da Radiação Infravermelha utilizando o espectrômetro FTIR foi escolhida como técnica para análise dos gases provenientes do escapamento do Lumina. Certamente, espectros de menor intensidade que os da absorção serão obtidos, mas com a mesma assinatura dos diversos compostos químicos.

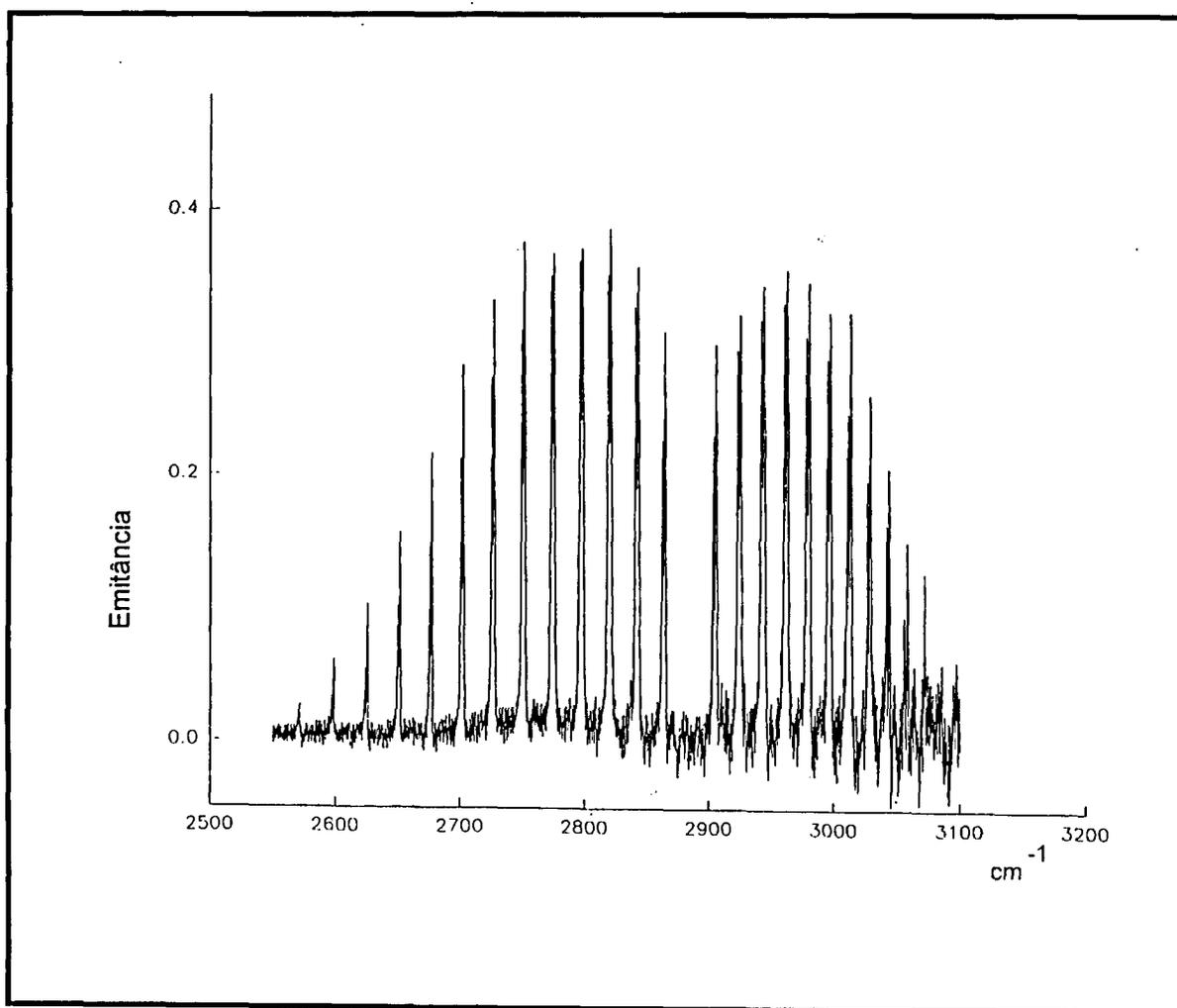


Figura II.13: Espectro do HCl a 135 °C na região do infravermelho analisado por FTIR no modo emissão.

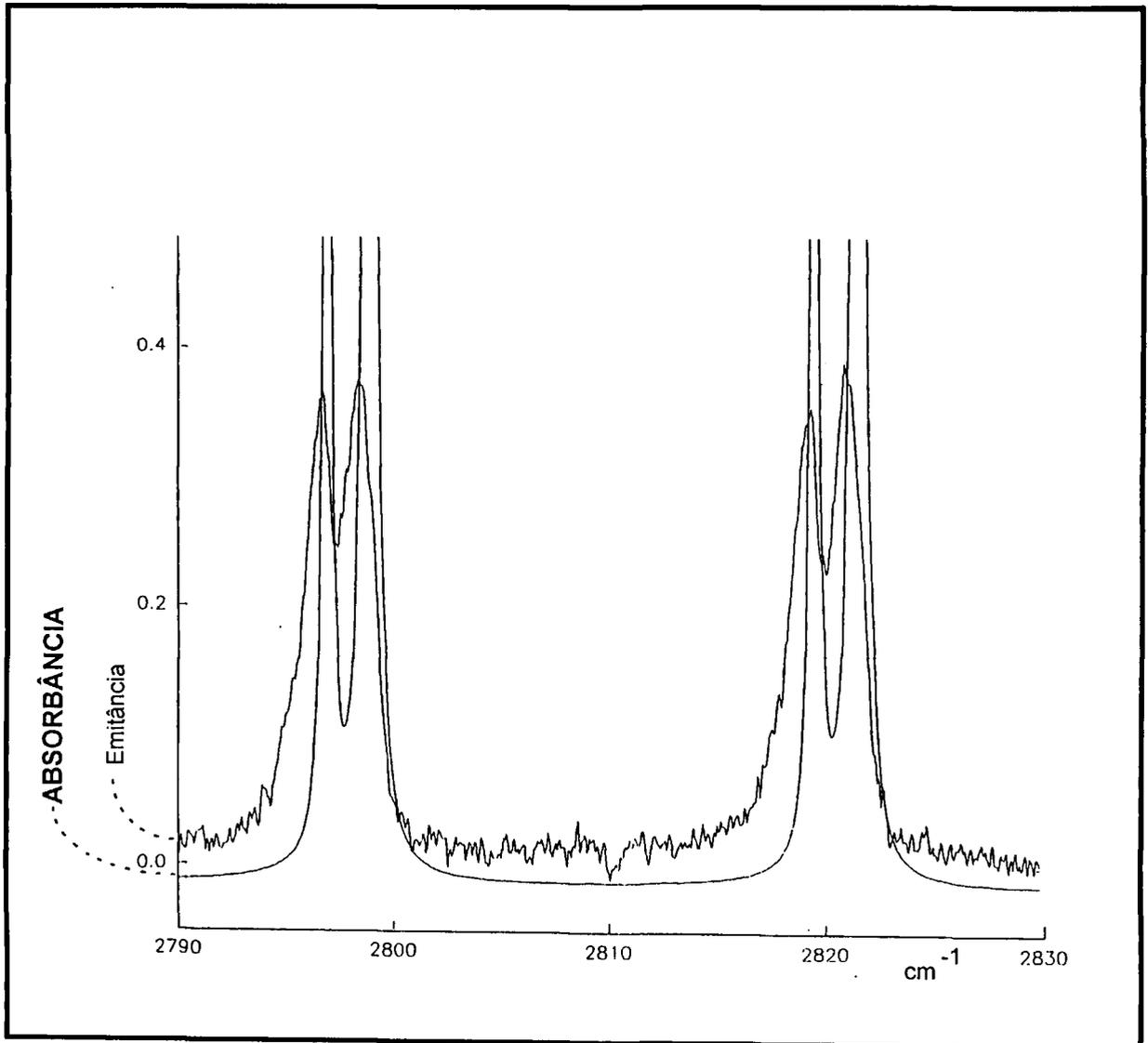


Figura II.14: Comparação dos espectros (Ver figuras II.12 e II.13) do HCl a 135 °C na região do infravermelho, entre 2790 cm^{-1} e 2830 cm^{-1} , analisado por FTIR no modo absorvância e emitância.

III Metodologia

III.1- Análise por meio do Espectrômetro de Massa com fonte de ionização a pressão atmosférica - API/MS.

O equipamento utilizado neste trabalho é um espectrômetro de massa marca SCIEX modelo TAGA-3000, (Trace Atmospheric Gas Analyzer-TAGA).

O espectrômetro API/MS baseia-se no uso da ionização química a pressão atmosférica associada à técnica da espectrometria de massa para identificar e quantificar compostos gasosos em baixa concentração em uma mistura complexa de gases (maiores detalhes no capítulo II.3).

Para se atingir níveis tão baixos, razões, em parte por volume, da ordem de 1 em 10^6 a 1 em 10^{15} , devem ser atingidas. Um alto grau de pré-separação ou pré-seleção das moléculas deve ser conseguido a partir da mistura gasosa, antes de realizar a análise final.

Na espectrometria de massa convencional, este objetivo é atingido passando a mistura dos gases através de uma coluna cromatográfica acoplada ao espectrômetro de massa. Essa técnica é mais conhecida como Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de Massa - GC/MS. Esta técnica apresenta alguns problemas, entre estes: na maioria dos compostos a amostra requer trabalho substancial de derivatização antes de injetar na coluna cromatográfica e os resultados do GC/MS demoram muito tempo, em torno de horas, desde a coleta da amostra até o espectro final, isto é, não é uma análise em tempo real.

A ionização química a pressões atmosféricas era a solução para identificar gases em baixas concentrações, em uma mistura complexa de gases, em tempo real. Mas existiam barreiras tecnológicas para se acoplar com a espectrometria de massa.

A grande barreira na espectrometria de massa, era a introdução da amostra gasosa, a pressões atmosféricas ou maiores (acima da pressão atmosférica), na fonte de íons onde a pressão é negativa (10^{-8} Torr). O desenvolvimento da fonte de íons a pressão atmosférica, superou essa barreira tecnológica, permitindo a ionização das amostras gasosas à pressões atmosféricas, abrindo assim, maior espaço para a espectrometria de massa nas análises ambientais. Esta fonte baseia-se na ionização química tendo como reagente o vapor de água presente na atmosfera.

Este espectrômetro é um analisador altamente seletivo, onde somente as moléculas de interesse que possuam protoafinidade acima do gás reagente serão detectadas. Isto é uma grande vantagem para amostras multicomponentes, como as que constituem as emissões veiculares, pois o espectro resultante apresenta-se mais simples em função de diversos compostos terem sido eliminados devido a sua protoafinidade. Dessa forma, a eficiência de ionização desta fonte torna-se superior a outras fontes possibilitando a quantificação a níveis de sub-ppmV. Um espectro de massa é gerado num intervalo de tempo inferior a 1 s possibilitando análises em pequenos intervalos de tempo.

Há dois métodos de ionização, geralmente utilizados na espectrometria de massa; por impacto de elétrons (Electron Impact - EI) e ionização química (Chemical Ionization - CI). A ionização química usa as reações íon/molécula para produzir íons reagentes os quais irão ionizar o composto de interesse. Este processo é diferente da ionização por impacto de elétrons. Na ionização química, a amostra juntamente com o gás reagente é introduzida na fonte de íons do espectrômetro de massa a pressão atmosférica. A escolha do gás reagente depende das espécies iônicas a serem analisadas.

Uma análise espectral comparativa entre ionização por EI e CI do 4-metilbenzaldeído, é apresentado na Figura III.1. Nesta figura observamos que o espectro de massa obtido por meio da ionização por impacto de elétrons é mais rica em número de picos ou massas detectadas, do que no caso da ionização química.

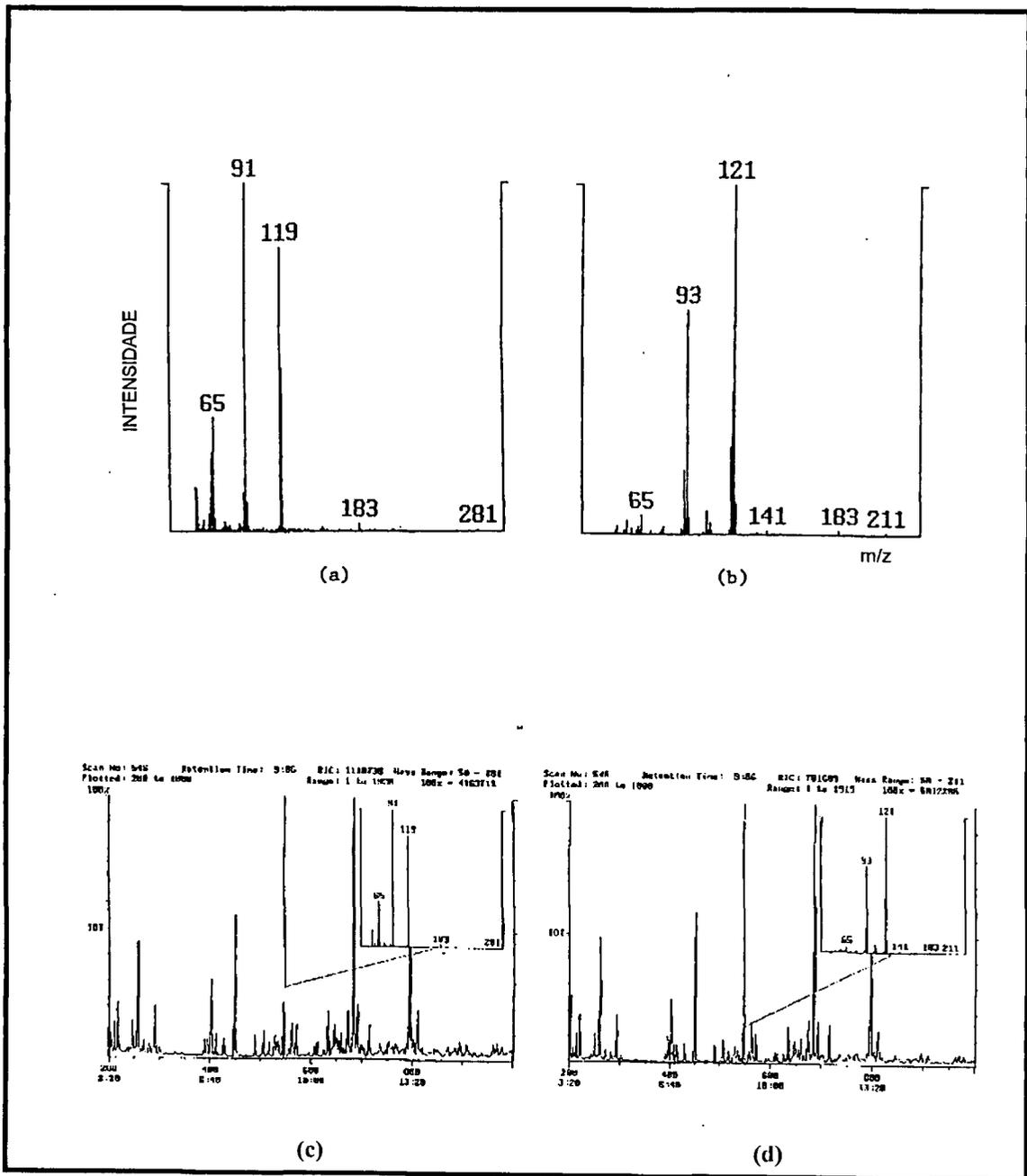


Figura III.1: Espectro de massa do 4-metilbenzaléido analisado por meio de dois tipos de ionização; a) Impacto de elétrons (EI); e b) Ionização química (CI); c) Cromatograma dos produtos de combustão do M-85 gerador do espectro a; d) Cromatograma dos produtos de combustão do M-85 gerador do espectro b.

A vantagem na análises de pequenas concentrações é obter um espectro de massa onde a maior parte das cargas ionizadas estão concentradas em poucos picos. O pico mais intenso no espectro de CI é o correspondente à razão massa/carga 121 que é referente à massa iônica da molécula $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ mais um próton, isto é, o 4-metilbenzaldeído protonado. Pelo contrário o íon molécula $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}^+$ cuja razão massa/carga é 120, aparece mascarado pelos íons fragmentados no espectro de EI, exatamente ao lado direito do pico 119, dificultando a sua detecção. Esta análise foi realizada por GC/MS utilizando-se como gás reagente o metano.

III.1.1- Análise de traços

Antes de descrever o procedimento utilizado na análise quantitativa por API/MS para um composto de interesse traço particular, é conveniente examinar a relação entre a concentração da molécula de interesse traço e o íon produzido pela fonte de íons. A equação III.1 descreve a reação química que ocorre na fonte de íons.



Onde A^+ representa o íon reagente, B a molécula de interesse traço, C^+ o íon traço resultante e D a partícula neutra resultante. Não há necessidade de considerar perdas de C^+ devido as reações com as paredes da fonte de íons ou pela recombinação com íons de cargas opostas. A fonte de íons não possui paredes restringindo o espaço da fonte e o processo da ionização química acontece sob o efeito de um campo elétrico forte, estando somente os íons unipolares positivos presentes na região onde acontece a reação descrita na equação III.1.

As seguintes relações cinéticas são aplicadas para calcular a produção de C^+ a partir de A^+ (em colchetes estão denotados as concentrações).

$$-\frac{d[A^+]}{dt} = k[A^+][B] \quad (\text{III.2})$$

após a integração obtemos

$$\frac{[A^+]_t}{[A^+]_0} = e^{-k[B]t} \quad (\text{III.3})$$

onde $[A^+]_0$ é a concentração inicial dos íons reagentes, k é a constante velocidade de formação, $[B]$ é a concentração das moléculas traço e $[A^+]_t$ é a concentração de íons reagentes no tempo t . Se $[C^+]_t$ é a concentração dos íons produzidos traço, é evidente que

$$[C^+]_t = [A^+]_0 - [A^+]_t \quad (\text{III.4})$$

desta forma a equação III.3 pode ser reescrita como

$$[C^+]_t = (1 - e^{-k[B]t}) [A^+]_0 \quad (\text{III.5})$$

Esta equação é comparada à lei de Beer onde são relacionados os íons traços e a concentração das moléculas traço. Esta torna-se linear em baixos valores de $k[B]t$. Se $k[B]t < 1$, a equação III.5 torna-se

$$[C^+]_t = k [B] t [A^+]_0 \quad (\text{III.6})$$

Valores típicos destas grandezas durante a descarga elétrica do tipo corona na fonte de íon do TAGA são as seguintes:

$$[A^+]_0 = 1 \times 10^{10} \text{ moléculas/cm}^3 \quad (\text{III.7})$$

$$k = 1 \times 10^9 \text{ cm}^3 / \text{moléculas} \cdot \text{s}$$

$$10^{-4} < t < 10^{-3} \text{ s}$$

O tempo t nesta última equação denota o período entre o início da reação até o instante quando o íon traço é observado. No analisador TAGA, este intervalo de tempo é ajustado segundo o intervalo de tempo necessário para que os íons reagentes se desloquem da agulha até a placa de interface. Conseqüentemente, dependerá da intensidade da força do campo elétrico, a mobilidade dos íons em questão e da distância entre a agulha e a placa de interface. No TAGA a força do campo elétrico e a distância entre agulha e a placa de interface são variáveis. Mas em geral, o tempo varia em torno das grandezas descritas na última equação.

Desta forma, quando a concentração das moléculas traço $[B]$, atingem níveis de ppb, isto é aproximadamente 10^{10} moléculas/cm³, $k[B]t$ torna-se menor que 1 e a equação III.6 é válida.

Uma representação gráfica da equação III.5, utilizando-se $t=10^{-4}$ s e $k=1 \times 10^9$ cm³/moléculas.s é apresentado na Figura III.2. Existe uma relação direta entre a concentração do íon traço na fonte de íons e o sinal do íon traço no detector multiplicador de elétrons. A Figura III.2 apresenta a variação do sinal do íon traço em relação a concentração da molécula traço $[B]$. A variação linear, para concentrações inferiores a ppm, representa uma região ideal para análises quantitativas. Para concentrações superiores a ppm existe uma saturação do sinal do íon traço. Esta saturação significa que a altas concentrações da molécula traço, todos os íons reagentes são substituídos pelo produto ou íons traço.

Técnicas de diluição da amostra são necessárias para atingir níveis de variações lineares, possibilitando uma análise quantitativa. É importante que o ponto de saturação, assim como todos os pontos da reta da figura III.2 sejam determinada experimentalmente. Estes parâmetros variam de acordo com a cinética de reação entre a concentração dos íons reagentes e a concentração das moléculas traço, descritas na equação III.1.

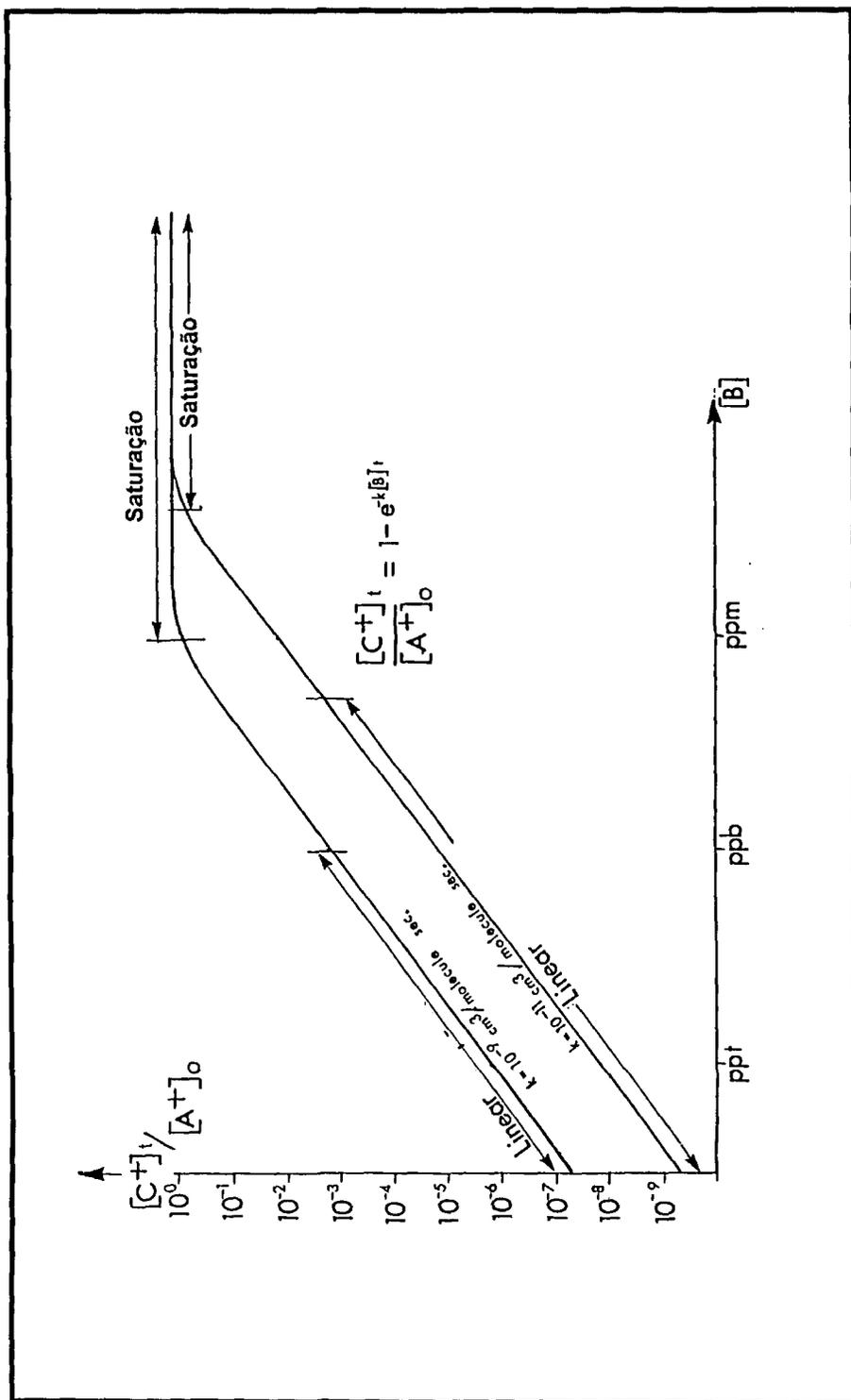


Figura III.2: Variação do íon traço em relação à concentração da molécula traço.

Outro item importante, a ser considerado numa análise quantitativa em tempo real por espectrometria de massa é o efeito memória ou seja a velocidade de resposta do espectrômetro de massa em não acumular íons da análise anterior. No analisador TAGA esta velocidade é da ordem de mili segundos. Esta velocidade é alta devido ao sistema da cortina de gás de nitrogênio (Ver Figura II.9), diminuindo desta forma o efeito memória.

III.1.2- Calibração para análise quantitativa por API/MS

Quando se trabalha experimentalmente com concentrações baixas, isto é, sub-ppmV, é requerida uma metodologia especial para graficar uma curva de calibração de um determinado composto químico. Muito cuidado é requerido para evitar erros, tais como, perdas de amostra e até alterações químicas que possam ocorrer durante o processo de preparação de padrões. Para se atingir este objetivo foi desenvolvido uma técnica de calibração do API/MS. Esta é uma técnica simples, reprodutiva e confiável para dopar o ar atmosférico com concentrações pequenas, sub-ppbV, de um determinado vapor do composto a ser calibrado.

Esta técnica de calibração consiste em evaporar a solução padrão dentro de uma seringa especial para amostras gasosas. A solução padrão entra em equilíbrio com o ar dentro da seringa, de acordo com a sua pressão de vapor, característica para cada composto químico, nas condições termodinâmicas de pressão e temperatura dentro da seringa. Desta forma, é calculada a pressão parcial do padrão dentro da seringa e, conseqüentemente, é conhecido o teor do padrão diluído no ar. O padrão diluído no ar é introduzido no fluxo do gás de arraste da fonte de íons do API/MS, por meio de um injetor automático que possui uma engrenagem mecânica que permite a compressão do êmbolo da seringa com uma velocidade constante de injeção, proporcionando, assim, um fluxo constante do padrão dentro da fonte de íons do API/MS.

O sistema de calibração do TAGA é composto dos seguintes itens:

- i) Um sistema de introdução do padrão no fluxo de ar dentro na fonte de íons.
- ii) Uma seringa de vidro "Pyrex" com êmbolo de "Teflon" e agulha de vidro clínica, especial para amostras gasosas.
- iii) Uma unidade automática mecânica para seringa, com várias velocidades de compressão definidas.

Uma pequena gota da solução líquida padrão é introduzida na seringa de vidro instalando-se em seguida o êmbolo da seringa. Após comprimir delicadamente o êmbolo de maneira que o líquido não escorra para a agulha da seringa, retrai-se novamente o êmbolo até a posição inicial. Desta forma um filme fino do líquido é depositado nas paredes internas da seringa. Em poucos minutos o vapor do líquido entra em equilíbrio com o ar interno da seringa. Durante este processo, a seringa deve estar em um ambiente de temperatura e pressão estáveis. Após este processo a seringa é posicionada no injetor automático. Delicadamente, a agulha da seringa deve ser posicionada dentro da fonte de íons, através de um "septum", de tal forma que a ponta da agulha esteja na direção do fluxo do gás. Na Figura III.3 é apresentada a posição da seringa com relação ao analisador TAGA.

Para se determinar a concentração do padrão na fase gasosa, é necessário conhecer os seguintes parâmetros: pressão atmosférica, pressão de vapor da substância padrão, temperatura do gás dentro da seringa, fluxo do gás de arraste na fonte de íons e a razão da injeção da mistura padrão/ar dentro do fluxo do gás de arraste. A seguinte equação determina esta concentração:

$$C(\text{ppb}) = (P_s/P_a) \cdot (I/F) \cdot 10^9 \quad (\text{III.8})$$

onde:

C = concentração em ppbV, (partes por bilhão em relação ao volume) do padrão no gás de arraste.

P_s = Pressão de vapor de saturação do padrão na temperatura interna da seringa.

P_a = Pressão atmosférica

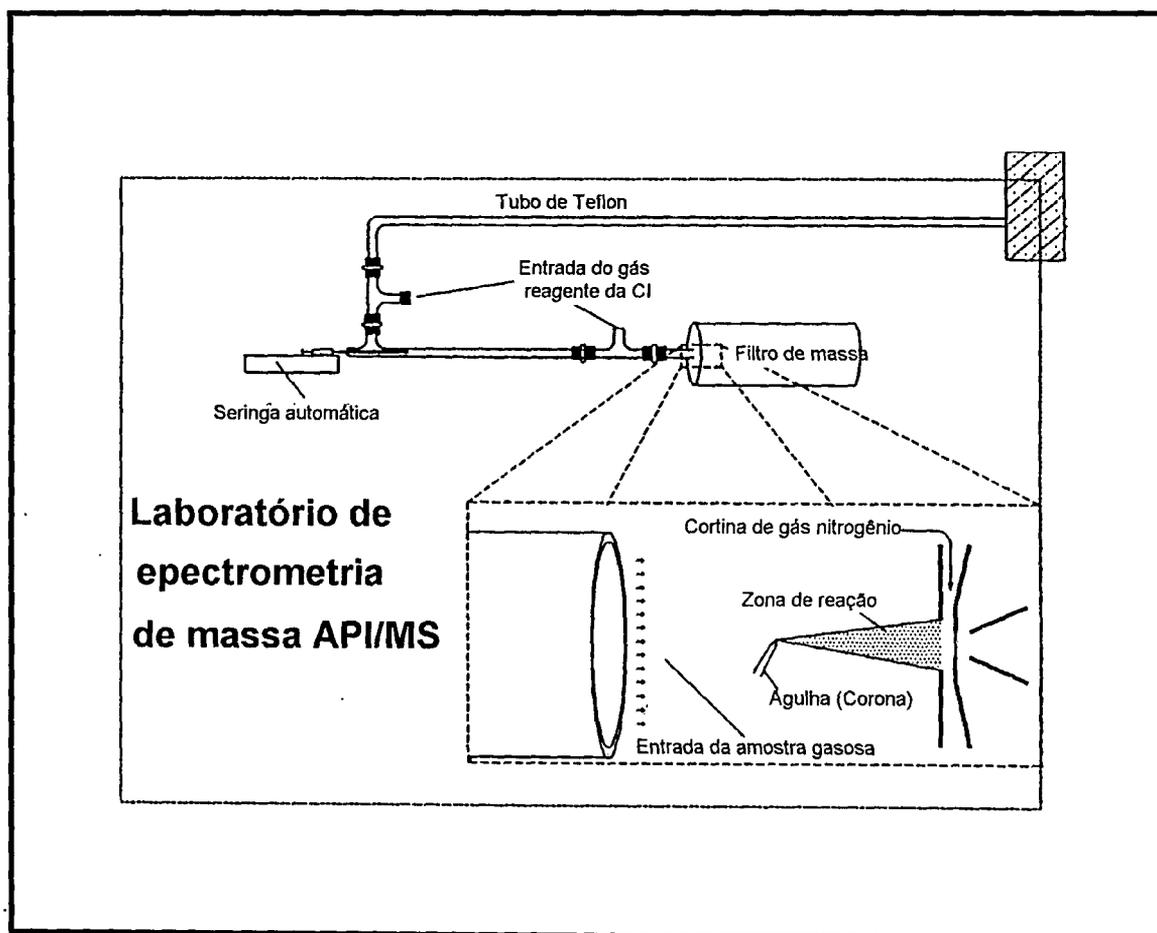


Figura III.3: Esquema da seringa automática com o gás padrão no espectrômetro de massa API/MS, modelo TAGA 3000, marca SCIEX.

I= Razão de injeção da seringa em L/s

F= Razão de injeção do gás de arraste em L/s

10^9 = fator de conversão para ppb

Portanto, para cada razão I se obterá uma determinada concentração C do padrão em ppb, detectada pelo espectrômetro na forma de íons do padrão em uma determinada razão m/z e registrada no espectro em função do número de íons que atinge o detector por unidade de tempo, isto é, íons/segundo. Esta concentração C definirá um ponto específico da curva de calibração, descrita na Figura III.2. Aumentando-se I, aumenta-se linearmente a concentração C e, conseqüentemente, aumentará a razão íons/segundo que atinge o detector, até a sua saturação, como foi descrito no item anterior (Ver Figura III.2). O multiplicador de elétrons detectará o número de íons por segundo transformando em voltagem e registrando por um registrador na forma de picos. Portanto, a deflexão em volts do registrador está relacionada ao número de elétrons detectado por segundo. O registrador do TAGA tem uma deflexão de escala máxima de 3 volts que corresponde a um intervalo de sinal de 10^2 a 10^6 íons/s .

Para obter todos os pontos de calibração da Figura III.2, seringas com volumes diferentes podem ser utilizada. Neste trabalho, utilizamos seringas com volumes de 10, 50 e 100 mL.

A equação III.8 é utilizada para calcular a concentração dos íons traço injetados. Para obter uma concentração mais precisa destes íons traço, a área do sinal de pulso deve ser medida. A unidade desta área será "volts.segundo" que pode ser convertido para "número de íons" já que volts está relacionado com íons/segundo como foi descrito anteriormente. O número total de moléculas traço, N_T , dentro da seringa pode ser calculado pela seguinte equação:

$$N_T = \frac{P_s}{P_a} \cdot N \quad (III.9)$$

onde:

P_s e P_a = foram definidos anteriormente

N = número total de moléculas dentro da seringa, calculado pela seguinte equação:

$$N = \frac{V_s}{22,414} \frac{P_a}{760} \frac{273}{T_s} \quad A_v \quad (III.10)$$

onde:

V_s = Volume da seringa

T_s = Temperatura da seringa em K

A_v = Número de Avogadro

O número de moléculas traço pode ser convertido em termos de massa, M_T , por meio da seguinte equação:

$$M_T = \frac{N_T}{A_v} \quad PM \quad (III.11)$$

onde:

PM = Massa molecular do composto traço.

Conhecendo o fluxo de ar de arraste é possível transformar o fluxo de massa do composto traço em concentração por meio da seguinte equação:

$$C_T \text{ (ppb)} = \frac{F_{TM}}{F_a} \frac{22,414}{PM} \frac{760}{P_a} \frac{T_a}{273} \quad (III.12)$$

onde:

C_T = Concentração do composto traço (Volume/Volume)

F_a = Fluxo de ar de arraste (L/s)

PM = Massa molecular do composto traço

T_a = Temperatura ambiente (K)

F_{TM} = Fluxo de massa do composto traço (ng/s) (se fosse pg/s, C_T estaria em parte por trilhão)

Quando trabalhamos com unidades de concentração é conveniente definir as três unidades mais utilizadas neste trabalho:

i) parte por milhão com relação ao volume (ppmV)

ii) miligramas por metro cúbico (mg/m^3)

iii) moléculas por centímetro cúbico ($moléculas/cm^3$)

As seguintes equações relacionam estas unidades

$$C_1 \text{ (ppm)} = C_2 \text{ (mg/m}^3\text{)} \frac{24,450}{PM} \frac{T}{298} \frac{760}{P} \quad (\text{III.13})$$

$$C_2 \text{ (mg/m}^3\text{)} = C_1 \text{ (ppm)} \frac{PM}{24,450} \frac{298}{T} \frac{P}{760} \quad (\text{III.14})$$

$$C_3 \text{ (moléculas/cm}^3\text{)} = C_2 \text{ (mg/m}^3\text{)} \frac{Av}{PM} 10^{-9} \quad (\text{III.15})$$

onde: PM = Massa molecular do composto em questão

T = Temperatura (K)

P = Pressão absoluta do fluxo de ar de arraste (Torr)

C_1 , C_2 e C_3 são as concentrações nas unidades indicadas.

Neste trabalho utilizaremos as concentrações dos compostos traço na unidade “partes por milhão em volume” - ppmV e seus respectivos sub-múltiplos, ppbV e pptV.

III.1.3 O limite mínimo de detecção, determinação e as incertezas

O limite mínimo de detecção na espectrometria de massa é definido como a concentração da molécula traço na qual a intensidade do seu sinal é duas vezes maior que a intensidade do sinal de ruído isto é, a linha base definida pela eletrônica do instrumento [53]. Portanto é um parâmetro instrumental definido pelo Espectrômetro de Massa. Esta definição é aplicada no cálculo do limite mínimo de detecção de um determinado composto, a ser quantificado, pelo espectrômetro de massa API/MS.

O limite mínimo de determinação é definido como a concentração mínima da molécula traço que pode ser determinada por meio da curva de calibração do composto químico em questão. Portanto é um parâmetro estatístico de calibração.

A incerteza dos resultados analíticos foi calculado segundo os seguintes parâmetros estatísticos; Valor Médio da concentração de um determinado composto químico,

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N m_i \quad (\text{III.16})$$

onde m é o valor médio da medida, N é o número de medidas realizadas e m_i é o valor de cada medida.

O Desvio Padrão σ de cada análise quantitativa:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum d_i^2} \quad (\text{III.17})$$

onde d_i é o desvio das medidas individuais m_i , isto é: $d_i = m_i - m$

III.1.4 Coleta de amostra

O API/MS, está instalado num laboratório, no andar térreo do edifício de Química da Universidade Trent. No pátio externo deste laboratório foi instalado uma pequena garagem onde o automóvel Lumina foi estacionado para as coletas de amostras dos gases do escapamento. A fonte de íons do equipamento foi conectado com o escapamento por meio de um tubo de Teflon de 10 metros de extensão e 23 mm de diâmetro interno. Na Figura III.4 apresentamos o esquema desta montagem.

A fonte de íons do API/MS está equipada com uma bomba mecânica que succiona o ar do meio ambiente e o gás a ser analisado com fluxo total de 1,5 L/m. Os gases provenientes do escapamento foram coletados com diluição simultânea com o ar atmosférico. Esta diluição foi realizada em diferentes razões na forma "split" similar à cromatografia a gás. Várias razões (V/V), gás problema/ar ambiente, foram testadas, desde 1/1 até 1/36.

Quando utilizou-se a razão 1/1, a fonte de íons saturou-se de umidade após, aproximadamente, 15 minutos de funcionamento, acionando um dispositivo protetor automático de desligamento da fonte de íons. Com uma razão de 1/2, saturou-se após, aproximadamente, 30 minutos, e com uma razão 1/36 a fonte de íons funcionou sem problemas, pelo menos durante as 8 horas seguidas de funcionamento. Portanto, a razão 1/36 foi utilizada durante todos os ensaios realizados no API/MS.

O seguinte procedimento foi desenvolvido para as análises dos gases do escapamento pelo API/MS. A quantidade de amostras coletadas foi determinada em função das condições estudadas. O tempo necessário para essas coletas variou de 15 segundos até 10 minutos. Num primeiro instante foram analisadas amostras do ar ambiente para gerar espectros classificados como branco ou "background". Em seguida foram realizadas as análises dos gases de combustão. O espectro da amostra foi gerado pelo computador subtraindo-se as informações do espectro do branco.

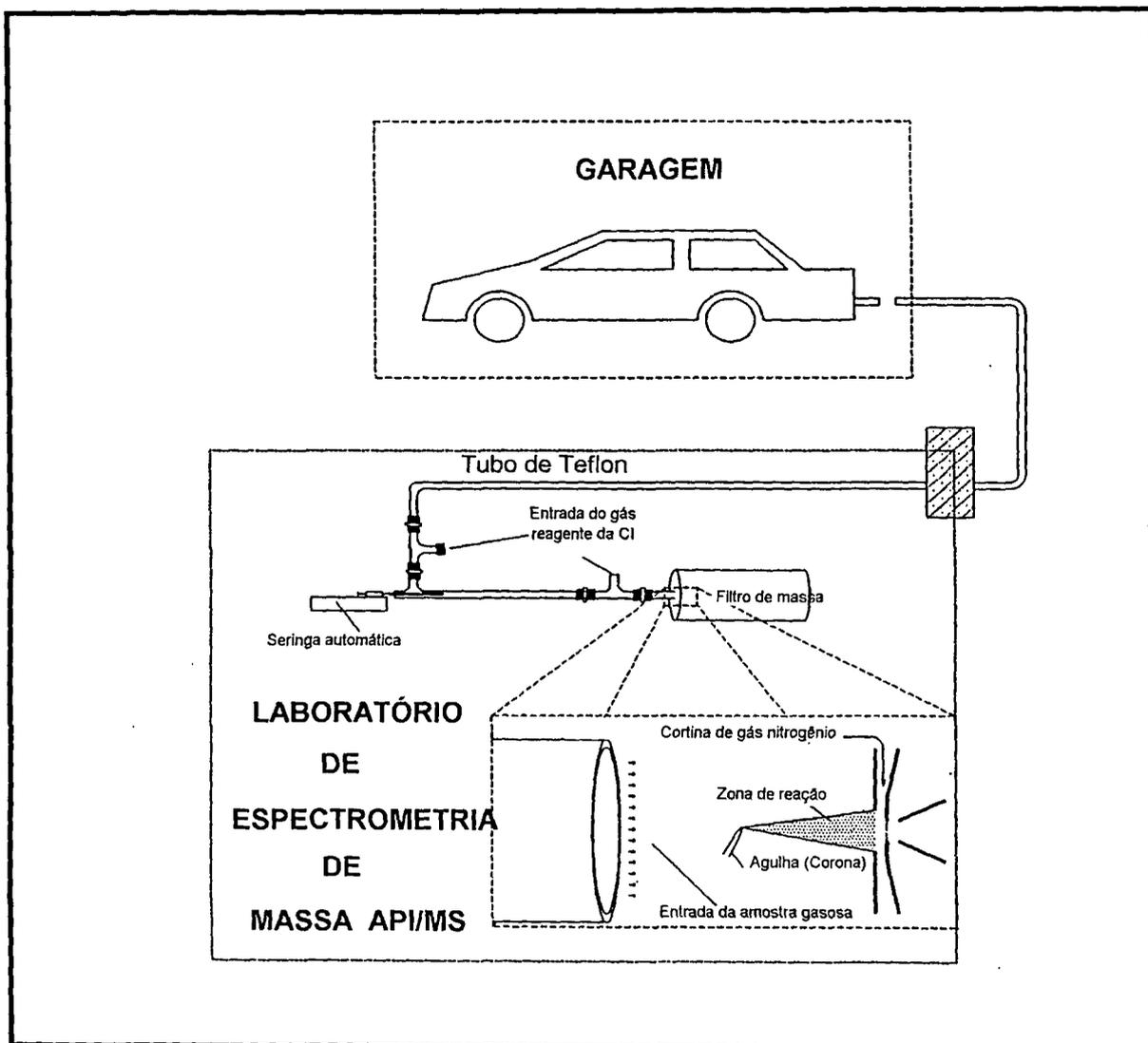


Figura III.4: Esquema da montagem experimental para análise de gases do escapamento de automóvel por meio do espectrômetro de massa API/MS, model TAGA 3000, marca SCIEX.

III.2 Análise via emissão térmica (FTIR).

Foram utilizados dois espectrômetros FTIR neste trabalho, um de marca Bomem, modelo M100 com resolução de 4 cm^{-1} e outro de marca Nicolet, modelo Magna 550 com resolução de $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

III.2.1 A emissão térmica da radiação infra-vermelha formulada pelo interferômetro de Michelson

Para formular o processo físico que ocorre no interferômetro de Michelson (Ver item II.4), onde uma fonte de emissão térmica da radiação produz um feixe de radiação colimada infinito, perfeito e fino, devemos definir os seguintes parâmetros.

A relação entre o comprimento de onda da radiação λ (cm) e seu respectivo número de onda ν (cm^{-1}), é definido como:

$$\nu = 1/\lambda \quad (\text{III.18})$$

A diferença da radiação percorrida pelo feixe do espelho fixo ao móvel, é denominada como coeficiente de retardação δ .

A intensidade do feixe que atinge o detector é medida como sendo uma função de retardação $I'(\delta)$. A intensidade em qualquer ponto onde $\delta = n\lambda$ (onde n é um número inteiro) é igual a intensidade da fonte $I(\nu)$. A intensidade do feixe no detector é monitorada por interferências em função a δ , descrita como:

$$I'(\delta) = 0,5 I(\bar{\nu}) \{1 + \cos 2\pi(\delta/\lambda)\} \quad (\text{III.19})$$

ou

$$I'(\delta) = 0,5 I(\bar{\nu}) \{1 + \cos 2\pi\bar{\nu}\delta\} \quad (\text{III.20})$$

Podemos observar que $I(\delta)$ é composta de uma componente constante (DC) igual a $0,5 \overline{I(\nu)}$, e de uma componente modular (AC) igual a $0,5 \overline{I(\nu)} \cos 2\pi\nu\delta$. Somente a componente AC é importante nas medidas da espectrometria da radiação infravermelha, é este componente que define o interferograma, $I(\delta)$. O interferograma de uma fonte monocromática medida por um interferômetro ideal é representado pela seguinte equação:

$$I(\delta) = 0,5 \overline{I(\nu)} \cos 2\pi\nu\delta \quad (\text{III.21})$$

Experimentalmente, vários fatores afetam esta intensidade de sinal medida pelo detector. Em primeiro lugar, é praticamente impossível achar um divisor de feixe ("beamsplitter") tendo as características ideais de 50 % de reflectância e 50 % de transmitância. Em segundo lugar, a maioria dos detectores de infravermelho não possuem uma resposta uniforme em todos os comprimentos de onda. Desta forma, a equação III.21 pode ser modificada incluindo um fator de correlação dependente do número de onda denominado, $H(\nu)$:

$$I(\delta) = 0,5 \overline{H(\nu)} \overline{I(\nu)} \cos 2\pi\nu\delta \quad (\text{III.22})$$

onde $0,5 \overline{H(\nu)} \overline{I(\nu)}$ pode ser igualado a $B(\nu)$, denominado intensidade espectral de um único feixe. Desta forma, a equação que representa um interferograma é a seguinte:

$$I(\delta) = \overline{B(\nu)} \cos 2\pi\nu\delta \quad (\text{III.23})$$

O parâmetro $B(\nu)$ dá a intensidade da fonte em um determinado número de onda ν , a qual é uma característica de cada instrumento.

Matematicamente, $I(\nu)$ é definida como sendo o coseno da transformada de Fourier de $B(\nu)$. O espectro é calculado a partir do interferograma computando o

coseno da transformada de Fourier de $I(\nu)$. É devido a este cálculo que esta técnica leva o nome de Espectrometria da Radiação Infravermelha via Transformada de Fourier, FTIR.

Quando a fonte é contínua, o interferograma pode ser representado pela seguinte integral:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos 2\pi\bar{\nu}\delta \, d\bar{\nu} \quad (\text{III.24})$$

a qual é uma metade do coseno da transformada de Fourier par, a outra será:

$$B(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi\bar{\nu}\delta \, d\delta \quad (\text{III.25})$$

Podemos notar que $I(\delta)$ é uma função par, desta forma a equação III.25 pode ser escrita como:

$$B(\bar{\nu}) = 2 \int_0^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi\bar{\nu}\delta \, d\delta \quad (\text{III.26})$$

A equação III.24 mostra que, teoricamente, pode ser medido o espectro completo desde 0 a $+\infty$, em cm^{-1} , com uma resolução infinita. No entanto, a equação III.26 mostra que para atingir este objetivo, devemos movimentar o espelho divisor de feixe numa distância infinita. O efeito de se monitorar o sinal com um limite de retardação, causa a resolução de um espectro finito.

III.2.2 Coleta de amostra

O arranjo experimental (Ver Figura III.5) consiste de um recipiente cilíndrico de papelão de 15 L de volume, instalado sobre um recipiente criogênico (Dewar) de 8 L de capacidade, contendo nitrogênio líquido.

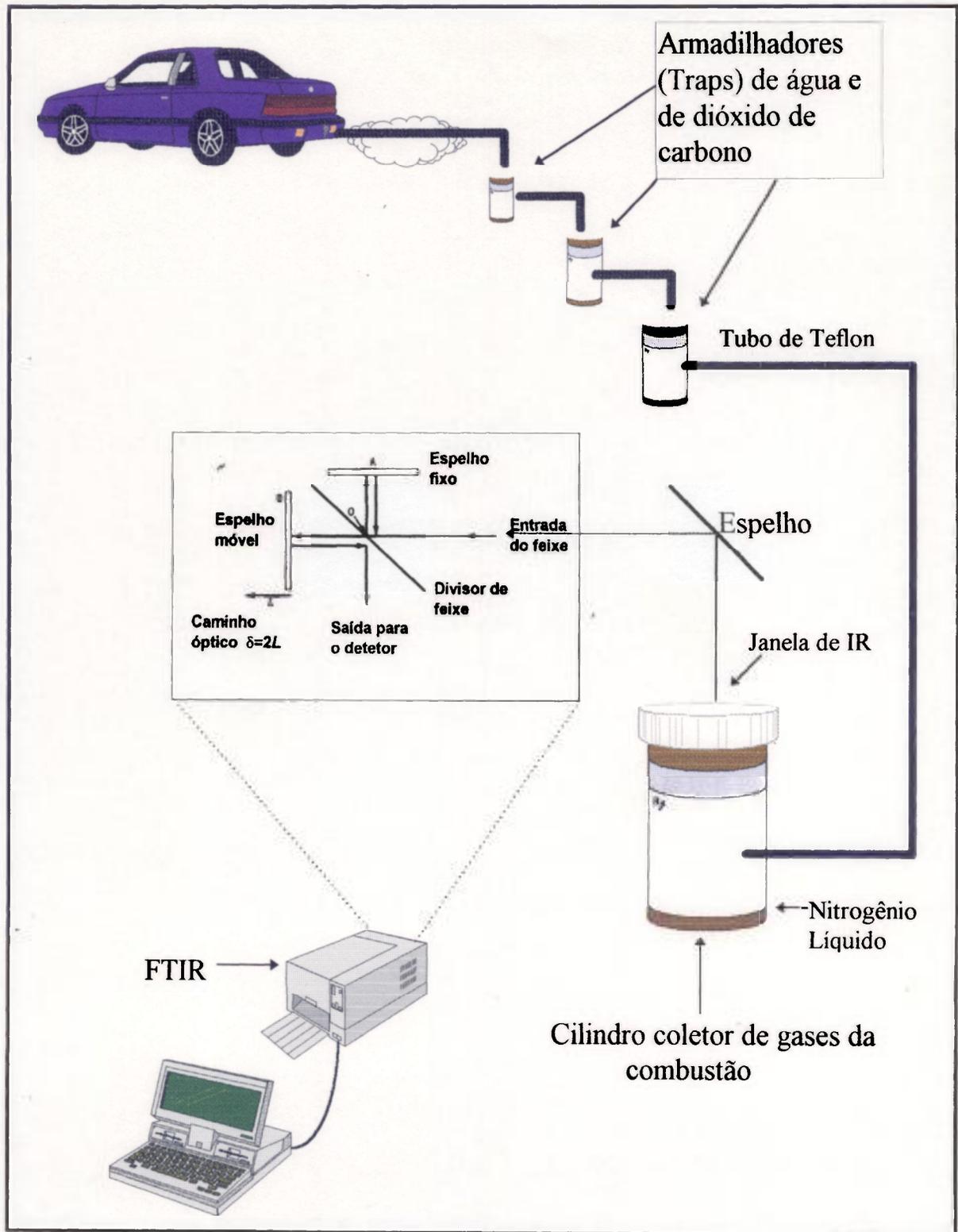


Figura III.5: Diagrama esquemático da montagem experimental para análise dos gases de escapamento por automóvel por meio do analisador FTIR.

O recipiente cilíndrico tem 50 cm de altura e 20 cm de diâmetro. Na parte superior do cilindro é instalado uma janela de KCl de 5 cm de diâmetro, transparente à radiação infravermelha. O recipiente cilíndrico tem uma janela de 3,5 cm de diâmetro, através da qual o gás a ser analisado é introduzido por meio de um tubo de Teflon. O outro extremo do tubo de Teflon é ligado a um sistema com armadilhadores químicos, que é conectado diretamente ao escapamento do automóvel Lumina por meio de outro tubo de Teflon. O comprimento total da linha é de 7 metros, isto é, desde o escapamento do automóvel até o cilindro coletor de amostra. Sendo um instrumento relativamente leve, as análises foram realizadas fora do laboratório.

O sistema de armadilhas químicas consiste de armadilhas de vidro Pyrex preenchidos com ascarita, utilizado para reter CO_2 , e outras preenchidas com peneira molecular, para reter água. A região varrida durante as análises foi de 400 a 3500 cm^{-1}

O espectro infravermelho da emissão térmica das moléculas no interior do recipiente cilíndrico foi obtido com este arranjo experimental. O feixe dos fótons de infravermelho emitidos pelas moléculas dos gases de combustão armadilhados dentro do recipiente cilíndrico foi colimado e direcionado para dentro do FTIR por meio de um espelho banhado a ouro localizado acima da janela de KCl do recipiente cilíndrico. O nitrogênio líquido (78 K) do Dewar é utilizado como um branco ou "background" da emissão da radiação infravermelha.

A seguinte sequência foi utilizada para as análises dos gases do escapamento pelo FTIR. Em primeiro lugar, o branco do gás interno do recipiente cilindro é analisado, logo o gás do escapamento do automóvel Lumina é coletado e analisado dentro do recipiente cilíndrico.

III.3- Análise por meio do GC/MS

Foram utilizados dois analisadores GC/MS neste trabalho: um utilizando cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro do tipo Filtro de Massa Quadrupolar (GC/MS-QMF) e outro utilizando cromatografia gasosa acoplada ao

espectrômetro do tipo Ion Trap Detector (GC/MS-ITD). Ambos os equipamentos possuem cromatógrafos similares com colunas iguais. Os equipamentos são: GC/MS-QMF marca Hewlett Packard, modelo 5890 e o GC/MS-ITD marca Varian, modelo Saturn I.

Em uma análise de gases existem dois processos muito importantes que são: a coleta de uma alíquota do gás a ser analisado e a introdução desta alíquota no analisador que qualifique e quantifique a mistura gasosa. Nas análises dos gases de emissões veiculares via GC/MS, o processo de coleta de amostra foi realizado por meio de armadilhadores químicos e sua posterior análise.

O armadilhador químico (AQ) constitui-se de um tubo de vidro Pyrex de diâmetro interno de 6 mm e 10 cm de comprimento. O absorvente químico está localizado na região central do tubo e protegido com lã de vidro nos dois extremos. O vidro tem dois pequenos estrangulamentos para segurar o absorvente químico. Uma bomba mecânica é acoplada num dos extremos do AQ para succionar o gás a ser armadilhado numa razão de 1,5 L/m. O AQ é, então, aberto e o absorvente químico coletado num frasco de 10 mL, juntamente com o solvente. Utiliza-se um processo de agitação do absorvente na presença do solvente para se obter uma completa liberação dos compostos químicos armadilhados pelo absorvente. Após este processo, uma alíquota da solução do frasco é injetada no GC/MS para análise. Todo este processo leva 4 horas. Os armadilhadores químicos foram produzidos nos laboratórios da Universidade Trent.

Vários parâmetros foram explorados para otimizar as análises das emissões veiculares via AQ e GC/MS: Foram estes:

- 1) Tipo do absorvente químico
- 2) Quantidade de massa do absorvente
- 3) Tipo do solvente
- 4) Quantidade do solvente
- 5) Tempo de sucção do gás
- 6) Tempo de agitação do absorvente no solvente

- 7) Volume de alíquota injetada no GC/MS
- 8) Função de aquecimento da coluna cromatográfica
- 9) Parâmetros analíticos do GC/MS

III.3.1.- Coleta de amostra

Após a otimização destes parâmetros, várias análises dos gases do escapamento do automóvel Lumina foram realizadas. As coletas de amostras foram realizadas do mesmo modo das coletas para análise via API/MS. Foi analisado o branco ou "background" do ar do meio ambiente antes da análise dos gases de combustão coletados diretamente do escapamento do automóvel Lumina.

Os resultados da otimização dos parâmetros citados anteriormente foram os seguintes:

- 1) Tipo de adsorvente químico: O Tenax GC, foi o adsorvente que armadilhou maior número de compostos químicos, comparados com outros adsorventes, tais como Chromosorb-OV 101, Chromosorb GC e Carbopack.
- 2) Quantidade de adsorvente: Foram montadas AQ com 10 mg até 120 mg de Tenax. A quantidade de 100 mg de Tenax foi aquela que apresentou melhor resultado pois atingiu um patamar de armadilhamento de compostos químicos no interior do AQ.
- 3) Tipo de solvente: Foram testados, o diclorometano, CH_2Cl_2 , e o isooctano, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. O primeiro reagiu com o Tenax e o isooctano extraiu melhor os compostos químicos do Tenax.
- 4) Quantidade de solvente: 1 mL de isooctano no frasco de 10 mL contendo o Tenax foi a quantidade que deu melhor resultado.
- 5) Tempo de sucção do gás: Foram testados períodos de 15 a 70 minutos de duração. Os resultados demonstram que o material absorvido aumenta regularmente até 60 minutos, saturando-se em seguida. Portanto, o tempo de sucção foi de 60 minutos (Ver Figura III.6).

- 6) Tempo de agitação do absorvente no solvente: Foram testadas várias formas de agitação do frasco, desde agitação manual até via banho de “ultra-som”, a melhor performance obteve-se num banho de “ultra-som” durante 30 minutos (Ver Figura III.7).
- 7) Volume de alíquota injetada no GC/MS: O melhor resultado foi atingido injetando 1 μL de amostra no modo “split-less”.
- 8) Função de aquecimento da coluna cromatográfica: Foi atingida a melhor performance da análise com a seguinte programação de aquecimento da coluna cromatográfica: 60°C durante os 5 primeiros minutos após a injeção, incremento da temperatura numa razão de 10 °C/min. até atingir 210 °C, diminuição da razão de aquecimento para 8°C/min. até se atingir 260 °C.
- 9) Parâmetros analíticos do GC: A coluna capilar utilizada foi DB-5 (J&W). É uma coluna não polar, de 30 m de comprimento e de diâmetro interno de 0,25 mm com fase estacionária de polimetil (5% ferril) siloxano. O injetor é o “split/splitless” no modo splitless.
- 10) Parâmetros analíticos do MS: O espectrômetro de massa foi programado para gerar um espectro cada segundo, sendo o tempo de análise de 30 min. A coleta de dados inicia após 5 minutos da injeção da amostra no GC. Tempo requerido para o solvente eluir totalmente da coluna cromatográfica.

III.3.2 O sistema de ionização química do GC/MS.ITD

O analisador GC/MS-ITD possui dois modos opcionais de ionização, um por impacto de elétrons (EI) e outro por ionização química (CI). Os gases do escapamento do automóvel Lumina foram analisados utilizando-se os dois modos de ionização.

Mesmo sendo o GC/MS-ITD um analisador de gases de recente desenvolvimento, uma variedade de reagentes de ionização química foram pesquisadas especialmente no ITD [25,29]. Atualmente o sistema de gases reagentes mais utilizados são os ácidos de Brönsted (BH^+).

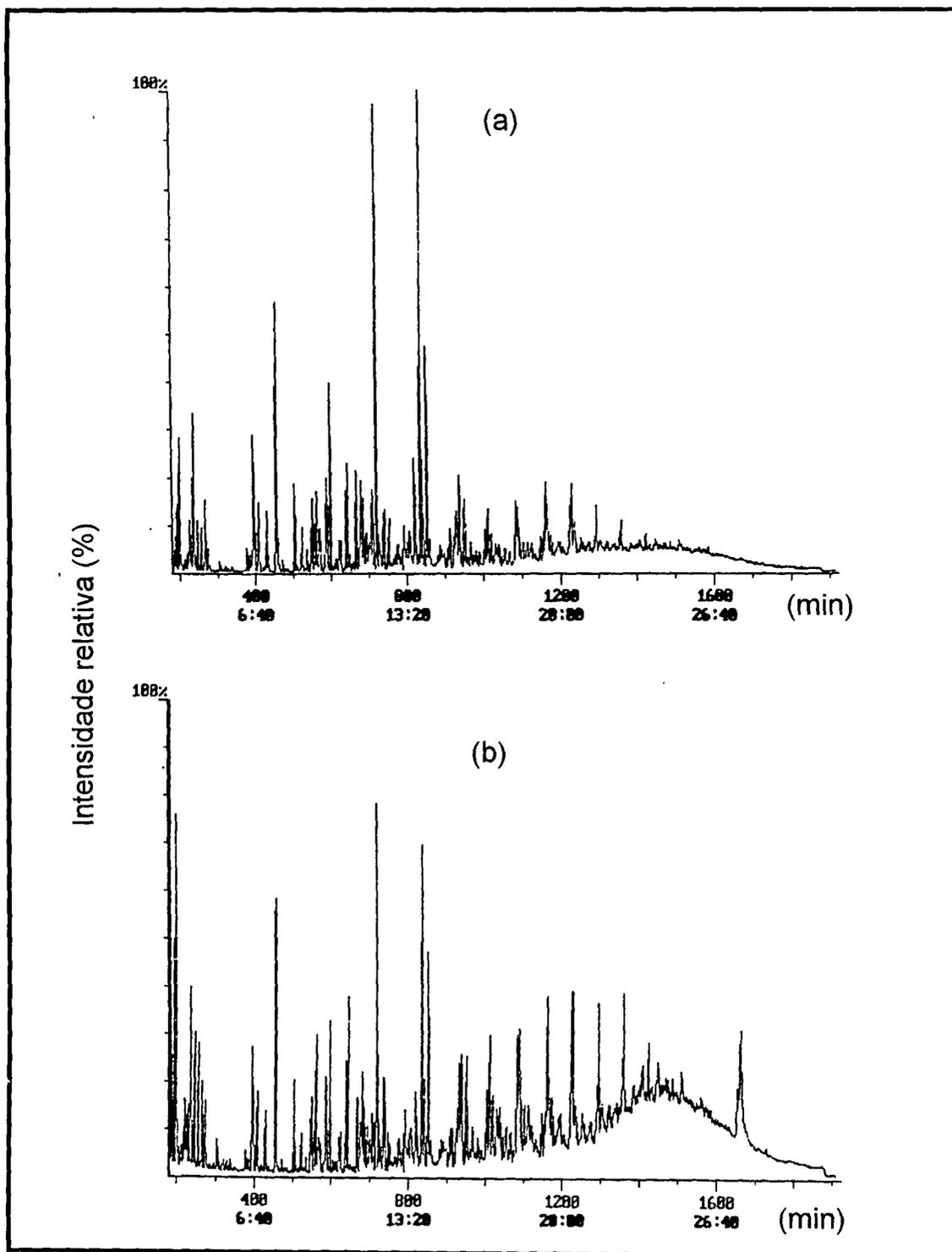


Figura III.6: Cromatograma obtido por meio do analisador GC/MS.ITD dos gases da combustão da mistura M-85. A duração da coleta da amostra foi de; a) 15 min e b) 60 min.

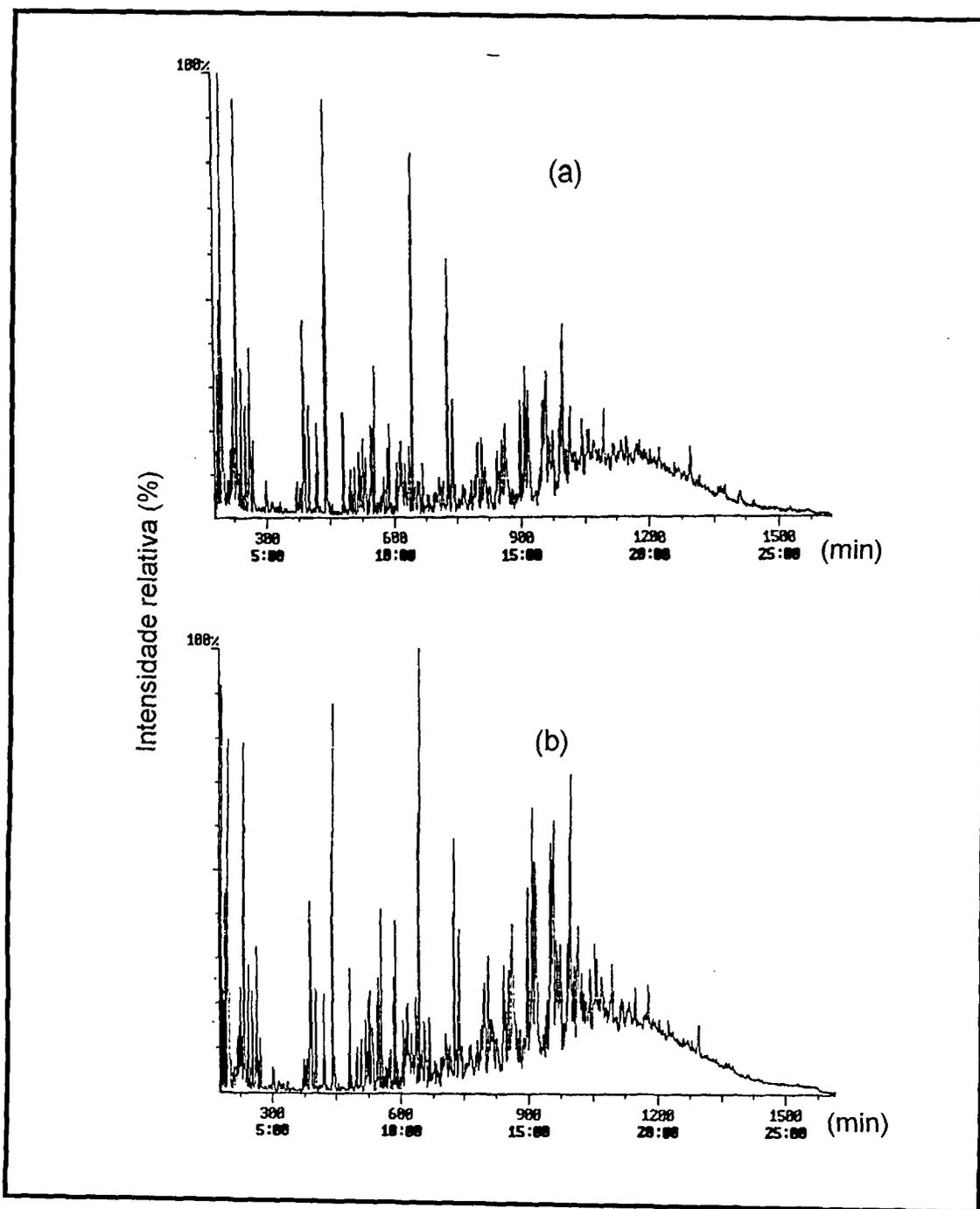


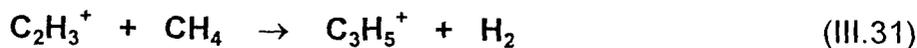
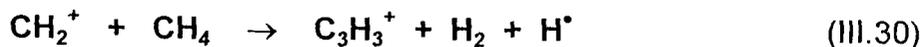
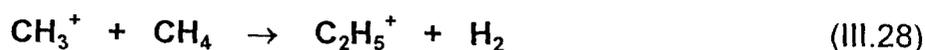
Figura III.7: Cromatograma obtido por meio do analisador GC/MS.ITD dos gases da combustão do metanol. A duração da agitação do solvente com o Tenax foi de; a) 15 min e b) 30 min.

Os ácidos de Brønsted reagem principalmente pela transferência de um próton para uma espécie de afinidade protônica (PA) mais elevada que B. No item III.1, é apresentada a diferença espectral entre a ionização nos modos EI e CI para o 4-metilbenzaldeído e explicada a vantagem espectral do CI. Este espectro foi obtido utilizando-se o metano como gás reagente.

A ionização química do metano no ITD, segue as mesmas regras teóricas da ionização química descritas no item II.3.3, sendo: produção de elétrons por um filamento incandescente, ionização do metano por meio destes elétrons via impacto de elétrons EI, reação química entre estes íons formados e o gás metano e, finalmente, os íons formados desta reação doam prótons, ionizando o gás a ser analisado via ionização química CI.

O metano produz um espectro muito complicado a altas pressões. A uma pressão de 1 Torr, os principais íons formados e suas abundâncias respectivas são: CH_5^+ (48%), C_2H_5^+ (41%) e C_3H_5^+ (6%). Outros íons são formados: $\text{C}_2\text{H}_4^{+\bullet}$ e C_3H_7^+ , mas com abundâncias menores. A produção destes íons depende da pressão interna da fonte de íons e de outras variáveis instrumentais. Na fonte de íons do ITD, no modo ionização química CI, a produção do íon CH_5^+ é consideravelmente reduzida e a do C_2H_5^+ é ressaltada.

Os principais íons formados durante a ionização EI do metano são: CH_4^+ , CH_3^+ e CH_2^+ . Estes íons reagem com o gás metano formando outros íons, segundo a seguinte série de equações:



O metano CH_4 foi escolhido como gás reagente para a ionização química CI no GC/MS-ITD, devido a baixa protoafinidade de seus agentes ionizantes; 131,6 kcal/mol para o íon CH_5^+ e 162,6 kcal/mol para o íon C_2H_5^+ .

IV. Resultados e discussão

IV.1 Resultados do API/MS

Foram realizadas análises dos gases de combustão dos seguintes combustíveis: gasolina sem chumbo, metanol e mistura metanol/gasolina dando ênfase à mistura M-85. O motor do automóvel foi testado em baixa rotação (1000 rpm) e a coleta dos gases foi realizada diretamente na saída do escapamento do automóvel. Foram realizados, também, testes coletando-se gases a diferentes distâncias do escapamento do automóvel para verificar a difusão/diluição destes gases na atmosfera. Em todos os eventos foram monitoradas as condições ambientais (temperatura e pressão) e meteorológicas (sol, chuva, neve e vento).

IV.1.1- Procedimento de identificação do espectro de massa.

A interpretação dos espectros de massa obtidos procura identificar os compostos presentes na mistura gasosa. A seqüência dos picos obedece a uma ordem, normalmente crescente, da razão massa/carga (m/z) das moléculas que conseguiram ser ionizadas. A identificação qualitativa de cada pico é auxiliada por uma base de dados que acompanha o programa que gerencia e controla o equipamento. A decisão final, porém, cabe sempre ao analista em função do pré-conhecimento da amostra e de dados gerados por outras técnicas.

Este trabalho de “quebra-cabeça” leva à identificação de compostos químicos, confirmando pelo confronto com padrões de estruturas próximas às propostas.

O procedimento de leitura dos espectros de massa, consiste nos seguintes passos:

- 1) Comparação dos espectros obtidos com dados disponíveis na literatura.
- 2) Busca por computador em bancos de dados.
- 3) Interpretação das fragmentações e proposição de estruturas.

O procedimento usual para a leitura de um espectro de massa é a comparação dos picos mais intensos do espectro da amostra analisada com os dados registrados na literatura para substâncias conhecidas, em especial quando se trata de substâncias orgânicas, já que estas apresentam espectros mais complexos que as inorgânicas. Este procedimento, muito utilizado antigamente, é lento devido ao número de dados disponíveis na literatura e devido à má qualidade de impressão dos espectros. Com a introdução do computador na análise de espectros de massa este procedimento tornou-se mais prático e rápido.

O procedimento de busca por computador em bancos de dados, tem o mesmo fundamento, ou seja, a comparação do espectro da amostra com espectros de referência. Assim, o uso do computador acelera a busca e permite refinar a comparação, fornecendo dados como o índice de semelhança da amostra com o espectro de referência, listagem dos compostos mais prováveis etc. Os bancos de dados e a seleção das substâncias que compõem o banco são fatores que influenciam no grau de confiabilidade dos resultados fornecidos. A cada ano os bancos de dados incorporam novos espectros provenientes das substâncias químicas.

A interpretação das fragmentações e proposições estruturais, é um procedimento cujo objetivo é achar a estrutura molecular e massa molecular mais prováveis das moléculas que estão sendo analisadas. Após a interpretação do espectro, este é confrontado com espectros publicados na literatura para confirmar a sua validade.

Na prática, todos estes procedimentos são realizados em uma análise completa de um espectro de massa. A maioria dos bancos de dados espectrais compõem-se de espectros gerados pela técnica de ionização - EI, e não da CI. No caso de espectros de CI, a proposição estrutural é o procedimento ideal, devido a não existência de um banco de dados específico para comparar espectros, além de o procedimento de fragmentação não ser comum nos espectros de ionização química.

IV.1.2- Análise dos gases da combustão da gasolina.

Na Figura IV.1 é apresentado um registro gráfico do espectro de massa dos produtos de combustão da gasolina e analisado diretamente na saída do escapamento do automóvel. Este espectro de massa apresenta a ionização química (CI) de todos os produtos de combustão que conseguiram ser ionizados quimicamente na fonte de íons do API/MS, tendo como reagente o vapor d'água (Maiores detalhes, ver item II.3.3). Devemos ressaltar que o espectro de massa do API/MS representa os íons protonados, isto é, íons com um próton adicionado cuja razão $m/z = 1$ e com suas respectivas intensidades iônicas ou contagem de íons por segundo, medidas pelo detector.

Nesta Figura é observada uma contribuição significativa de massas iônicas entre m/z 43 e 181, com intensidade de sinal maiores que 10^4 íons/segundo. Estas massas representam o sistema hidrogênio - carbono - nitrogênio - oxigênio (H-C-N-O), que é o sistema da mistura ar (N-O) e gasolina (H-C).

Na espectrometria de massa, a identificação dos compostos químicos que originaram estes íons é realizada, geralmente, pela técnica da identificação por tabelamento bibliográfico de massas espectrais de compostos puros, isto é, pelos dois primeiros procedimentos descritos anteriormente.

Esta técnica é impossível de ser aplicada no caso da ionização química devido a não existência de tabelas de espectros de massas para CI na literatura, por ser uma técnica nova e dependente de multivariáveis, contrária a ionização por impacto de elétrons (EI) onde apenas era função da energia de aceleração dos elétrons. Na ionização química (CI), os espectros de massa dependem do gás reagente, da pressão e temperatura em que a ionização CI acontece. Portanto, neste caso devemos identificar por meio de proposições estruturais.

Portanto, para identificar os compostos químicos da combustão da gasolina, construiu-se uma tabela para visualizar melhor os compostos identificados pela análise por meio do API/MS. Nesta tabela são classificados os íons de acordo com a razão massa / carga (m/z) detectada pela ionização CI, as

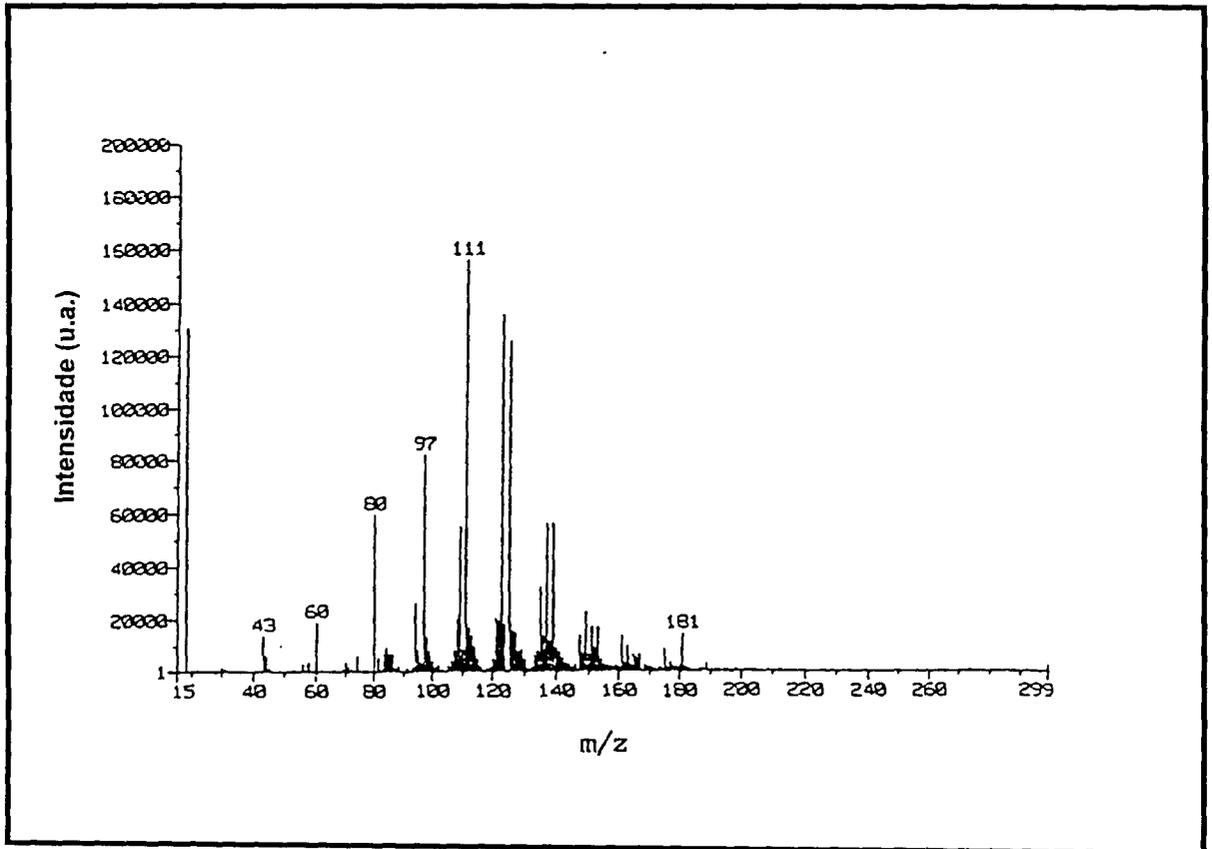


Figura IV.1: Espectro de massa dos produtos da combustão da gasolina analisado por meio do espectrômetro de massa API/MS. Cada pico corresponde a uma espécie protonada.

massas moleculares (M.M.) dos compostos neutros, os possíveis compostos químicos e, finalmente, a identificação mais provável.

Os principais íons são apresentados na Tabela IV.1, os quais são (m/z): 18, 43, 97, 109, 111, 121, 123, 125, 135 e 149. As massas moleculares destes íons, segundo a teoria da CI, serão $m/z - 1$, os quais são, (M.M.) 17, 42, 96, 108, 110, 120, 122, 124, 134 e 148. Os possíveis compostos químicos identificáveis, e a identificação mais provável, são listados nesta tabela.

A amônia protonada está presente no espectro de massa na m/z 18. A amônia não provém da emissão veicular mas está presente no meio ambiente. O espectômetro API/MS é muito sensível à amônia devido a alta protoafinidade desta molécula 853,5 KJ/mol (Ver tabela II.1).

Sendo o sistema de combustão da gasolina formado por H-N-O e C, como foi discutido anteriormente, os íons de m/z 43, 97, 109, 111, 121, 123, 125, 135 e 149 correspondem aos seguintes compostos mais prováveis (Ver tabela IV.2); propileno, benzeno, n-pentano, tolueno, n-propilbenzeno, 1,3,5,7-ciclooctatetraeno, etilbenzeno, dimetil-etilbenzeno e p-etilcumeno, respectivamente. Nos casos do benzeno, tolueno, 1,3,5,7-ciclooctatetraeno e etilbenzeno, são detectados juntamente com uma molécula de água, denominada "cluster" de água. No caso do n-pentano, é detectado com duas moléculas de água (Ver Tabela IV-1).

Estes compostos químicos estão coerentes com dados da literatura quanto aos hidrocarbonetos liberados na combustão da gasolina. Existem outros compostos liberados nesta condição mas não detectados pelo API/MS pois possuem protoafinidade em baixo da água. A análise em tempo real destes hidrocarbonetos é importante já que estes são precursores da formação do ozônio troposférico, além de vários destes hidrocarbonetos serem classificados como cancerígenos como, por exemplo, o benzeno e o tolueno, tornando a sua monitoração de extrema importância no controle de emissões de poluentes no meio ambiente.

**Tabela IV.1: Compostos químicos provenientes da combustão da gasolina.
Assume-se que a maioria das espécies iônicas detectadas pelo
API/MS é uma espécie protonada.**

m/z	M.M.	Identificação química possível	Identidade mais provável
18	17	NH ₃	NH ₃
43	42	C ₃ H ₆ , C ₂ H ₂ O, CH ₂ N ₂	C ₃ H ₆
97	96	C ₇ H ₁₂ , C ₆ H ₈ O, C ₅ H ₄ O ₂ , C ₅ H ₈ N ₂	C ₆ H ₆ ·(H ₂ O)
109	108	C ₅ H ₁₄ O, C ₈ H ₁₂ , C ₇ H ₈ O, C ₆ H ₄ O ₂ , C ₆ H ₈ N ₂	C ₅ H ₁₂ ·(H ₂ O) ₂
111	110	C ₈ H ₁₄ , C ₇ H ₁₀ O, C ₆ H ₆ O ₂ , C ₄ H ₆ N ₄ , C ₆ H ₁₀ N ₂	C ₆ H ₅ CH ₃ ·(H ₂ O)
121	120	C ₉ H ₁₂ , C ₈ H ₈ O, C ₅ H ₁₂ O ₃ , C ₄ H ₈ O ₄ , C ₇ H ₈ N ₂	C ₉ H ₁₂
123	122	C ₈ H ₁₀ O, C ₇ H ₆ O ₂ , C ₉ H ₁₄ , C ₇ H ₁₀ N ₂	C ₈ H ₈ ·(H ₂ O)
125	124	C ₉ H ₁₆ , C ₈ H ₁₂ O, C ₇ H ₈ O ₂ , C ₅ H ₈ N ₄ , C ₇ H ₁₂ N ₂	C ₈ H ₁₀ ·(H ₂ O)
135	134	C ₉ H ₁₀ O, C ₁₀ H ₁₄ , C ₆ H ₁₄ O ₃ , C ₈ H ₈ O ₂ , C ₆ H ₆ N ₄ , C ₈ H ₁₀ N ₂	C ₁₀ H ₁₄
149	148	C ₁₁ H ₁₆ , C ₁₀ H ₁₂ O, C ₉ H ₈ O ₂ , C ₇ H ₁₆ O ₃ , C ₆ H ₁₂ O ₄ , C ₇ H ₈ N ₄ , C ₉ H ₁₂ N ₂ ,	C ₁₁ H ₁₆

Tabela IV.2: Compostos químicos detectados pelo API/MS na combustão da gasolina.

Molécula	Composto
C₃H₆	Propileno
C₆H₆	Benzeno
C₅H₁₂	n-Pentano
C₇H₈	Tolueno
C₉H₁₂	n-Propilbenzeno
C₈H₈	1,3,5,7 Ciclooctatetraeno
C₈H₁₀	Etilbenzeno
C₁₀H₁₄	1,2-Dimetil-3-etilbenzeno
C₁₁H₁₆	p-Etilcumeno

Comparando os espectros da combustão da gasolina, analisados em diferentes datas e normalizando para um dos compostos químicos, neste caso para o composto de massa m/z 111, tolueno, observa-se na Figura IV.2 as intensidades relativas de nove espécies iônicas características da combustão da gasolina. A partir desta figura, observamos que as intensidades relativas de seis das espécies iônicas, m/z 43, 97, 109, 111, 121, 123, e 135 estão em concordância quanto à sua variação. Duas espécies iônicas, m/z 125 e 149, não estão de acordo na sua variabilidade, indicando possível contribuição externa à combustão da gasolina, isto é, com isômero que altere a intensidade das razões 125 e 149 ou uma coleta anômala no dia 13 de dezembro. Portanto, observamos uma variação constante entre a maioria das espécies iônicas na combustão da gasolina, o que é um fato muito significativo.

IV.1.3 Análise dos gases da combustão do metanol.

Um espectro de massa típico da análise dos gases de combustão do metanol está apresentado na Figura IV.3. Neste espectro é observado claramente o comportamento da liberação dos gases da combustão do metanol que apresenta alto sinal de intensidade iônica em massas baixas, isto é, m/z entre 15 a 40, e baixo sinal de intensidade iônica das massas elevadas, isto é, m/z entre 50 a 150. Isto significa um comportamento diferente comparado com as emissões veiculares com combustão da gasolina.

Comparando-se os espectros das Figuras IV.3 e IV.1, observa-se que os hidrocarbonetos não estão presentes com uma elevada intensidade na combustão do metanol como no espectro de massa da combustão da gasolina. A possível fonte de hidrocarbonetos na combustão do metanol, é atribuída ao óleo do motor do automóvel Lumina. Esta diminuição na geração de hidrocarbonetos quando o metanol é utilizado como combustível é uma das vantagens da substituição da gasolina pelo álcool.

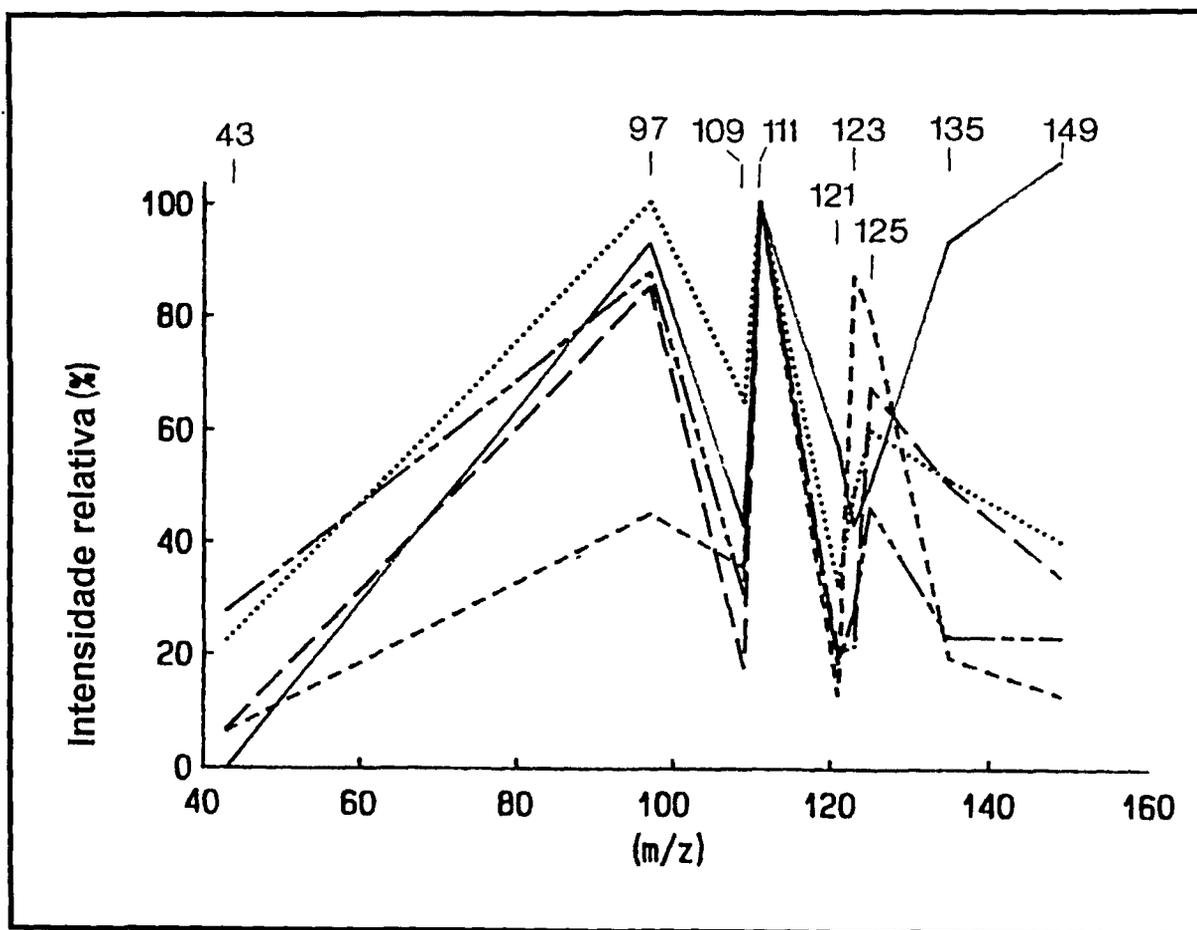


Figura IV.2: Intensidades relativas de nove íons analisados na combustão da gasolina (Ver Figura IV.1). Dados obtidos em cinco dias diferentes: (— 10/12); (---- 13/12); (.... 18/12); (-.-.- 23/12) e (___ 30/01).

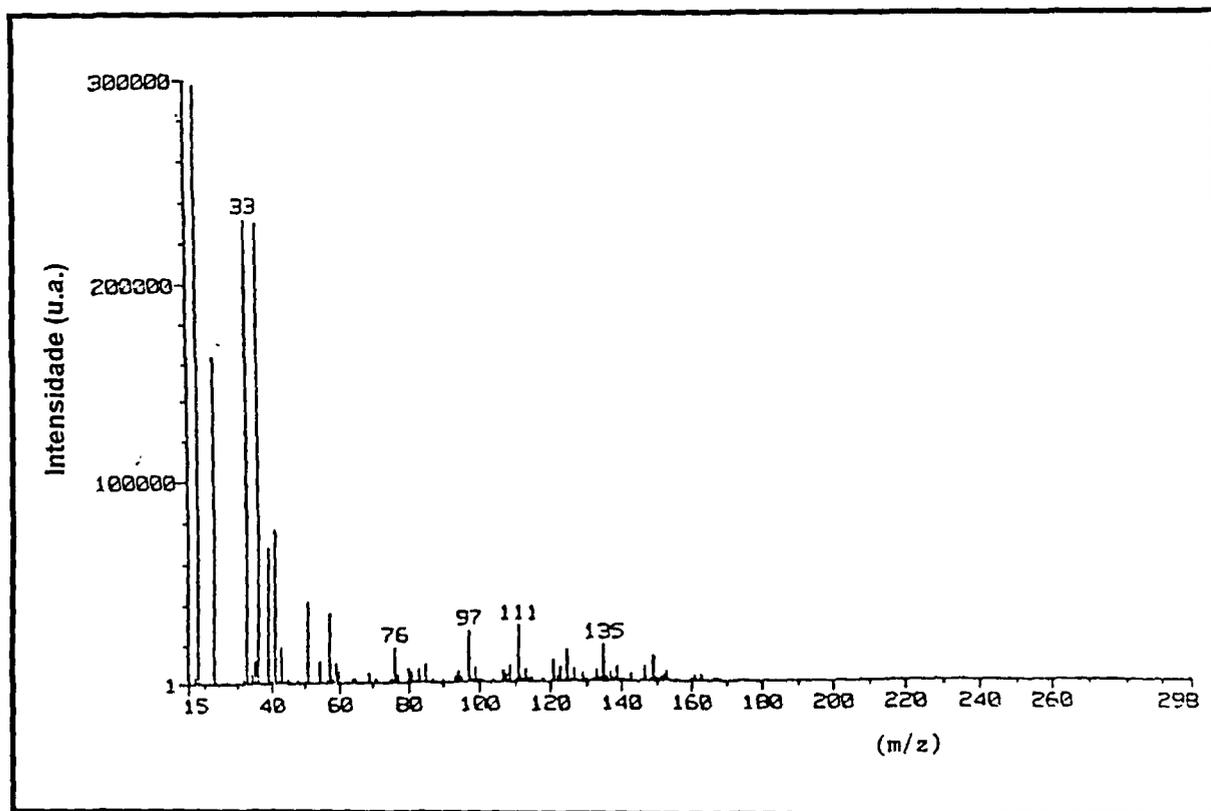


Figura IV.3: Espectro de massa dos produtos da combustão do metanol analisado por meio do espectrômetro de massa API/MS. Cada pico corresponde a uma espécie protonada.

A análise qualitativa do espectro dos gases de combustão do metanol, que está apresentado na Tabela IV.3, mostra que a maior contribuição são as massas m/z 33 e 51 que correspondem ao metanol protonado e ao metanol protonado com "cluster" de água. Observa-se claramente que a combustão do metanol é incompleta. Este fato é de extrema importância devido ao fato de ser o metanol um composto tóxico ao ser humano. Dessa forma, a quantificação da emissão do metanol torna-se importante.

Na Tabela IV.4 apresenta-se os compostos químicos detectados pelo API/MS na combustão do metanol, sendo estes; metanol, benzeno, álcool benzílico, tolueno, etilbenzeno e aldeído cumico. A maioria destes compostos são detectados juntamente com uma molécula de água, isto é, um "cluster" de água.

A avaliação dos espectros da combustão do metanol demonstra igual variabilidade para os íons de massa m/z 83, 97, 109 e 111, normalizados para o íon de massa m/z 111, apresentados na Figura IV.4. O mesmo comportamento observado nos espectros devido aos gases da combustão da gasolina é observado para o metanol, isto é, as espécies iônicas de massa m/z 125 e 149 não estão com variação constante. Essa coleta do dia 30 de janeiro demonstra que há alguma contribuição externa à queima do combustível, proveniente de outra fonte, produzindo moléculas de mesma massa, isto é, isômeros. O problema de isomeria é crítico em espectrometria de massa, podendo ser resolvido pelo aumento do poder resolução do espectrômetro ou pela utilização da técnica espectrométrica MS/MS mais conhecida como "Tanden". O analisador API/MS utilizado, não estava equipado com esta técnica, tendo somente um sistema analisador do tipo quadrupolo.

O sódio é detectado via ionização por impacto de elétrons gerado pela agulha de alta tensão (efeito corona) na fonte de íons do API/MS. O sódio é uma substância presente no meio ambiente, proveniente do sal (NaCl) espalhado no inverno no Canadá.

Tabela IV.3: Compostos químicos provenientes da combustão do metanol.

Assume-se que a maioria das espécies iônicas detectadas pelo API/MS é uma espécie protonada.

m/z	M.M.	Identificação química possível	Identidade mais provável
18	17	NH ₃	NH ₃
23		Na	Na
33	32	CH ₄ O, H ₄ N ₂	CH ₃ OH
36	35	NH ₃ .H ₂ O	NH ₃ .H ₂ O
51	50	CH ₆ O ₂	CH ₃ OH.H ₂ O
97	96	C ₇ H ₁₂ , C ₆ H ₈ O, C ₅ H ₄ O ₂ , C ₅ H ₈ N ₂	C ₆ H ₆ .H ₂ O
109	108	C ₈ H ₁₂ , C ₇ H ₈ O, C ₆ H ₄ O ₂ , C ₆ H ₈ N ₂	C ₆ H ₅ CH ₂ OH
111	110	C ₈ H ₁₄ , C ₇ H ₁₀ O, C ₆ H ₆ O ₂ , C ₄ H ₆ N ₄ , C ₆ H ₁₀ N ₂	C ₆ H ₅ CH ₃ .H ₂ O
125	124	C ₉ H ₁₆ , C ₈ H ₁₂ O, C ₇ H ₈ O ₂ , C ₅ H ₈ N ₄ , C ₇ H ₁₂ N ₂	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅ .H ₂ O
149	148	C ₁₁ H ₁₆ , C ₁₀ H ₁₂ O, C ₉ H ₈ O ₂ , C ₇ H ₁₆ O ₃ , C ₇ H ₈ N ₄ , C ₉ H ₁₂ N ₂ , (CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ CHO	

Tabela IV.4: Compostos químicos detectados pelo API/MS na combustão do metanol.

Molécula	Composto
CH₄O	Metanol
C₆H₆	Benzeno
C₇H₈O	Álcool benzílico
C₇H₈	Tolueno
C₈H₁₀	Etilbenzeno
C₁₀H₁₂O	Aldeído cúmico

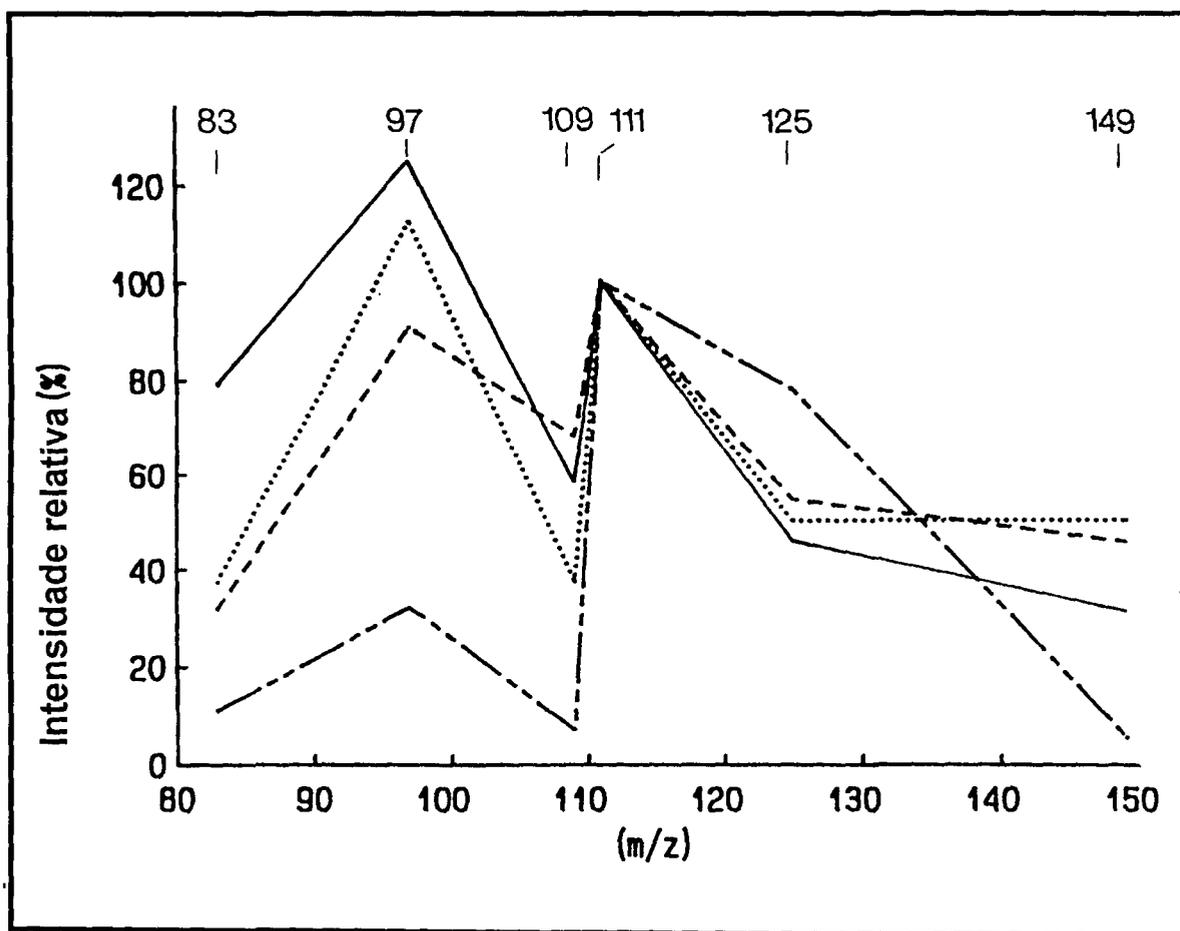


Figura IV.4: Intensidades relativas de seis íons analisados na combustão do metanol (Ver Figura IV.3). Dados obtidos em quatro dias diferentes; (___ 16/12); (- - - 18/12); (... 23/01) e (— -- 30/01).

IV.1.4 Análise dos gases da combustão da mistura metanol/gasolina.

As Figuras IV.5 e IV.6 apresentam os espectros de massa da análise das emissões veiculares produzidas na combustão da mistura M-85 e M-40, respectivamente. Na Tabela IV.5 são apresentados os compostos químicos formados durante a combustão da mistura metanol/gasolina. A identificação mais provável dos compostos químicos detectados, esta na Tabela IV.6, são; metanol, propileno, álcool benzílico, tolueno, xileno, etilbenzeno, butenilbenzeno, tetrametilbenzeno, decahidronaftaleno e etilcumeno.

Comparando-se as Figuras IV.5 e IV.6, observamos que os picos dos compostos benzeno com "cluster" de água, tolueno e etil-benzeno, ou seja m/z 97, 111 e 125, respectivamente, estão presentes com maior intensidades no espectro do combustível com maior teor de gasolina, isto é, o M-40 (Figura IV.6). Além disso, a intensidade iônica do metanol protonado, isto é, m/z 33, é maior no combustível com maior teor de metanol, isto é, o M-85 (Figura IV.5).

Efeito similar às análises do combustível metanol pode ser observado nos espectros do combustível M-85. Estes apresentam um elevado sinal de metanol, confirmando a liberação de metanol pelo escapamento do automóvel.

A análise dos gases da combustão da mistura M-85 apresenta, além do metanol, os mesmos hidrocarbonetos detectados quando somente a gasolina é queimada. Variando-se a mistura metanol/gasolina no combustível, observa-se a alteração na emissão de metanol/hidrocarbonetos. Uma grande vantagem desta técnica é a determinação simultânea dos hidrocarbonetos e álcoois presentes nas emissões veiculares.

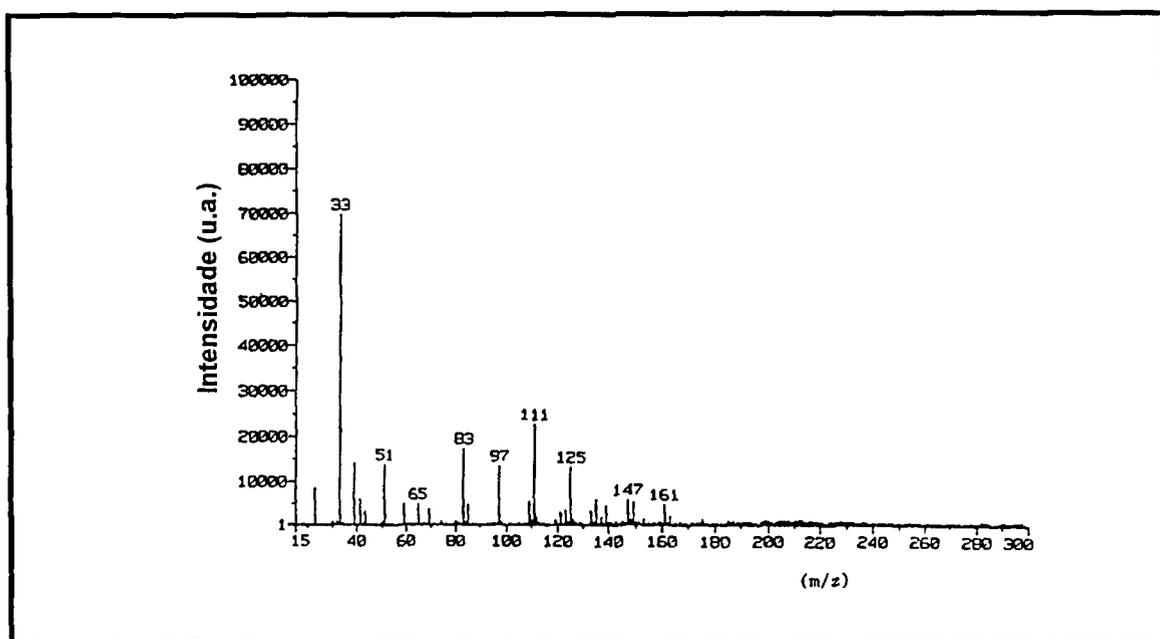


Figura IV.5: Espectro de massa dos produtos da combustão da mistura M-85 analisado por meio do espectrômetro de massa API/MS. Cada pico corresponde a uma espécie protonada.

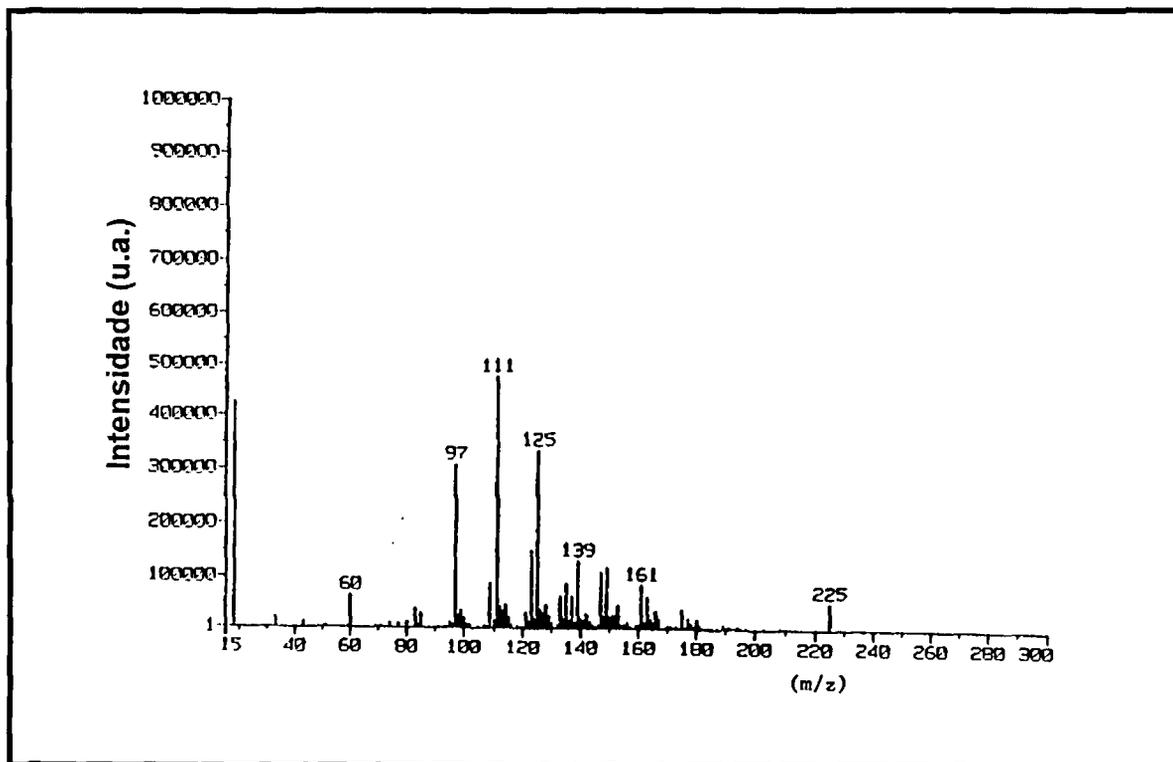


Figura IV.6: Espectro de massa dos produtos da combustão da mistura M-40 analisado por meio do espectrômetro de massa API/MS. Cada pico corresponde a uma espécie protonada.

Tabela IV.5: Compostos químicos provenientes da combustão da mistura metanol/gasolina. Assume-se que a maioria das espécies iônicas detectadas pelo API/MS é uma espécie protonada.

m/z	M.M.	Identificação química possível	Identidade mais provável
18	17	NH ₃	NH ₃
23		Na	Na
33	32	CH ₄ O, H ₄ N ₂	CH ₃ OH
43	42	C ₃ H ₆ , C ₂ H ₂ O, CH ₂ N ₂	C ₃ H ₆
51	50	CH ₆ O ₂	CH ₃ OH.H ₂ O
69	68	CH ₈ O ₃ , C ₅ H ₈ , C ₄ H ₄ O	CH ₃ OH.(H ₂ O) ₂
83	82	C ₂ H ₁₀ O ₃ , C ₆ H ₁₀ , C ₅ H ₆ O	(CH ₃ OH) ₂ .H ₂ O
97	96	C ₇ H ₁₂ , C ₆ H ₈ O, C ₅ H ₄ O ₂ , C ₅ H ₈ N ₂	C ₆ H ₆ .H ₂ O
109	108	C ₈ H ₁₂ , C ₇ H ₈ O, C ₆ H ₄ O ₂ , C ₆ H ₈ N ₂	C ₆ H ₅ CH ₂ OH
111	110	C ₈ H ₁₄ , C ₇ H ₁₀ O, C ₆ H ₆ O ₂ , C ₄ H ₆ N ₄ , C ₆ H ₁₀ N ₂	C ₆ H ₅ CH ₃ .H ₂ O
123	122	C ₈ H ₁₀ O, C ₇ H ₆ O ₂ , C ₉ H ₁₄ , C ₇ H ₁₀ N ₂	C ₆ H ₅ .C ₂ H ₄ OH
125	124	C ₉ H ₁₆ , C ₈ H ₁₂ O, C ₇ H ₈ O ₂ , C ₅ H ₈ N ₄ , C ₇ H ₁₂ N ₂	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅ .H ₂ O
133	132	C ₇ H ₁₆ O ₂ , C ₉ H ₈ O, C ₁₀ H ₁₂	C ₁₀ H ₁₂
135	134	C ₉ H ₁₀ O, C ₁₀ H ₁₄ , C ₆ H ₁₄ O ₃ , C ₈ H ₈ O ₂ , C ₆ H ₆ N ₄ , C ₈ H ₁₀ N ₂	C ₁₀ H ₁₄
139	138	C ₁₀ H ₁₈ , C ₉ H ₁₄ O	C ₁₀ H ₁₈
149	148	C ₁₁ H ₁₆ , C ₁₀ H ₁₂ O, C ₉ H ₈ O ₂ , C ₇ H ₁₆ O ₃ , C ₇ H ₈ N ₄ , C ₉ H ₁₂ N ₂ , C ₄ H ₁₀ .(H ₂ O) ₅	C ₁₁ H ₁₆

Tabela IV.6: Compostos químicos detectados pelo API/MS na combustão do M-85.

Molécula	Composto
CH₄O	Metanol
C₃H₆	Propileno
C₇H₈O	Álcool benzílico
C₆H₆	Benzeno
C₇H₈	Tolueno
C₈H₁₀O	Xilenol
C₈H₁₀	Etilbenzeno
C₁₀H₁₂	Butenilbenzeno
C₁₀H₁₄	Tetrametilbenzeno
C₁₀H₁₈	Decahidronaftaleno
C₁₁H₁₆	Etilcumeno

IV.1.5- Análise quantitativa do metanol nas emissões veiculares.

A calibração do API/MS é realizada conforme descrito no item III.1.2.

Desta forma, é graficada uma curva de calibração entre intensidade iônica por concentração do padrão, neste caso o metanol. Na Figura IV.7 apresentamos uma curva típica de calibração. Esta calibração foi realizada diariamente, pois, esta dependência de parâmetros ambientais, variavam de um dia para outro. O ajuste por regressão linear de uma reta média entre os pontos experimentais foi utilizada para o cálculo das concentrações de metanol de amostras das emissões veiculares. Para trabalhar com massas muito pequenas ou grandes, nova calibração deve ser realizada, coerente à grandeza desejada.

Este espectrômetro pode quantificar metanol num intervalo de 1 ppbV a 500 ppmV, saturando-se para teores acima de 1000 ppmV. O desvio quadrático médio para a calibração do metanol com teores de 50 ppmV de metanol diluído no ar, é de 2,5 ppmV, isto é 5%, e para teores de 10 ppbV é de 35% de desvio.

O limite mínimo de determinação do metanol no API/MS é de 6 ppbV.

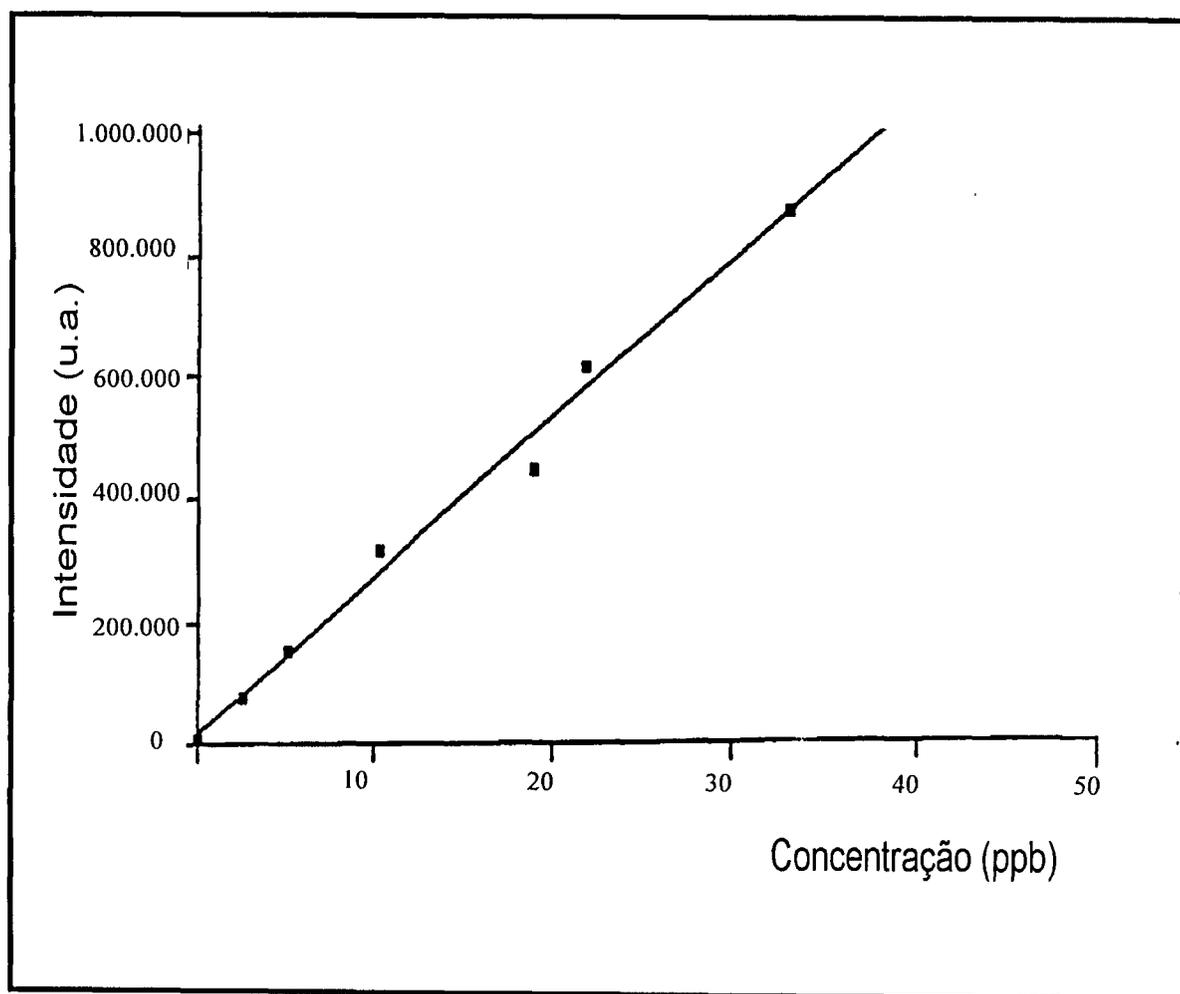


Figura IV.7: Curva de calibração para análise quantitativa do metanol por meio do espectrômetro de massa API/MS.

Com este procedimento estabelecido, foram realizadas análises corridas dos gases de combustão do metanol em tempo real. Na Figura IV.8 apresentamos a análise do metanol durante todo o processo de aquecimento do motor do automóvel Lumina com combustível M-85. A figura foi graficada monitorando a intensidade da espécie iônica CH_3OH_2^+ , isto é m/z 33, em função do tempo.

Com este procedimento pode se verificar a influência da temperatura do motor na emissão de CH_3OH_2^+ , (metanol não queimado). Com a ignição do motor frio, o metanol atinge intensidades de até $5,1 \times 10^6$ íons/s. Após 600 segundos com o motor a 1000 rotações por minuto, a intensidade do metanol diminui 1/10 da emissão inicial mantendo-se a $5,0 \times 10^5$ íons/s. Isso demonstra que a concentração do metanol nos gases de combustão veicular, é elevada durante a partida com motor frio, diminuindo seu teor em função do aquecimento do motor.

A grande vantagem deste procedimento em relação aos atualmente adotados é que, com a técnica em tempo real é possível monitorar as emissões veiculares em qualquer regime do motor.

As Figuras IV.9 a e b apresentam espectros de massa dos gases do escapamento do automóvel durante a combustão do metanol, sem e com conversor catalítico, respectivamente. A concentração do metanol nos gases expelidos é de 36 ppmV com o catalisador e de 50 ppmV quando este implemento é eliminado. Isto significa que o conversor catalítico reduz cerca de 28% do metanol liberado na atmosfera.

Um estudo da dispersão linear do metanol no meio ambiente, foi realizado, monitorando o metanol as distâncias diferentes do escapamento do automóvel. Na Figura IV.10 é apresentada a variação da concentração do metanol em função da distância do escapamento do automóvel. Certos cuidados foram levados em conta durante esta experiência, como, por exemplo, a medida precisa da distância da amostragem e utilização de um funil metálico na saída dos gases do escapamento, com dimensões de 40 cm de altura e 35 cm de diâmetro da base, este funil foi utilizado para minimizar o efeito do vento.

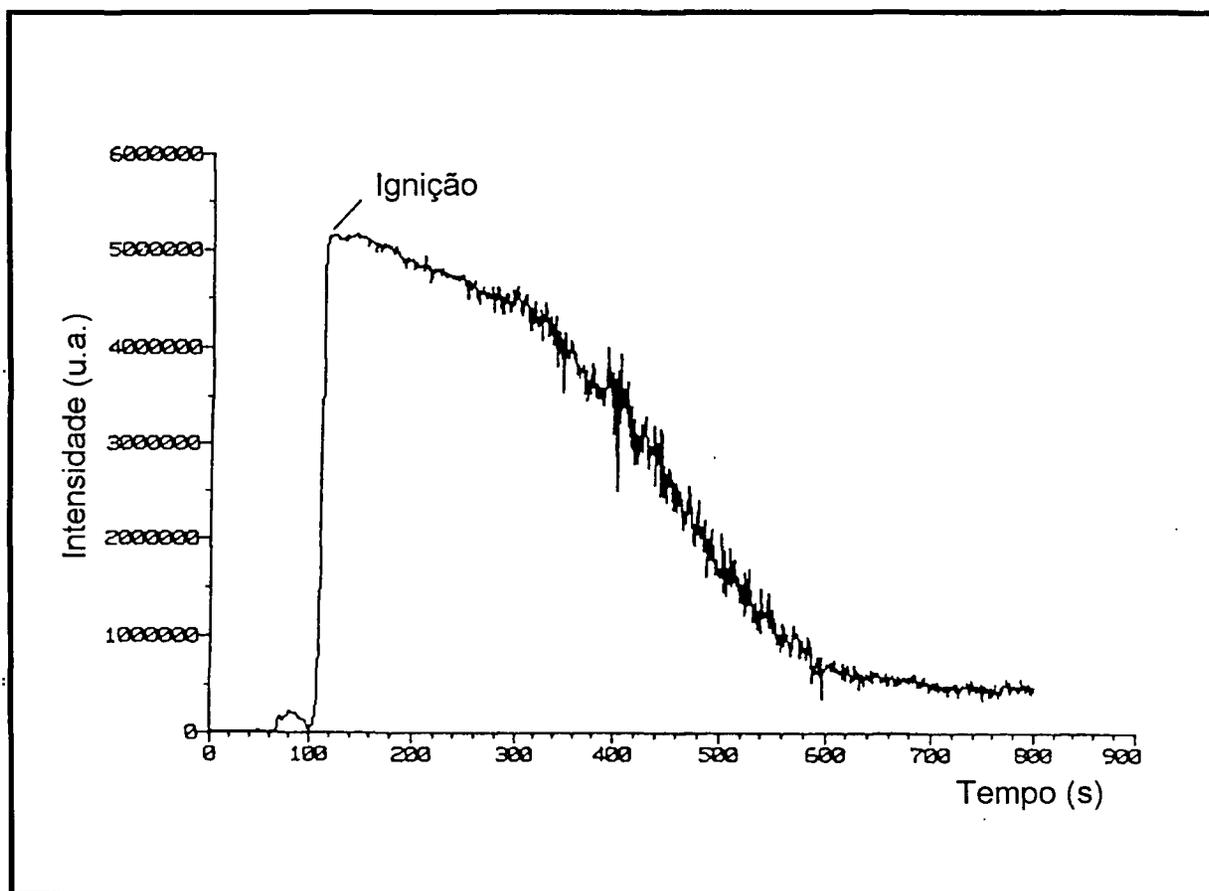


Figura IV.8: Análise do metanol em tempo-real durante a combustão da mistura M-85. A massa monitorada corresponde ao íon do metanol protonado ($m/z=33$).

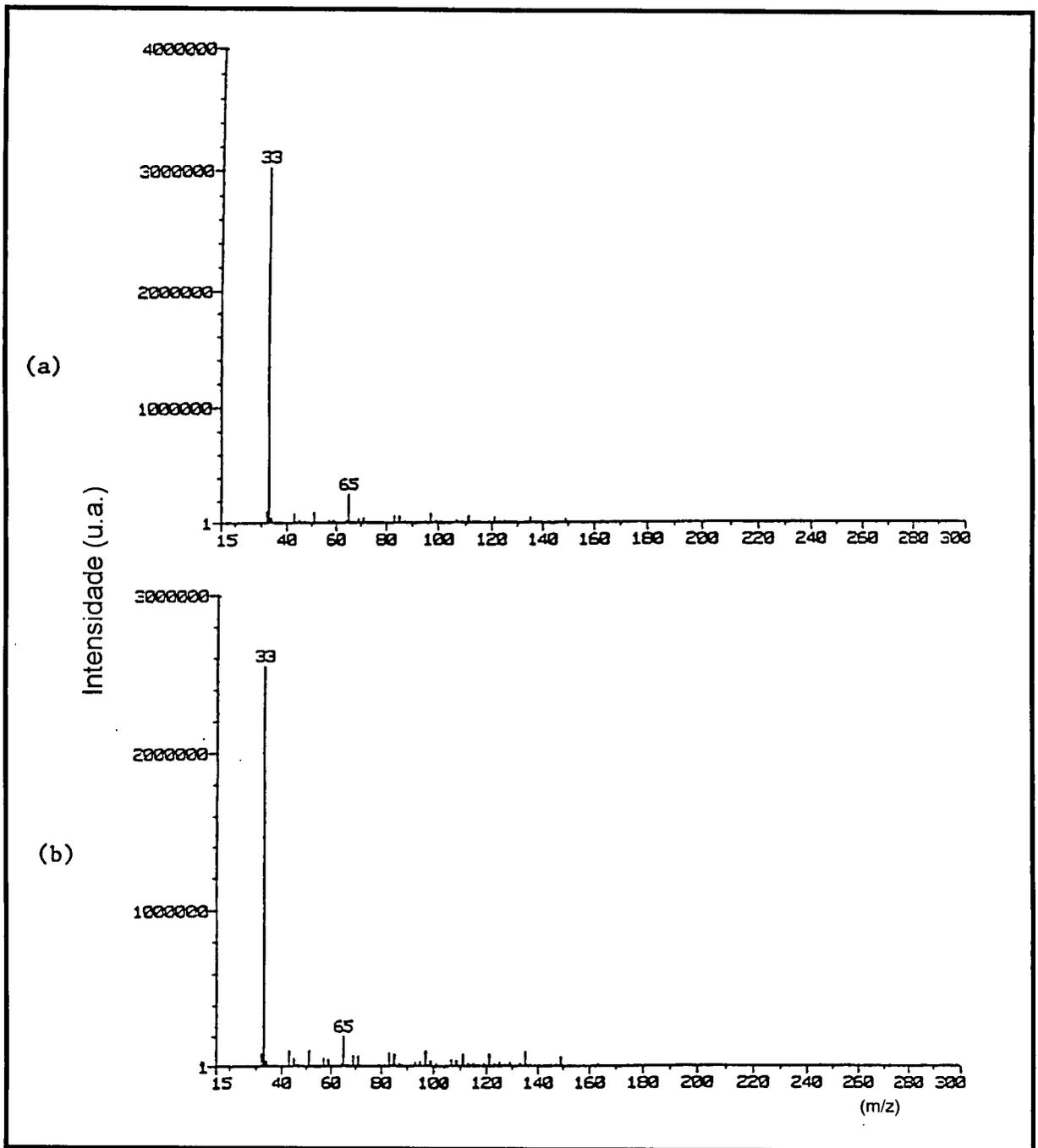


Figura IV.9: Espectros de massa dos produtos da combustão do metanol, do escapamento do automóvel Lumina analisados por meio do espectrômetro de massa API/MS; a) sem catalizador e b) com catalizador de gases.

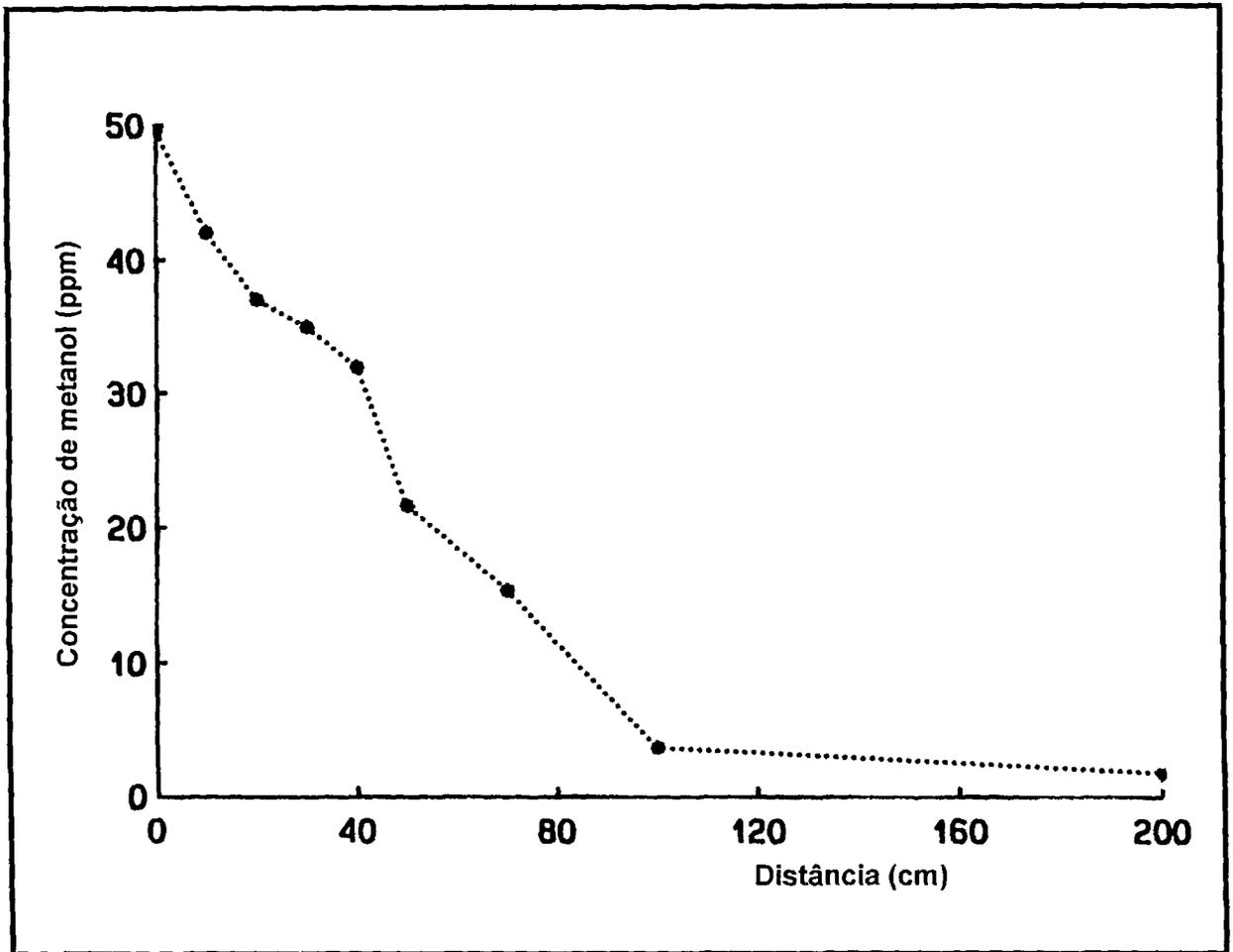


Figura IV.10: Análise da concentração de metanol, em ppmV, do automóvel Lumina em diferentes distâncias do escapamento. O automóvel foi abastecido com a mistura M-85.

Na Figura IV.10 é possível observar o abaixamento da concentração do metanol em função da distância da amostragem. Este abaixamento é acentuado nos primeiros 100 cm e menos acentuado entre 100 a 200 cm. Observa-se, também, uma certa interferência na região dos 30 cm. Acreditamos que seja devido ao efeito da convecção na saída dos gases do funil. Por meio deste experimento concluiu-se que o metanol presente na atmosfera pode ser analisado por essa técnica. Assim, podem ser realizadas determinações para o estudo de dispersão e de reações do metanol associado a outros analitos.

A partir do espectro da análise dos gases da combustão da gasolina, apresentado na Figura IV.11, é possível quantificar o metanol com teor igual a 10 ppbV. Este resultado não é reprodutível pois está próximo ao limite mínimo de detecção do API/MS. Na Figura IV.11 as intensidades iônicas estão em escala logarítmica para melhor visualizar a presença do metanol protonado, m/z 33.

IV.1.6 Análise do formaldeído em tempo real

Os combustíveis à base de metanol e etanol conseguem diminuir a liberação de Compostos Orgânicos Voláteis na atmosfera mas contribuem com outros compostos altamente reativos, os aldeídos. A alta reatividade do formaldeído HCHO, gerado na combustão do metanol, e do acetaldeído CH₃CHO, gerado na combustão do etanol, é resultado da sua rápida reatividade com o HO[•] e sua posterior fotólise gerando radicais livres que são precursores do ozônio troposférico. Devido a este fato, foi explorado neste trabalho a possibilidade de realizar análises do formaldeído em tempo real via API/MS.

A detecção do formaldeído via API/MS está baseada na reação do formaldeído com a hidrazina para formar hidrazona que possui uma protoafinidade maior que o formaldeído, possibilitando a sua detecção. O formaldeído não é detectado pelo API/MS pois possui protoafinidade inferior a 720 kcal/mol, isto é, inferior a da molécula da água que é o reagente na ionização química.

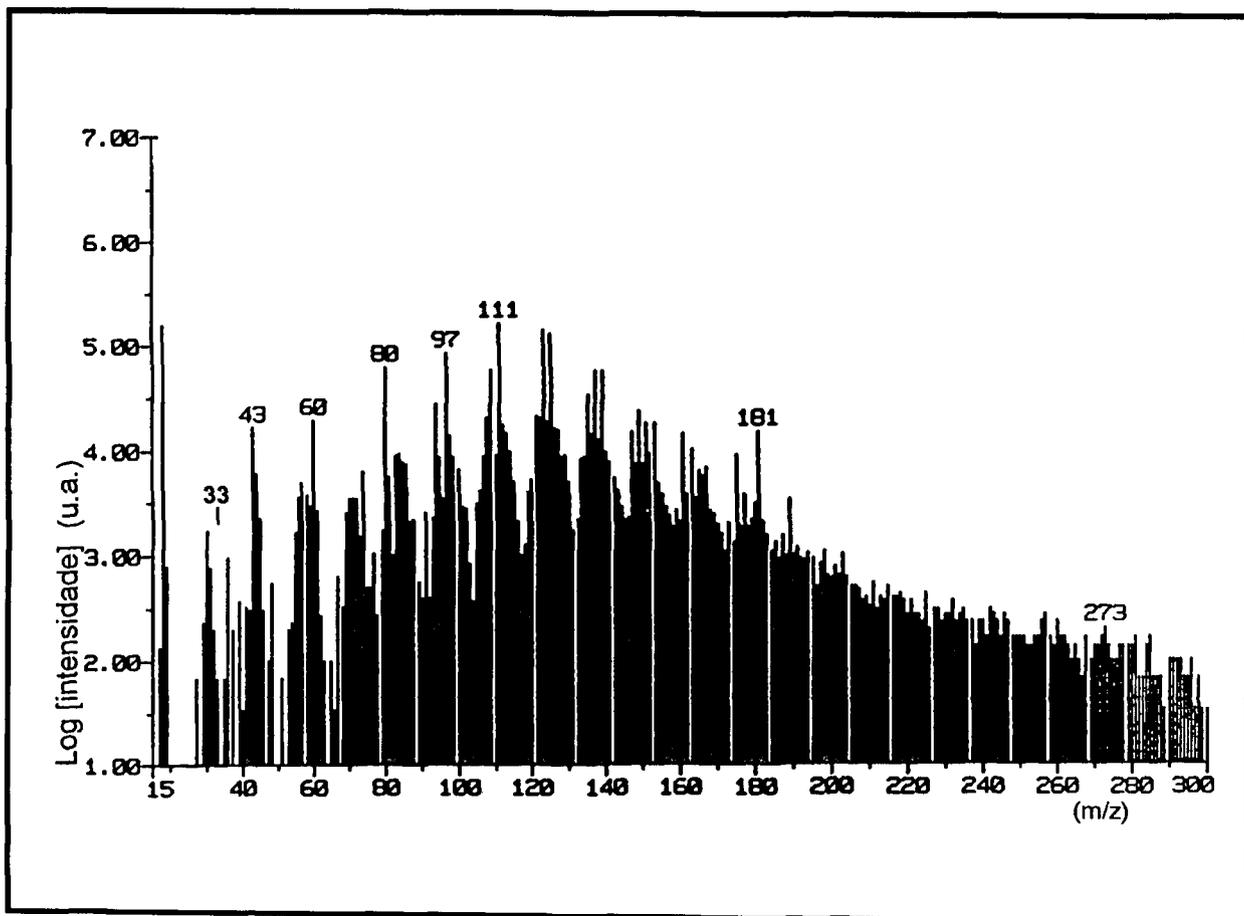
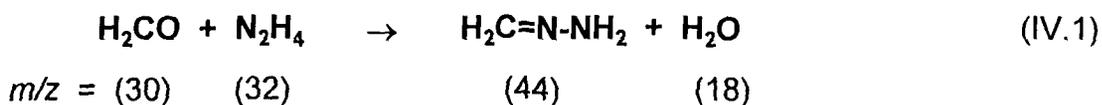
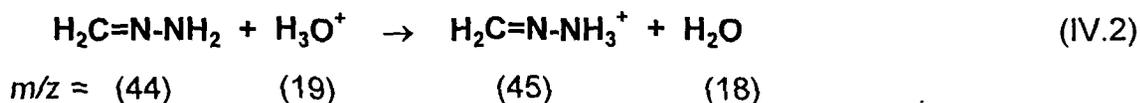


Figura IV.11: Espectro de massa dos produtos da combustão da gasolina analisado por meio do espectrômetro de massa API/MS. Espectro similar à figura IV.1 mas em escala logarítmica.

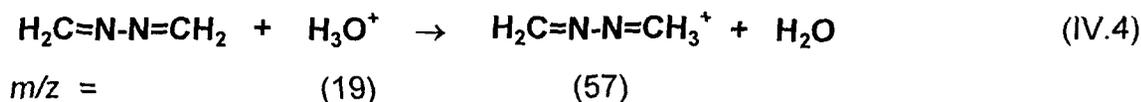
A reação IV.1 descreve a formação da hidrazona, a partir da reação formaldeído com a hidrazina:



A protonação ocorre via reação IV.2:



Além desta reação, outra molécula de formaldeído pode reagir com a hidrazona, formando dihidrazona:



Na Figura IV.12 apresentamos o espectro de massa do gás de combustão do combustível metanol (M-100). A razão m/z 45 corresponde ao íon hidrazona protonado, a razão m/z 57 corresponde ao íon dihidrazona protonado e m/z 33 corresponde aos íons da hidrazina protonada e metanol protonado. Esta razão m/z 33 corresponde aos íons do metanol protonado e da hidrazina protonada, mas isto não acarreta problemas, pois estamos interessados no produto da reação, isto é, hidrazona protonada (m/z 45) e dihidrazona protonada (m/z 57). Dessa forma, conhecido a razão da formação de hidrazona a partir da reação do formaldeído com hidrazina, torna-se possível a monitoração em tempo real do formaldeído gerado pela combustão do metanol.

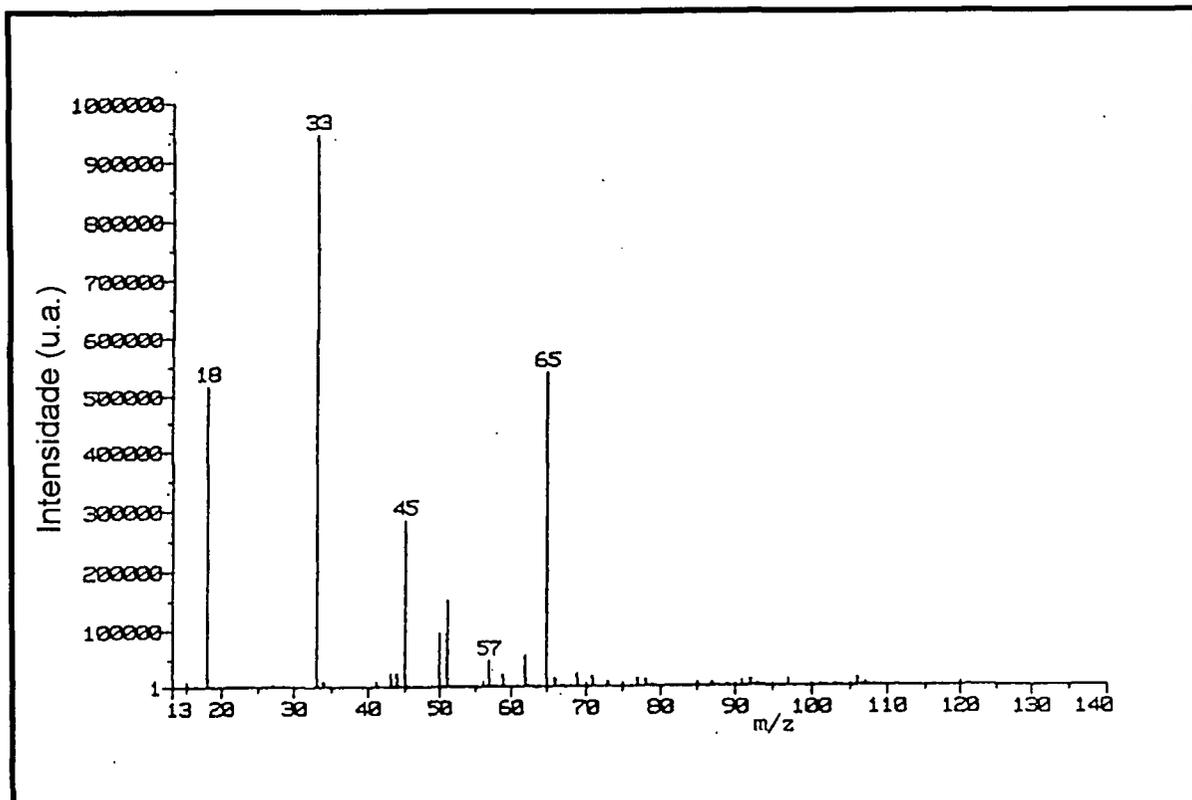


Figura IV.12: Espectro da análise do formaldeído na combustão do combustível metanol. As massas 33 e 45 correspondem à hidrazina protonada e hidrazona protonada, respectivamente.

A hidrazina é produzida e introduzida da seguinte forma. Três gotas de hidrazina líquida são introduzidas em uma seringa de vidro, isto é, aproximadamente 150 μL . A seringa é conectada ao fluxo do gás de arrastre por meio de um tubo de Teflon conectado a um "T" do tipo "Swagelok", permitindo a introdução do vapor da hidrazina no fluxo de gás de arrastre e, assim, para dentro da fonte de íons do API/MS. Na Figura IV.13 apresentamos este arranjo.

A pressão de vapor da hidrazina a 25°C é de 14,4 mmHg. Isto significa que 1,9% da atmosfera dentro da seringa é hidrazina. Desta forma, se a seringa for programada para injetar automaticamente 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ e o gás de arrastre tiver um fluxo de 44,3 mL/min, a concentração de hidrazina calculada será de 45 ppmV.

A produção e introdução do formaldeído é realizado da seguinte forma. Ar de alta pureza, denominado ar zero, passa através de um tubo de Teflon poroso, preenchido com paraformaldeído sólido e mantido a 100 °C. Este sistema, está desenhado para um vazamento constante de 4,44 $\mu\text{g}/\text{min}$ ($\pm 15\%$) a 100 °C. O gás de arrastre da fonte de íons do API/MS é mantido a 44,3 mL/min. Desta forma, a concentração de formaldeído no gás dentro da fonte de íons é calculada da seguinte forma.

Número de moles de formaldeído

$$(4,44 \mu\text{g}/\text{min}) / (30 \text{ g/mol}) = 1,48 \times 10^{-7} \text{ moles /min}$$

Número de moles de ar

$$(44,3 \text{ mL}/\text{min}) / ((22,4)(298/273) \text{ L/mol}) = 1,8 \times 10^{-3} \text{ moles/min}$$

Desta forma, a concentração de formaldeído será

$$(1,48 \times 10^{-7} / 1,8 \times 10^{-3}) = 8,2 \times 10^{-5} \text{ ou } 82 \text{ ppmV de H}_2\text{CO}$$

Para obter concentrações diferentes de formaldeído, alteramos uma das variáveis descritas anteriormente.

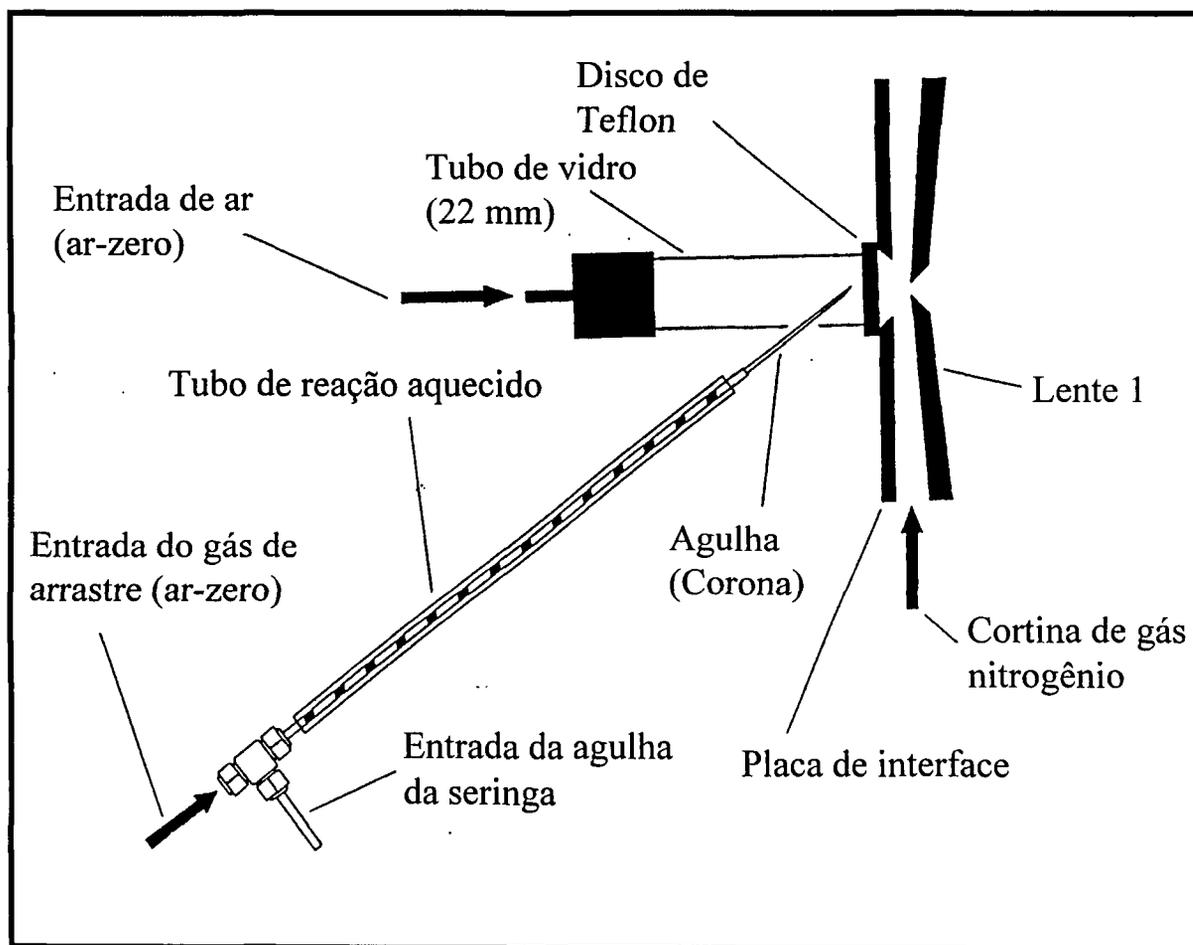


Figura IV.13: Diagrama esquemático da fonte de íons do espectrômetro de massa API/MS para análise de formaldeído.

Um problema deste tipo de fonte de formaldeído decorre da mesma não ser estável, comprometendo as análises quantitativas de formaldeído das emissões veiculares.

IV.1.7 Análise das emissões veiculares em função a distância do automóvel

O efeito da variação da concentração das emissões veiculares em função da distância do escapamento do automóvel à entrada do sistema de coleta é apresentado nas Figuras IV.14a, b e c. Estes são espectros de massa devido à combustão da gasolina, analisados a distância de 0, 0,5 e 1,0 m, respectivamente.

A partir destes espectros de massa, podemos concluir que a intensidade iônica dos produtos de combustão diminuem, tomando como referência a m/z 111 (Tolueno com uma molécula de água), para uma distância de zero a 1,0 m. Esta diminuição é, provavelmente, devido a dois fatores, um devido a própria dispersão do composto químico misturando-se com o ar ambiente e outro devido à reatividade deste composto com as substâncias do meio ambiente, produzindo outros compostos não detectados pelo API/MS devido a sua baixa protoafinidade.

Podemos notar também que a diminuição não é constante para todas as razões m/z como é o caso da m/z 97 (Benzeno com uma molécula de água), que aumenta de intensidade entre zero a 0,5 m e diminui entre zero a 1,0 m. Mas a maioria dos compostos hidrocarbonetos diminuem entre zero a 1,0 m.

Efeito contrário é observado, nas Figuras IV.14 a, b e c, referente à amônia e amônia com uma molécula de água, isto é, NH_3 e $NH_3 \cdot H_2O$, m/z 18 e 36, respectivamente. A intensidade iônica deste composto químico aumenta em função da distância do escapamento, isto devido a que a amônia é um composto proveniente do meio ambiente, sendo este depletado perto do escapamento e enriquecido longe do mesmo.

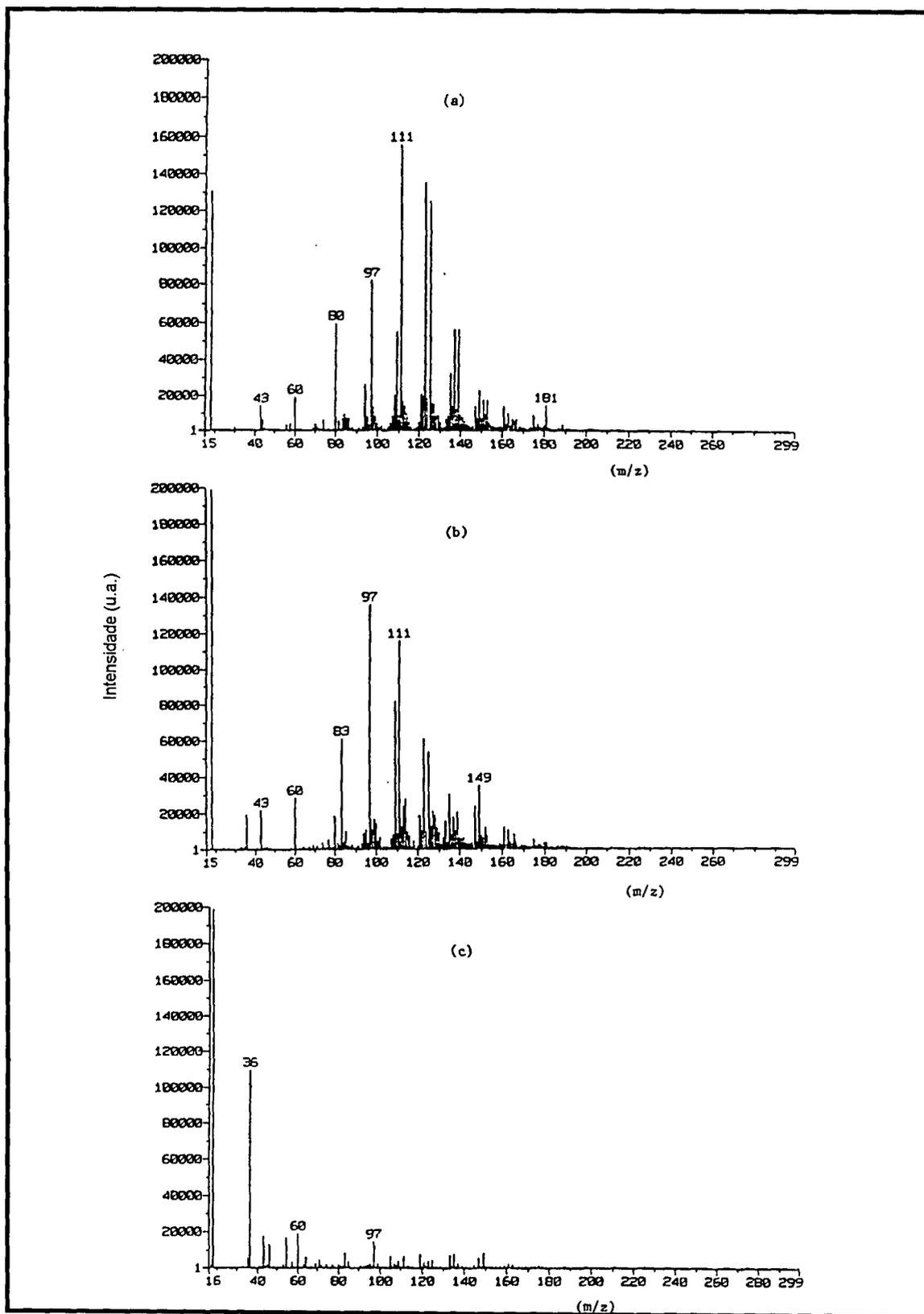


Figura IV.14: Espectros de massa dos produtos da combustão da gasolina, analisados à distâncias de a) 0 m ; b) 0,5 m e c) 1,0 m

Variações similares são observadas nas emissões veiculares do combustível M-40, apresentadas nas Figuras IV.15a e 15b. As intensidades iônicas dos hidrocarbonetos, m/z entre 60 a 180, são maiores perto do escapamento e menores longe deste. As razões, m/z 18, 33 e 51, isto é, amônia, metanol e metanol com uma molécula de água, respectivamente, têm uma variação diferente. O metanol, tem um comportamento contrário aos hidrocarbonetos, aumentando com o aumento da distância da coleta dos gases, demonstrando baixa reatividade com os compostos do ar atmosférico.

Durante a combustão do metanol, as variações das intensidades em função da distância da coleta dos gases estão representadas nas Figuras IV.16a e b. Os espectros de massa estão dominados pelas massas da amônia protonada, metanol protonado e da amônia com uma molécula de água "cluster", isto é, m/z 18, 33 e 36, respectivamente, e também pelos hidrocarbonetos, $m/z < 60$. As intensidades dos hidrocarbonetos diminuem quando aumenta a distância da coleta dos gases, confirmando mesmo efeito que nos casos da combustão da gasolina e da mistura metanol/gasolina. O metanol também diminui conforme aumenta a distância do escapamento, contrariando o efeito observado no caso da combustão da mistura metanol/gasolina, este fenômeno está relacionado a outro efeito, a qual é a temperatura do motor durante a amostragem, como foi discutido no item IV.1.5.

IV.1.8 Análise das emissões veiculares por meio dos íons negativos

No item II.3.5 do capítulo II foi apresentado a análise de gases por meio dos íons negativos pelo API/MS.

Na Figura IV.17a apresentamos o espectro de massa do ar ambiente por meio da análise dos íons negativos. Neste espectro identificamos as seguintes espécies iônicas (entre parênteses a respectiva razão m/z): O^- (16), OH^- (17), O_2^- (32), NO_2^- (46), O_3^- (48), $O_2^- \cdot H_2O$ (50) e CO_3^- (60).

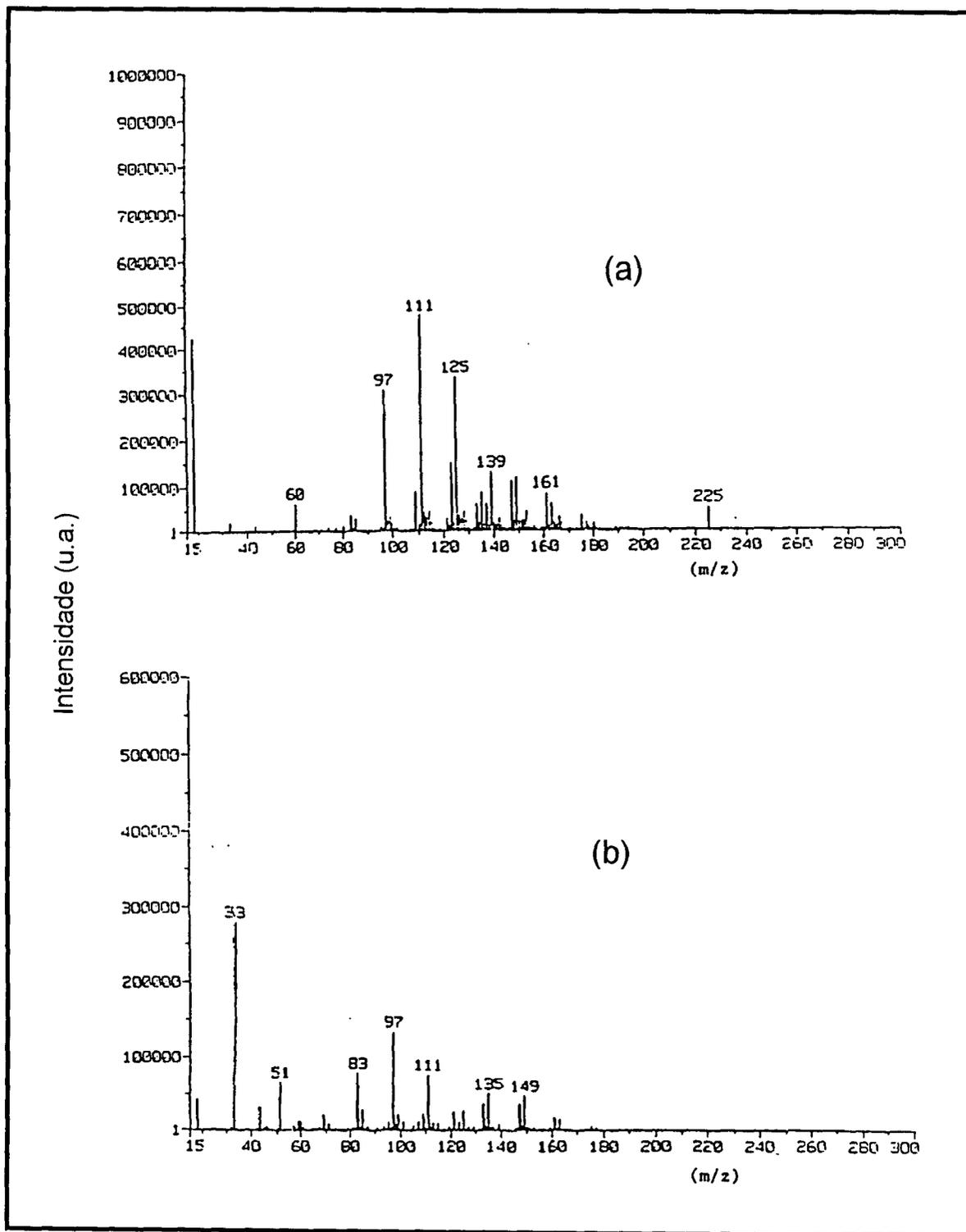


Figura IV.15: Espectro de massa dos produtos da combustão da mistura M-40 coletadas em diferentes distâncias; a) 0 m e b) 1 m.

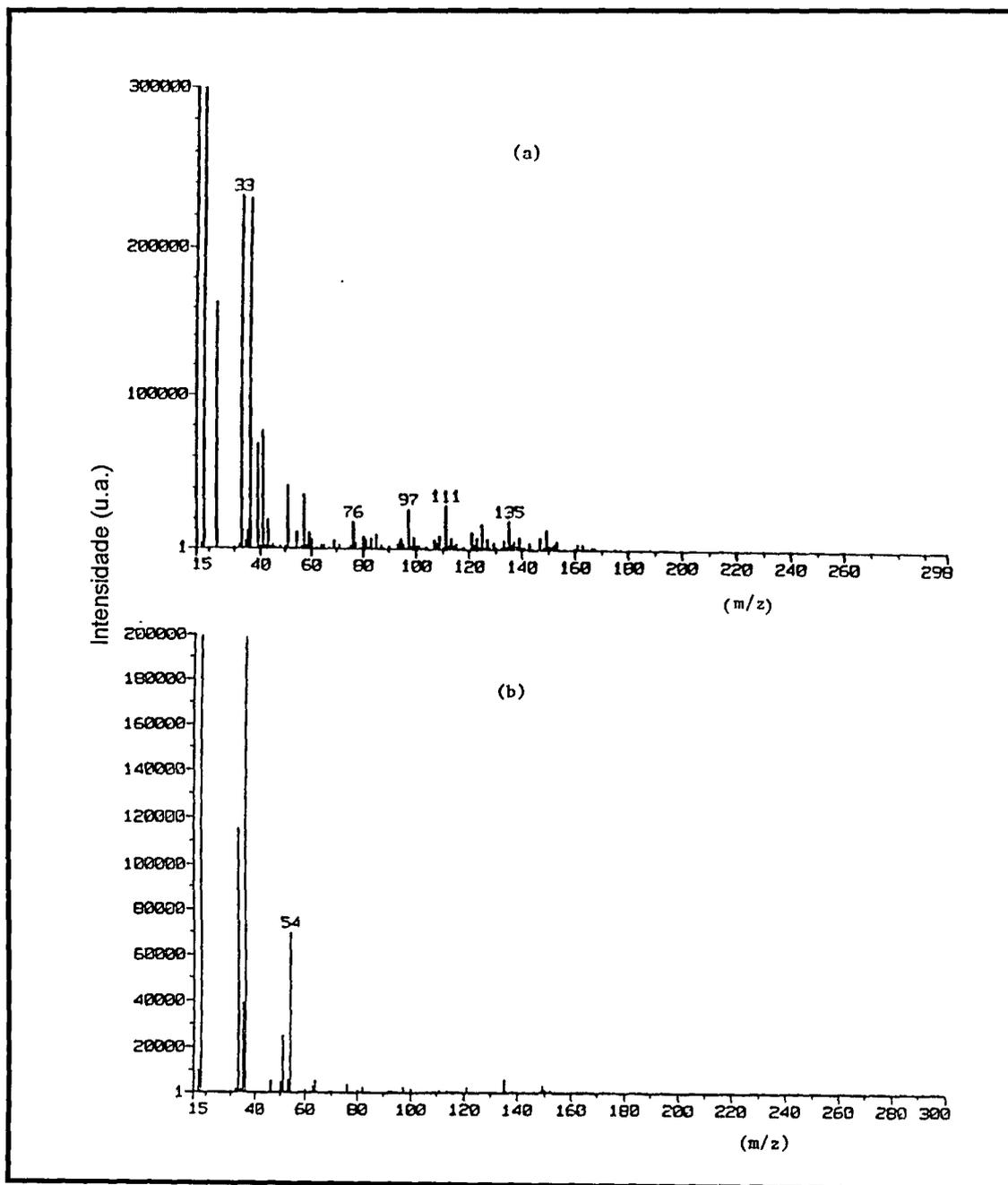


Figura IV.16: Espectros de massa dos produtos da combustão do metanol, analisados à distâncias de; a) 0 m e b) 1,0 m.

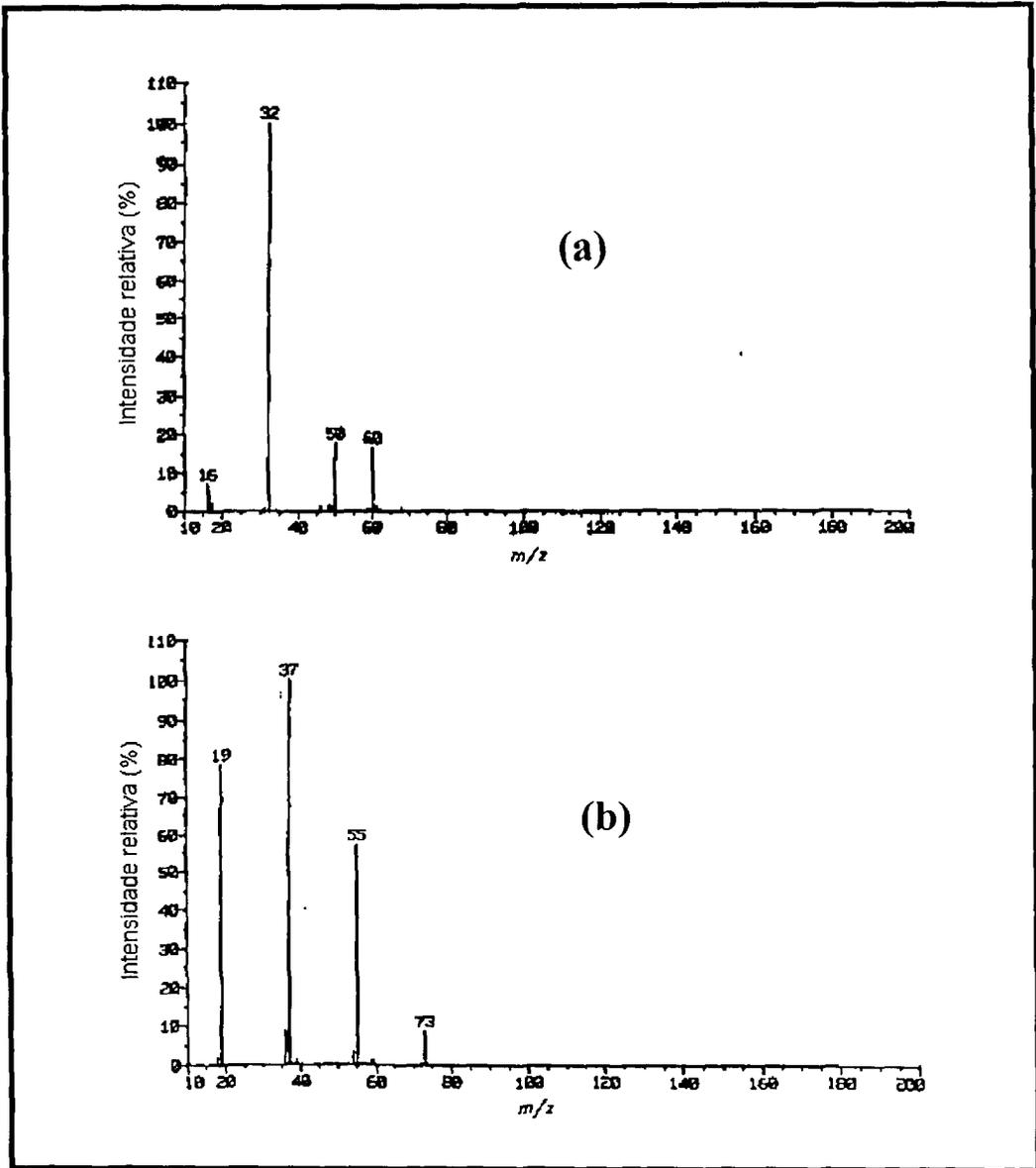


Figura IV.17: Espectros de massa do ar ambiente obtidos por análise dos; a) íons negativos e b) dos íons positivos

Na Figura IV.17b apresentamos o espectro de massa do ar ambiente por meio da análise dos íons positivos. As seguintes espécies iônicas são detectadas: H_3O^+ , $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$, cujas razões m/z são 19, 37, 55 e 73, respectivamente.

Comparando os dois espectros de massa observamos que os agentes reagentes estão em maior número no espectro da análise dos íons negativos do que no espectro dos íons positivos, tornando a análise dos íons negativos mais eficiente que a dos positivos. Isto se deve ao fato das moléculas a serem analisadas capturarem elétrons de baixa energia ou terem afinidade de doar prótons para o íon reagente.

Na Figura IV.18 apresentamos o espectro de massa dos produtos da combustão da gasolina. Identificamos os seguintes compostos químicos (entre parênteses a razão m/z): CH_3NO^- (45), NO_2^- (46), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2^-$ (62), $\text{NO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (64), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^-$ (79), $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2^-$ (80), $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}^-$ (96) e $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2^-$ (112).

Na Figura IV.19 apresentamos o espectro de massa dos produtos da combustão do metanol. Identificamos os seguintes compostos químicos (entre parênteses a razão m/z): O^- (16), OH^- (17), O_2^- (32), CH_3NO^- (45), NO_2^- (46), CO_3^- (60), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2^-$ (62), $\text{NO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (64) e $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2^-$ (80). Neste espectro, os três primeiros íons são procedentes do meio ambiente, portanto são desconsiderados como produtos da combustão do metanol.

Na Figura IV.20 apresentamos o espectro de massa dos produtos da combustão da mistura M-85. Identificamos os seguintes compostos químicos (entre parênteses a razão m/z): CH_3NO^- (45), NO_2^- (46), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2^-$ (62), $\text{NO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (64), $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2^-$ (80) e $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}^-$ (96).

Comparando os espectros da combustão da gasolina e metanol, figuras IV.18 e IV.19, respectivamente, observamos uma produção maior de produtos de combustão da gasolina que no metanol. Este fato é claro pois a presença de muitos compostos com nitrogênio decorre da reação dos diversos compostos que compõe a gasolina com o N_2 que compõe a maior parte do ar atmosférico ao nível da superfície da Terra.

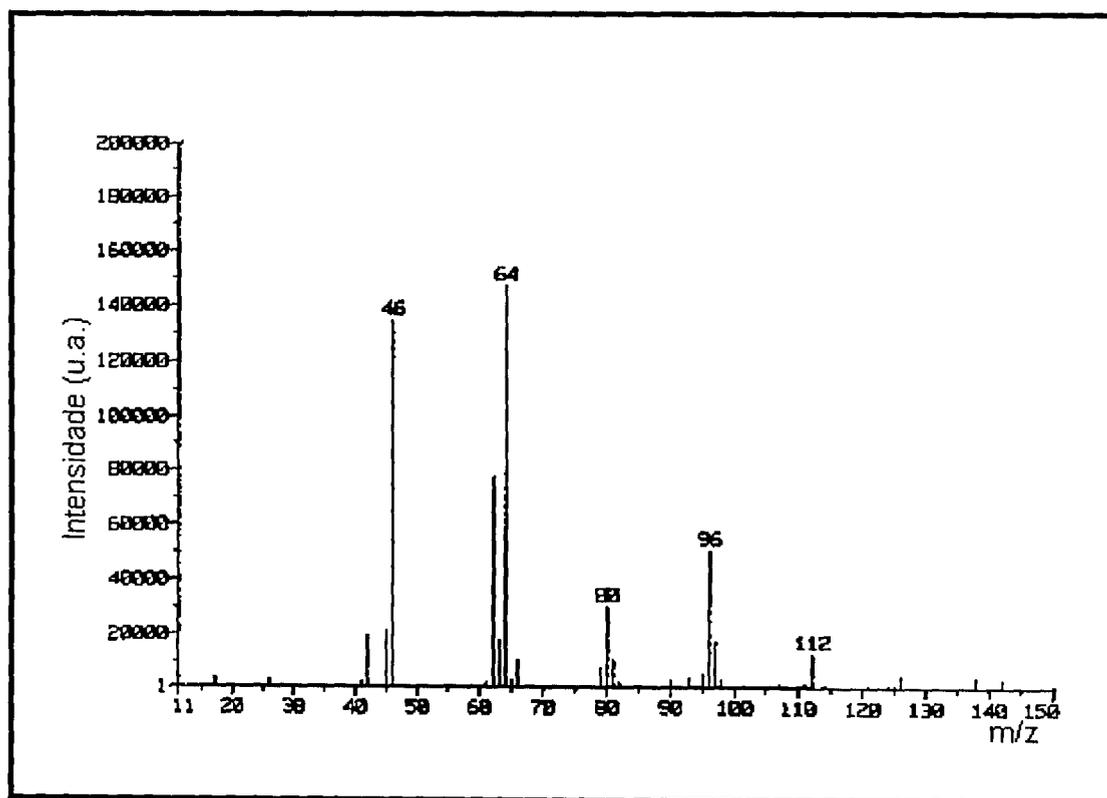


Figura IV.18: Espectro de massa dos produtos da combustão da gasolina por meio da análise dos íons negativos por API/MS.

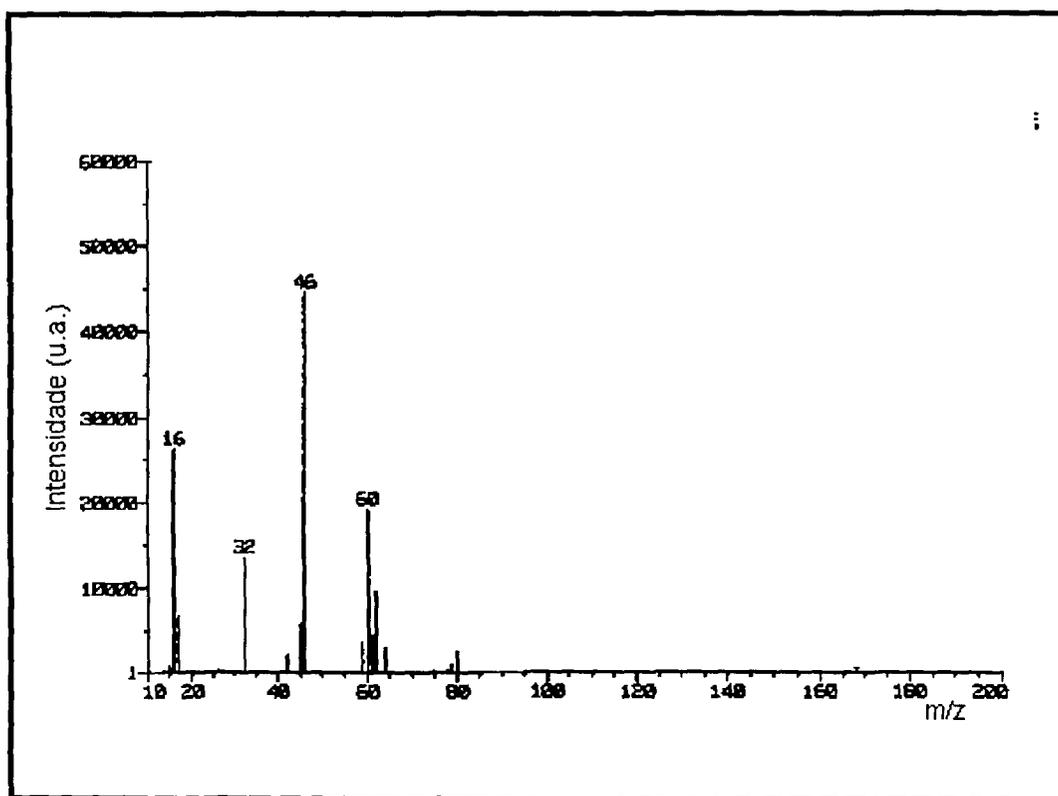


Figura IV.19: Espectro de massa dos produtos da combustão do metanol por meio da análise dos íons negativos por API/MS.

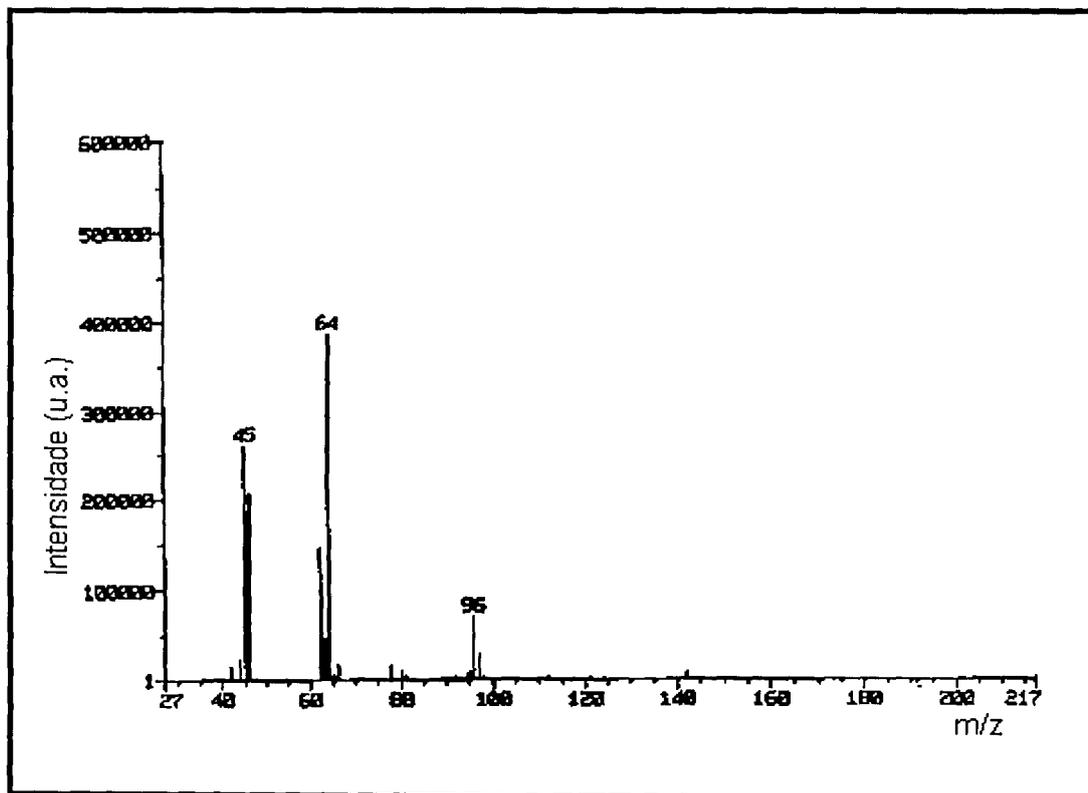


Figura IV.20: Espectro de massa dos produtos da combustão da mistura M-85 por meio da análise dos íons negativos por API/MS.

No caso do metanol as reações produzem poucos compostos com nitrogênio, pois praticamente não há presença de outros compostos em quantidade razoável.

Nas Tabelas IV.7, 8 e 9 são apresentados os compostos químicos formados durante a combustão da gasolina, metanol e mistura M-85, respectivamente, detectados pelo API/MS no modo íons negativos.

Entre os produtos tóxicos determinados por análise dos íons negativos na combustão da gasolina estão: Piridina (C_5H_5N), Pirimidina ($C_4H_4N_2$) e Uracil ($C_4H_4N_2O_2$). No caso da combustão do metanol e do M-85, somente a Pirimidina ($C_4H_4N_2$), é encontrada.

Mesmo que os agentes reagentes da ionização química estejam em maior número nos espectros das análises dos íons negativos do que nos espectros dos íons positivos, o número de compostos químicos detectados por íons negativos é menor que por íons positivos (ver Tabelas IV.1, 2 e 3). Isto é, devido à maioria dos compostos químicos gerados na combustão tanto do metanol como da gasolina terem maior tendência em adquirir um próton do que adquirir elétrons ou cargas negativas, tornando, desta forma, um espectro de íons positivos mais rico em íons do que o espectro de íons negativos.

O NO_2 é detectado na forma de íon negativo NO_2^- de $m/z=46$ e com uma molécula de água, isto é, $NO_2^- \cdot H_2O$ de $m/z=64$ (Ver Figuras IV.18, 19 e 20).

A análise em tempo real do óxido nitroso NO_2 é de interesse ambiental, pois este composto químico tem uma contribuição muito importante na formação do ozônio troposférico (Ver Figura I.2). Verificamos que este composto químico está presente tanto na combustão do metanol e da gasolina, tendo maior contribuição no primeiro, confirmando análises anteriores como discutido no item I.4 do capítulo I (Ver Figura I.1).

Tabela IV.7: Compostos químicos detectados pelo API/MS no modo íons negativos, na combustão da gasolina.

Molécula	Composto
NO₂	Óxido nitroso
CH₃NO	Metanamida
C₂H₆O₂	Peróxido de dimetila
C₄H₄N₂	Pirimidina
C₄H₄N₂O	Pirimidinona
C₄H₄N₂O₂	Uracil
C₅H₅N	Piridina

Tabela IV.8: Compostos químicos detectados pelo API/MS no modo íons negativos, na combustão do metanol.

Molécula	Composto
NO₂	Óxido nitroso
CH₃NO	Metanamida
C₂H₆O₂	Peroxido de dimetila
C₄H₄N₂	Pirimidina
CO₃	Trióxido de carbono

Tabela IV.9: Compostos químicos detectados pelo API/MS no modo íons negativos, na combustão da mistura M-85.

Molécula	Composto
NO₂	Óxido nitroso
CH₃NO	Metanamida
C₂H₆O₂	Peróxido de dimetila
C₄H₄N₂	Pirimidina
C₄H₄N₂O	Pirimidinona

IV.1.9 Avaliação da técnica da espectrometria de massa API/MS

A técnica mostrou-se adequada para análise das emissões veiculares pois:

- 1- Possibilitou a análise simultânea de hidrocarbonetos e álcoois em tempo real e com limite mínimo de detecção na ordem de ppbV a pptV. Desse modo, apresenta as características que atendem às necessidades para a utilização na monitoração dessas substâncias na atmosfera, com a vantagem de ser uma técnica recente com grande potencial de desenvolvimento.
- 2- Apresenta alta seletividade devido ao processo de ionização química que proporciona excelente resolução dos picos.
- 3- Dispensa o uso de sistema de vácuo sofisticado no processo de introdução de amostra e produção de íons.

As desvantagens são:

- 1- A ionização química limita a determinação das moléculas que somente possuam protoafinidade maior do que a do gás reagente.
- 2- Dificuldade na determinação de isômeros.

A contribuição original deste trabalho no API/MS para as análises dos gases de combustão veicular são:

- 1- Procedimento inédito para análise qualitativa destes gases.
- 2 Procedimento inédito para quantificar o metanol e formaldeído no tempo real.

IV.2 Resultados do FTIR

A coleta de dados é realizada utilizando o arranjo experimental descrito no item III.2.

Os parâmetros estudados foram: a combustão do metanol, gasolina e mistura metanol/gasolina. Outro parâmetro estudado foi a utilização das armadilhas químicas para o dióxido de carbono e vapor de água. O automóvel foi mantido durante amostragem com o motor aquecido, isto é, após 15 min da ignição e mantido a 1000 rpm. O catalizador utilizado no carro foi removido em alguns testes e os parâmetro ambientais foram monitorados durante a amostragem. As análises via FTIR foram qualitativas, sendo o objetivo detectar produtos de combustão do metanol não analisáveis via API/MS em tempo real.

IV.2.1 Análise dos gases de combustão com resolução de 4 cm^{-1}

Utilizando o arranjo experimental descrito no Item III.2.1, inicialmente, as análises dos gases de combustão do metanol e da gasolina foram realizadas com o objetivo de verificar a diferença entre os dois espectros sem a utilização dos armadilhadores químicos, isto é, ante a presença do dióxido de carbono e vapor de água. Estas análises foram realizadas com o espectrômetro da Bomem com resolução de 4 cm^{-1} . Na Figura IV.21 apresentamos os dois espectros. Nos dois espectros, entre 500 a 1000 cm^{-1} está presente a banda de emissão das moléculas de água e entre 620 a 720 cm^{-1} está presente a banda de emissão das moléculas de dióxido de carbono. No espectro da combustão do metanol, observa-se a presença do metanol em 1030 cm^{-1} . Esta análise qualitativa foi realizada comparando-se os espectros das amostras com os de padrões de gases puros.

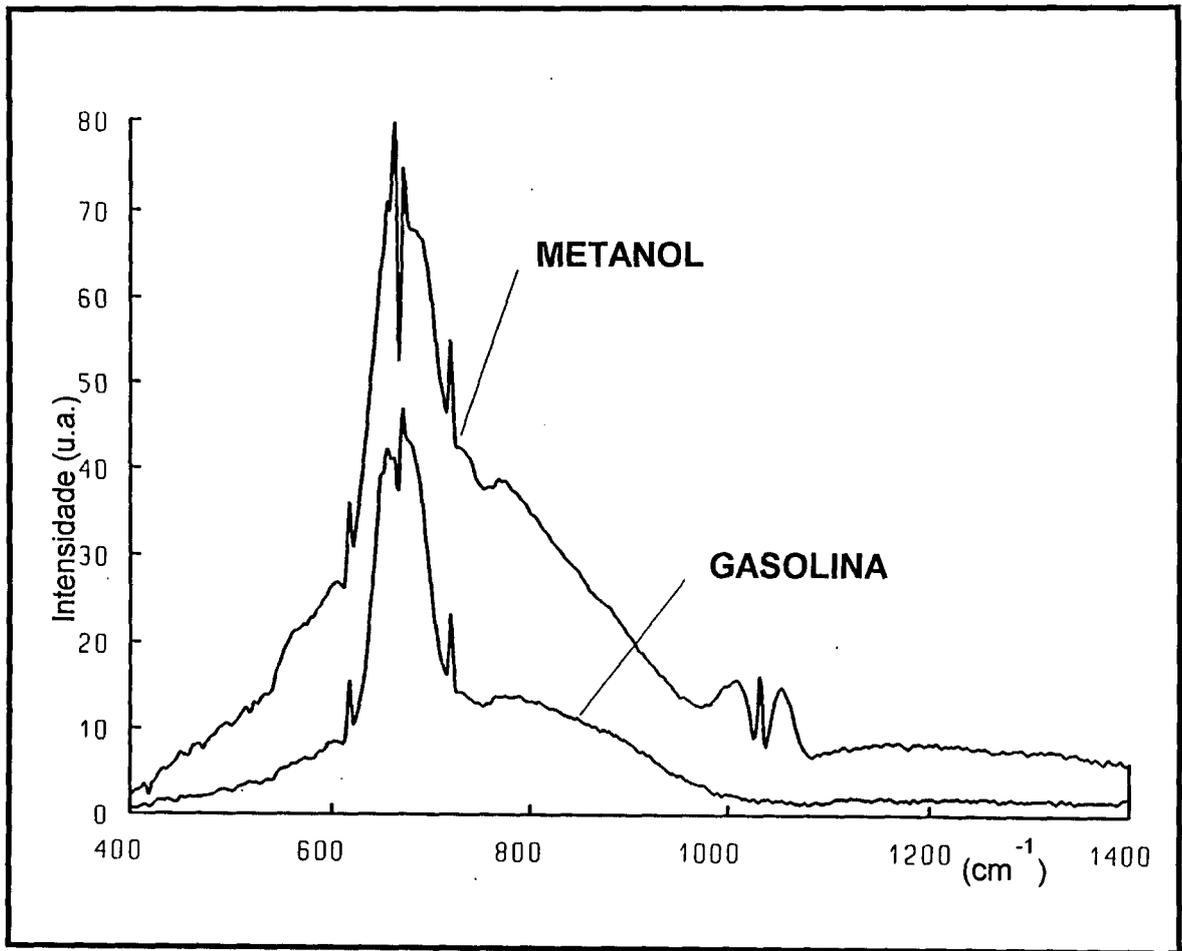


Figura IV.21: Espectros de emissão (FTIR) dos gases da combustão do metanol e gasolina

IV.2.1.1 Análise dos gases de combustão da gasolina com resolução de 4 cm^{-1}

O catalizador do Lumina foi removido para que se pudesse coletar os gases do escapamento do automóvel sem que tivessem sofrido nenhuma alteração devido às reações químicas decorrentes deste componente.

Utilizando-se o mesmo arranjo experimental que o teste anterior porém analisando somente a combustão da gasolina e experimentando o armadilhador de água, utilizando sílica gel, na linha de amostragem do gás do escapamento. O espectro de infravermelho, apresentado na Figura IV.22, é observado.

Entre 620 a 720 cm^{-1} está presente a banda de emissão das moléculas de dióxido de carbono, outras contribuições são observadas nos números de onda de 729 e 949 cm^{-1} , mas com uma definição não nítida, dificultando a sua determinação.

Realizando outro teste, similar ao anterior, mas utilizando-se um armadilhador de Ascarita para reter dióxido de carbono, o espectro obtido é apresentado na Figura IV.23. Neste espectro observamos a ausência das moléculas tanto da água (entre 500 a 1000 cm^{-1}) como do dióxido de carbono (entre 620 a 720 cm^{-1}), porém a presença espectral no número de onda 729 e 949 cm^{-1} , torna-se ainda mais nítida que na Figura IV.22. Para visualizar melhor este espectro, a escala de energia foi ampliada, entre 400 a 1100 cm^{-1} e está em destaque na Figura IV.23.

De acordo com os espectros padrões tabelados na literatura, os seguintes compostos mais prováveis presentes nestes números de onda são: o acetileno, C_2H_2 , que possui uma ramificação Q em $729,3\text{ cm}^{-1}$ e o etileno, C_2H_4 , que possui uma ramificação Q em $949,3\text{ cm}^{-1}$. Uma análise de etileno puro foi realizada com o objetivo de comparar com o espectro da amostra. Na Figura IV.24, apresentamos os espectros de emissão infravermelha do etileno puro e do escapamento do automóvel durante a combustão da gasolina. Embora tenham diferenças de intensidade, as coincidências entre o número de onda são evidentes.

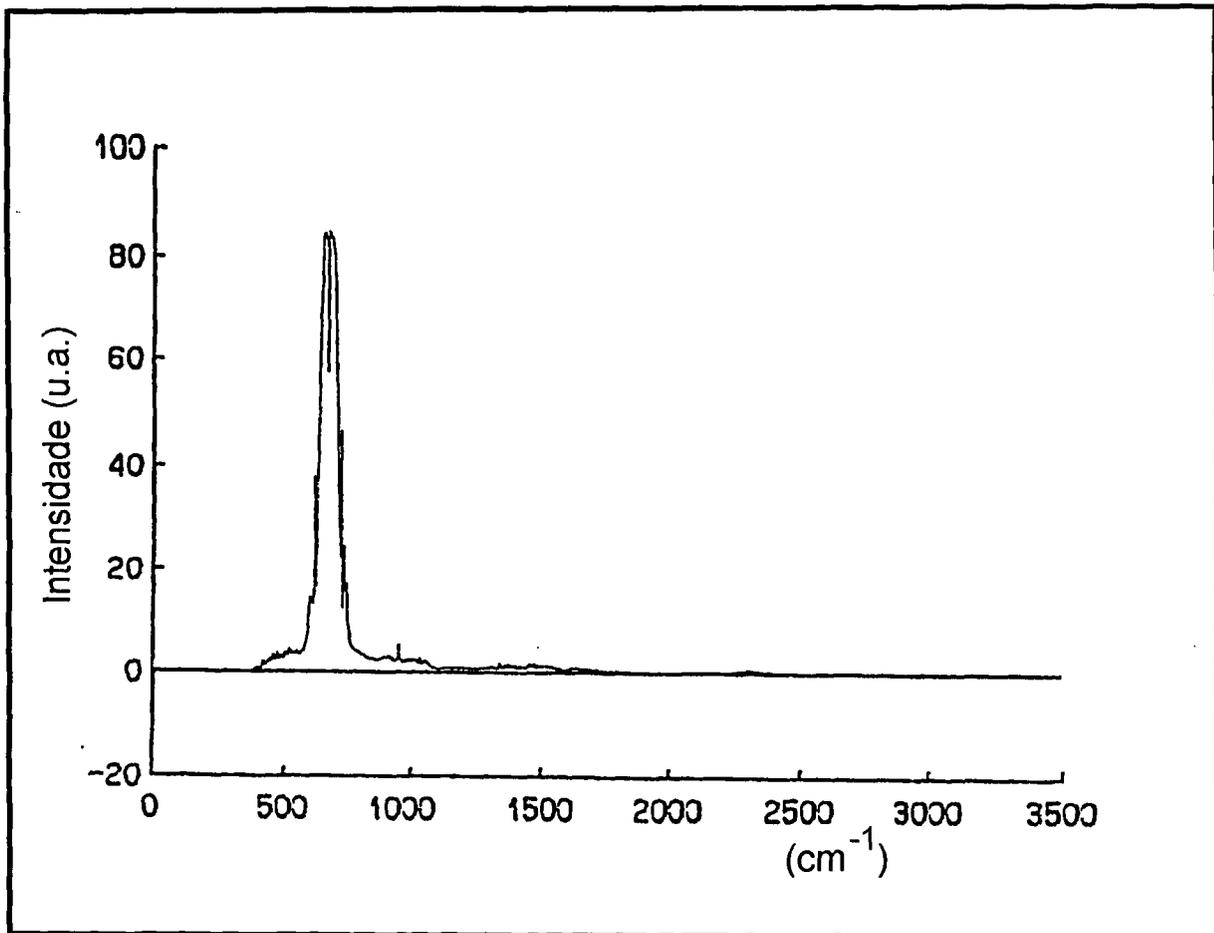


Figura IV.22: Espectro de emissão (FTIR) dos gases da combustão da gasolina sem a presença do vapor de água, eliminada por meio do armadilhador “Peneira Molecular”.

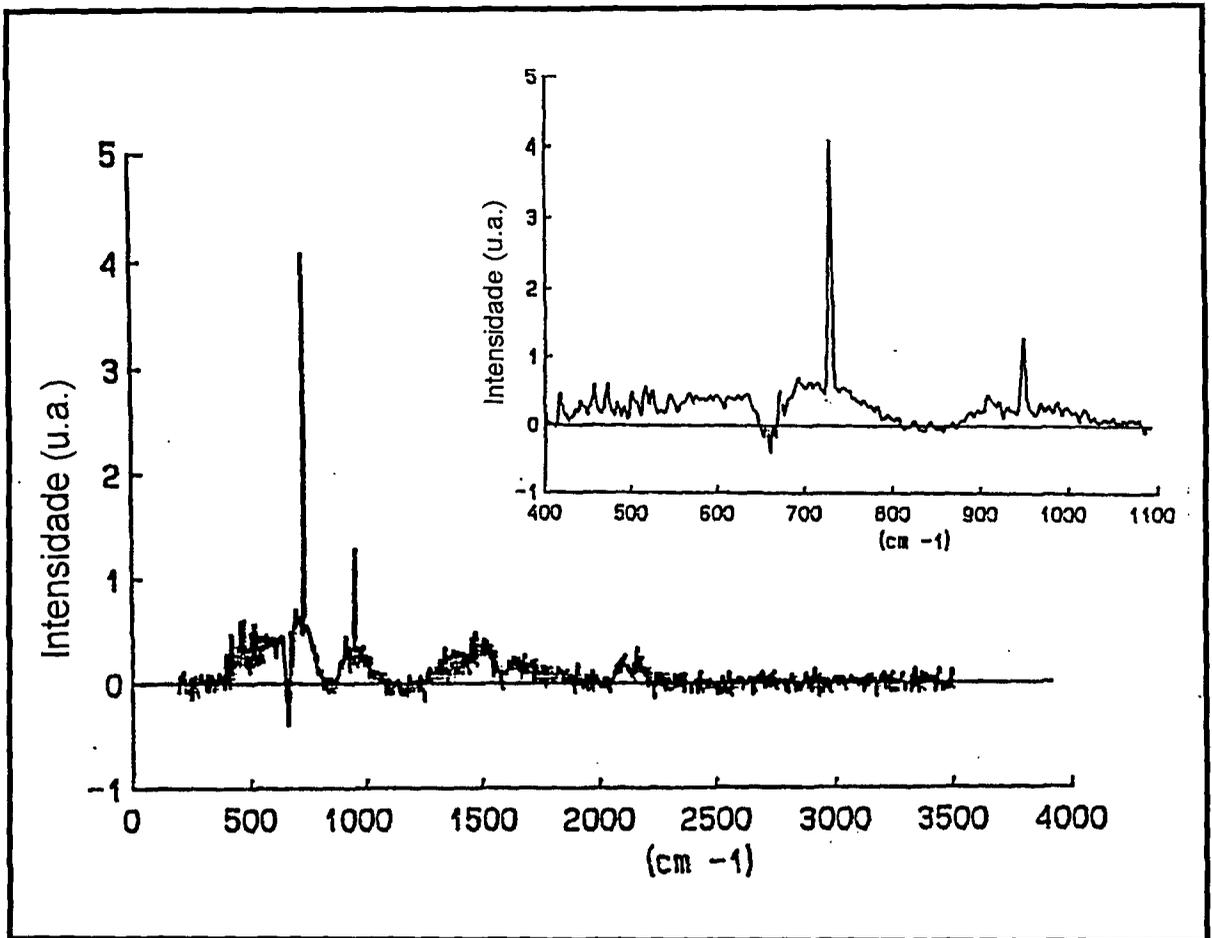


Figura IV.23: Espectro de emissão (FTIR) dos gases da combustão da gasolina sem a presença do vapor de água e do dióxido de carbono. Em destaque o mesmo espectro com escala de energia expandida.

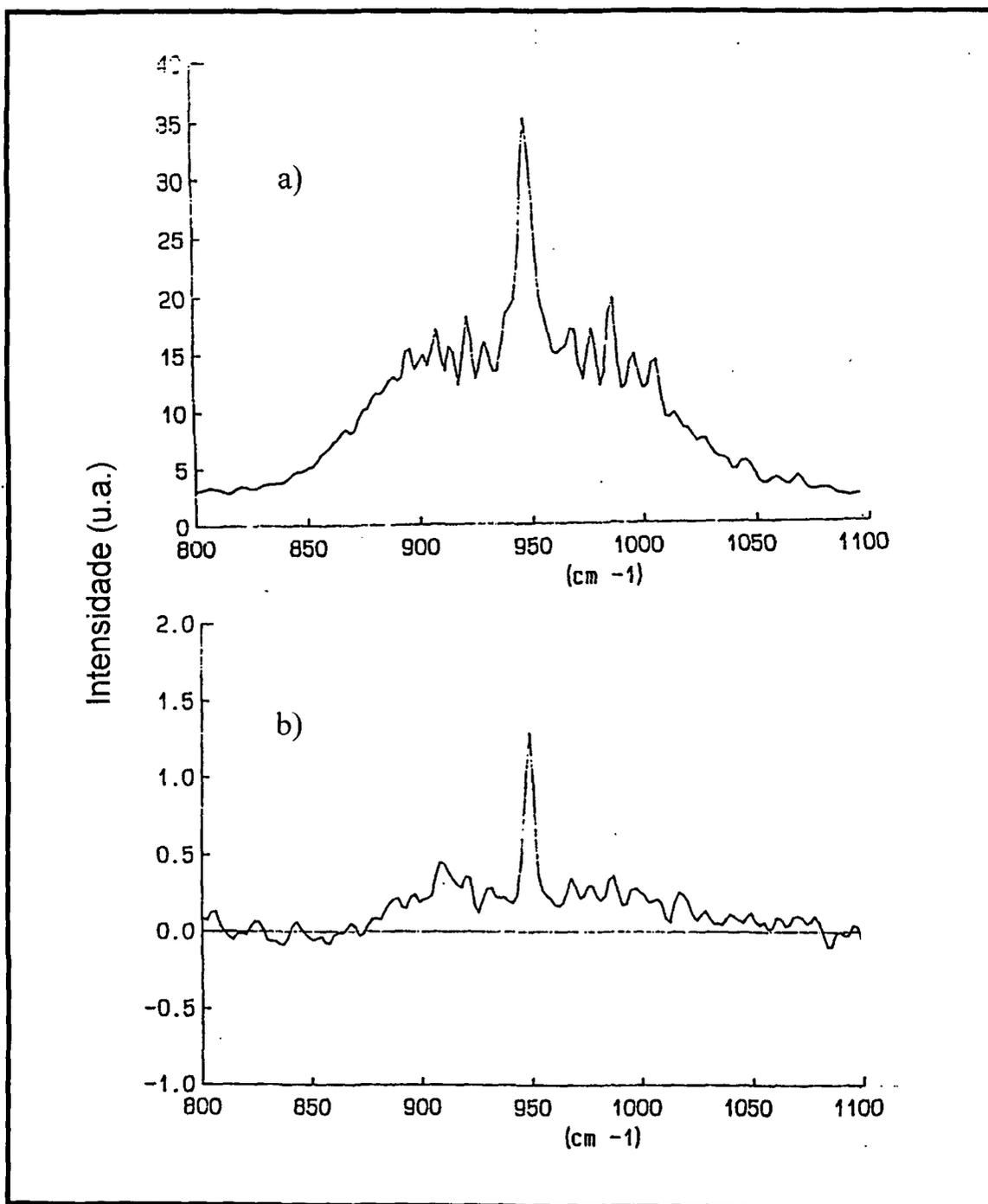


Figura IV.24: a) Espectro de emissão (FTIR) do gás etileno puro, entre 800 a 1100 cm^{-1} de número de onda. b) Espectro de emissão (FTIR) dos gases da combustão da gasolina sem a presença do vapor de água e do dióxido de carbono, entre 800 a 1100 cm^{-1} de número de onda.

As presenças do acetileno e do etileno eram esperados como produtos da combustão da gasolina, não sendo estes hidrocarbonetos leves detectados via API/MS.

IV.2.1.2 Análise dos gases de combustão do metanol com resolução de 4 cm^{-1} .

O espectro da combustão do metanol é apresentado na Figura IV.25. Nesta figura observa-se a presença de água, dióxido de carbono e de metanol. A próxima experiência foi utilizar um armadilhador de sílica gel para reter as moléculas de água. Este experimento está representada pelo espectro apresentado na Figura IV.26, não se observa a presença das moléculas de água nem as de metanol, somente a presença das moléculas de dióxido de carbono. Isto significa que as moléculas de metanol foram também armadilhadas pela sílica gel.

Substituindo a sílica gel por outro absorvedor de água, a peneira molecular 5A, conhecida como "molecular sieve", é obtido o espectro apresentado na Figura IV.27. Nesta figura o metanol está presente com uma ramificação Q em 1030 cm^{-1} além da presença do CO_2 no intervalo de energia entre 620 a 720 cm^{-1} . Nesta figura é observada, com pouca intensidade, a presença do etileno em 949 cm^{-1} , mas a banda do acetileno em 729 cm^{-1} fica sobreposta pela banda do CO_2 . É possível notar a presença do acetileno na ramificação R do CO_2 , alterando a simetria do espectro deste gás.

Este fenômeno é melhor observado quando comparamos a Figura IV.27 com a Figura IV.28 na qual apresenta o espectro da emissão de infravermelho do dióxido de carbono puro. A simetria da última ramificação R do espectro de CO_2 puro aparece mais destacada que a da mesma ramificação do espectro da combustão do metanol. A experiência ideal seria utilizar mais um armadilhador de CO_2 , de Ascarita, para reter estas moléculas e assim observar o acetileno e etileno com maior certeza. Esta experiência foi realizada mas, novamente, o metanol reagiu com a Ascarita gerando um espectro incompreensível.

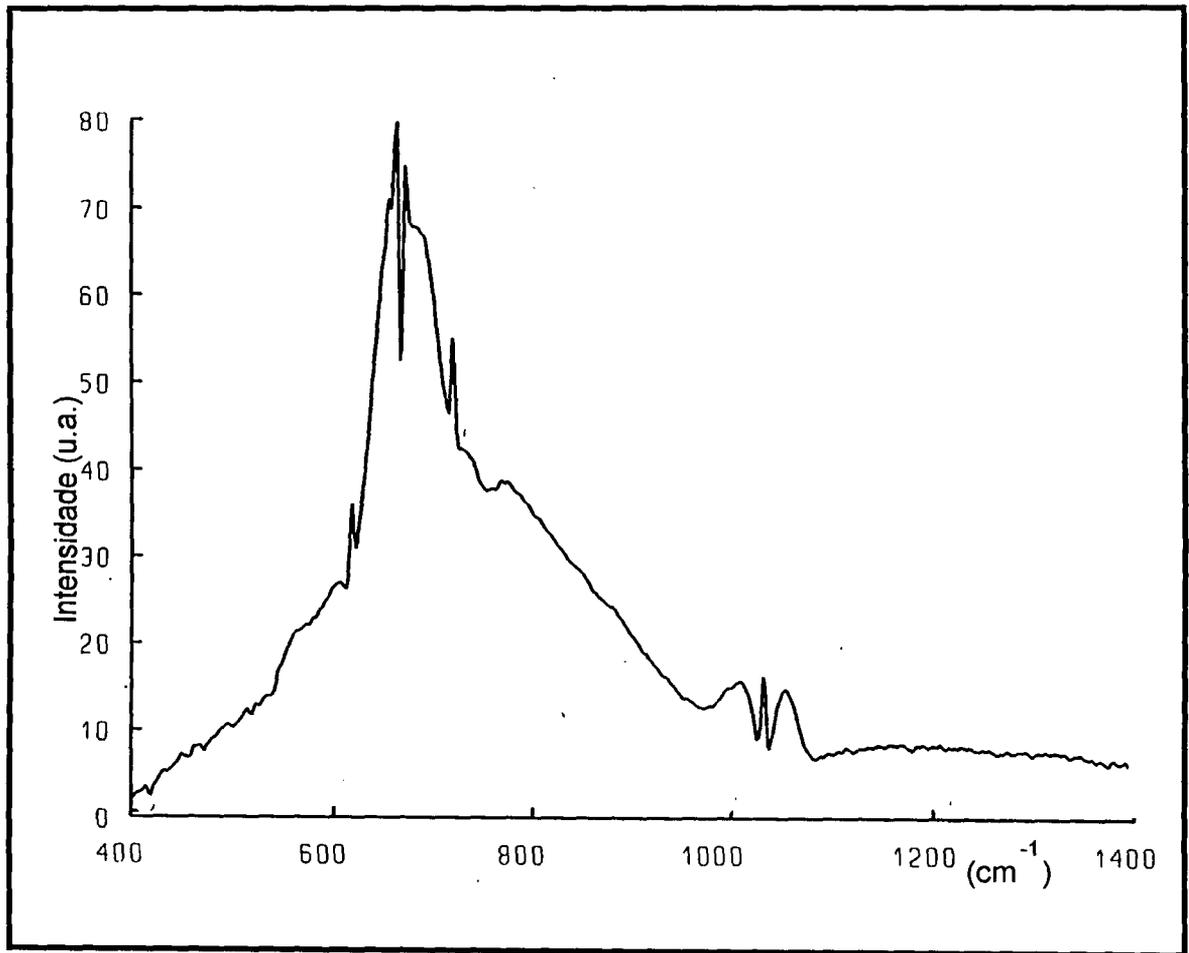


Figura IV.25: Espectros de emissão (FTIR) dos gases da combustão do metanol.

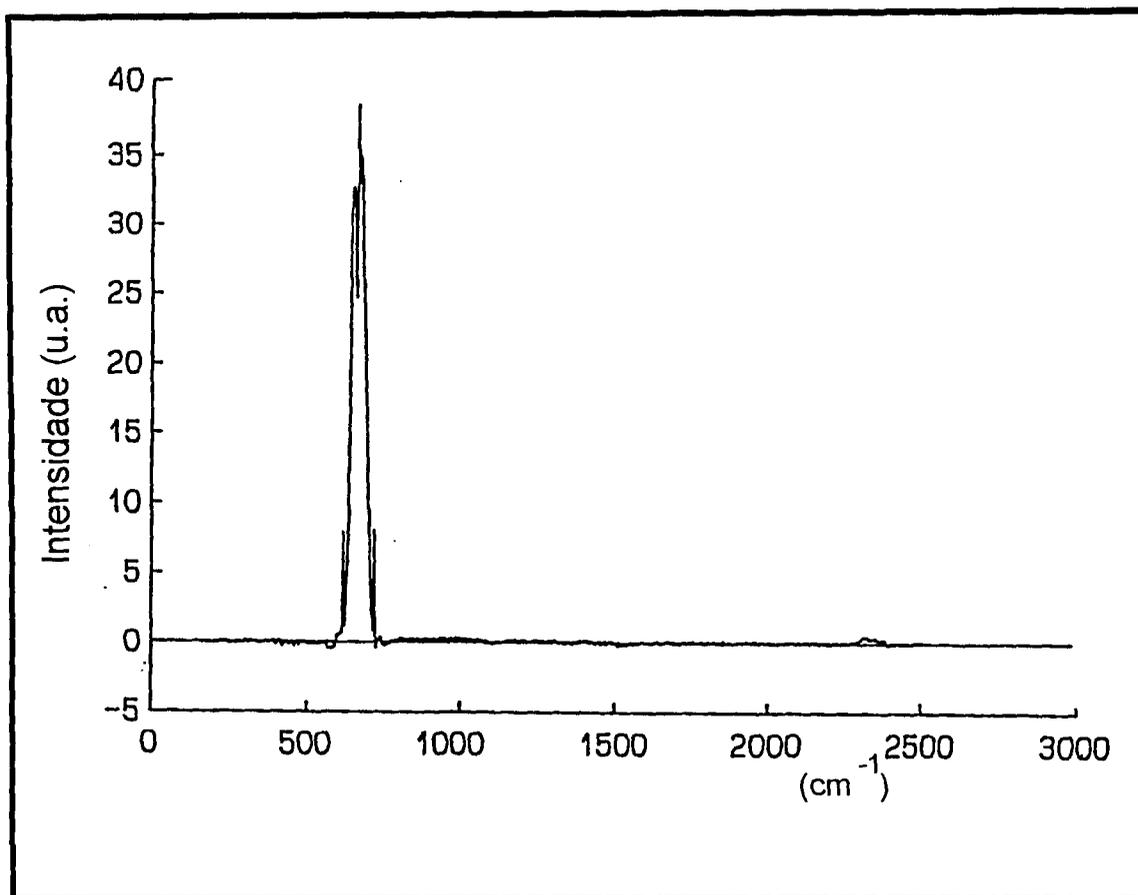


Figura IV.26: Espectro de emissão (FTIR) dos gases da combustão do metanol sem a presença do vapor de água, eliminada por meio do armadilhador “Silica Gel”.

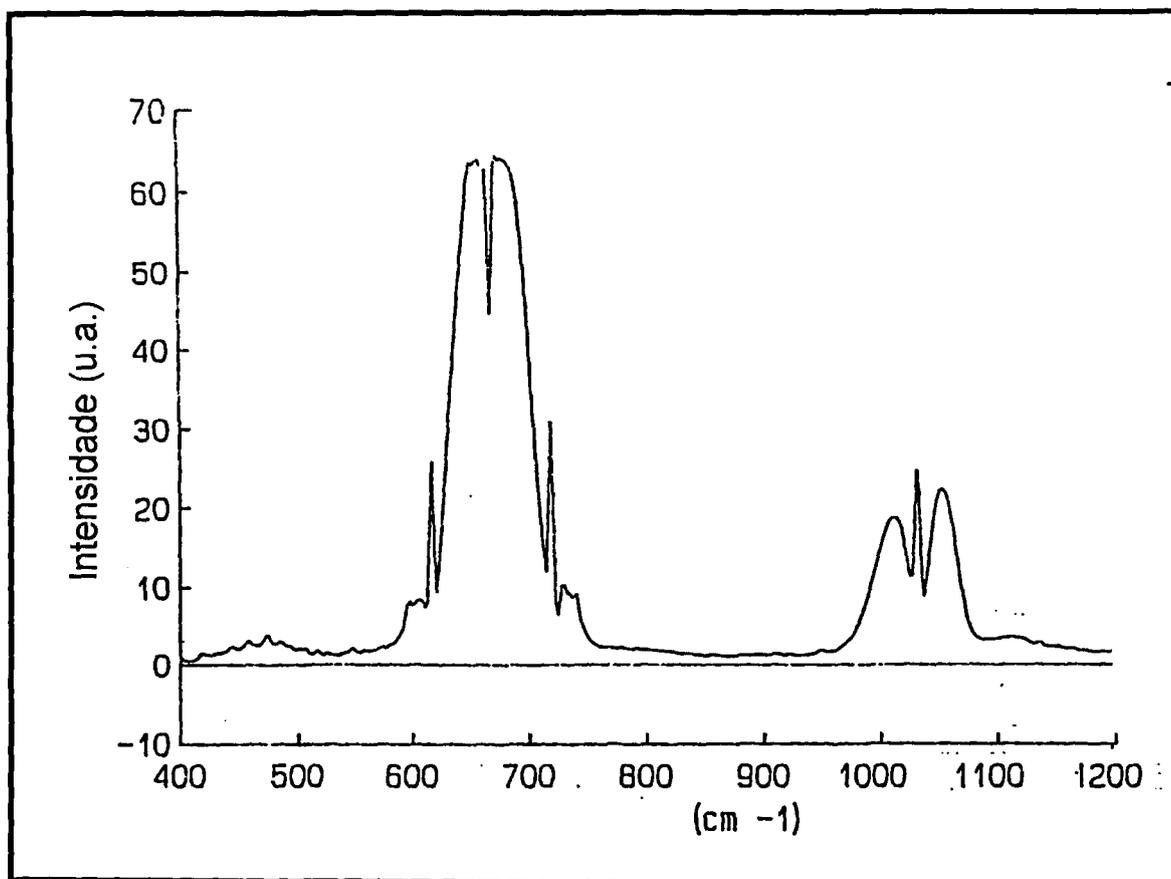


Figura IV.27: Espectro de emissão (FTIR) dos gases da combustão do metanol sem a presença do vapor de água, eliminada por meio do armadilhador “Peneira Molecular”.

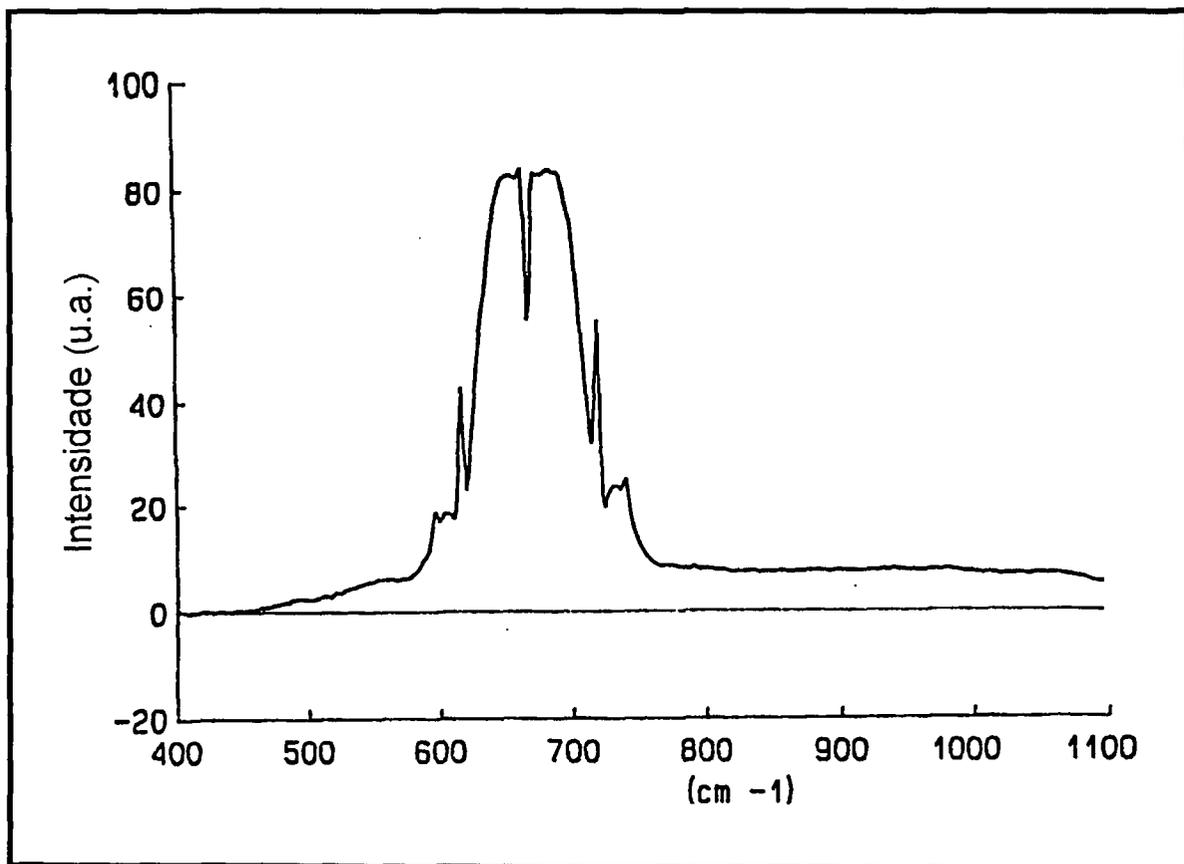


Figura IV.28: Espectro de emissão (FTIR) do gás dióxido de carbono puro, entre 400 e 1100 cm⁻¹ de número de onda.

As prováveis fontes de hidrocarbonetos leves detectados por meio desta técnica analítica e com este analisador de resolução de 4 cm^{-1} são: acetileno, etileno, e durante a combustão do metanol, provavelmente, devido ao óleo do motor do automóvel.

Outra experiência realizada foi testar a influência do conversor catalizador de gases do automóvel Lumina. A Figura IV.25 apresenta o espectro obtido durante a combustão do metanol sem a utilização do conversor catalizador. A Figura IV.29 apresenta o espectro dos gases da combustão do mesmo combustível mas com a utilização do conversor catalizador. A redução da concentração do metanol utilizando o catalisador foi calculada em 37%, demonstrando que a eficiência do catalisador com respeito à oxidação do metanol é muito baixa. Este valor difere dos 27% obtidos pela técnica da API/MS, quando realizado mesmo experimento. Esta discrepância é atribuída à imprecisão das análises via emissão de infravermelho. Esta imprecisão é atribuída à utilização das armadilhas químicas.

IV.2.1.3 Análise dos gases de combustão da mistura metanol/gasolina com resolução de 4 cm^{-1}

O espectro da emissão infravermelha dos produtos de combustão da mistura metanol/gasolina, M-60, isto é, 60% de metanol, é apresentado na Figura IV.30. Este espectro foi obtido após a retirada do catalisador de gases do automóvel Lumina. O vapor de água foi retirado por meio do armadilhador de "Peneira Molecular 5A". Os principais compostos detectados nesta figura são: o dióxido de carbono, o metanol, o etileno e, discretamente, o acetileno. Observamos que a emissão do etileno é mais pronunciada e a do metanol menos pronunciada em relação da emissão do CO_2 quando comparamos com o espectro da combustão do metanol, apresentada na Figura IV.25. Este resultado é esperado pois a mistura M-60 é composta de 40% de gasolina.

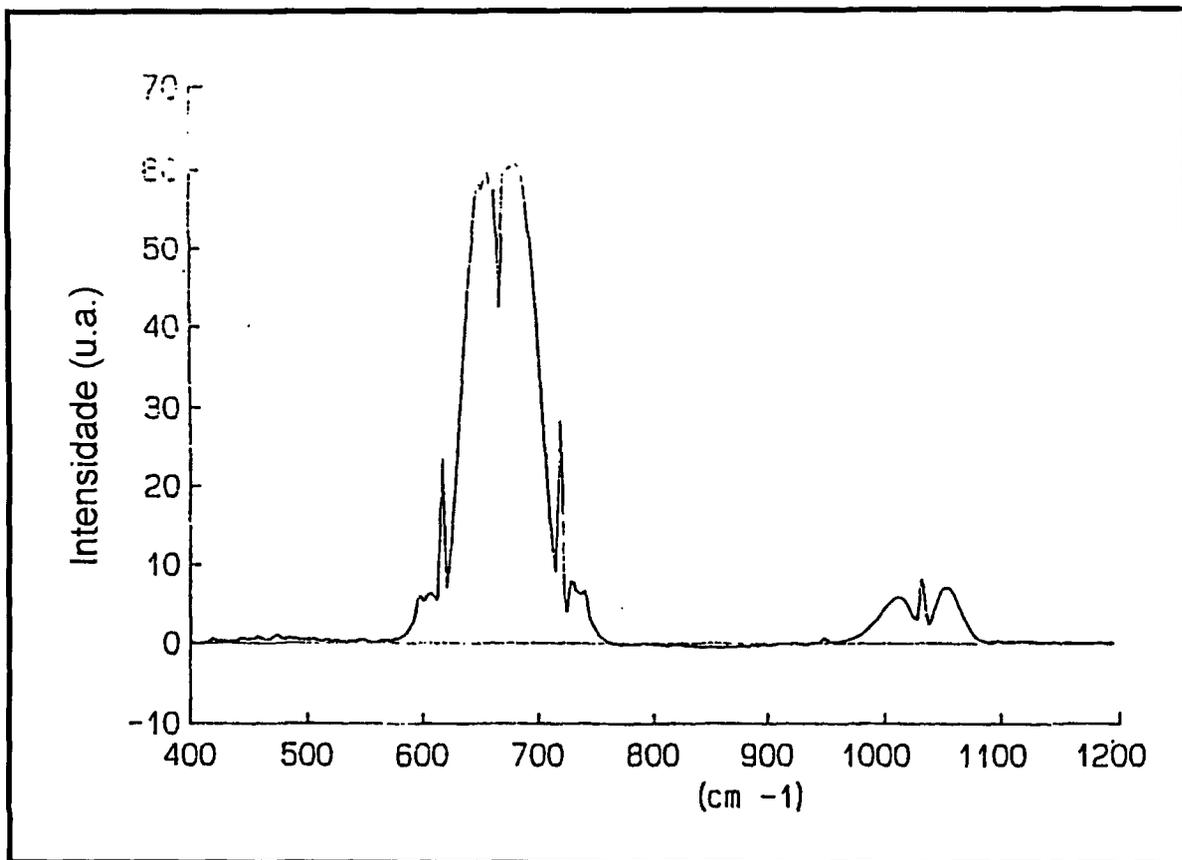


Figura IV.29: Espectro de emissão (FTIR) dos gases da combustão do metanol sem a presença do vapor de água.

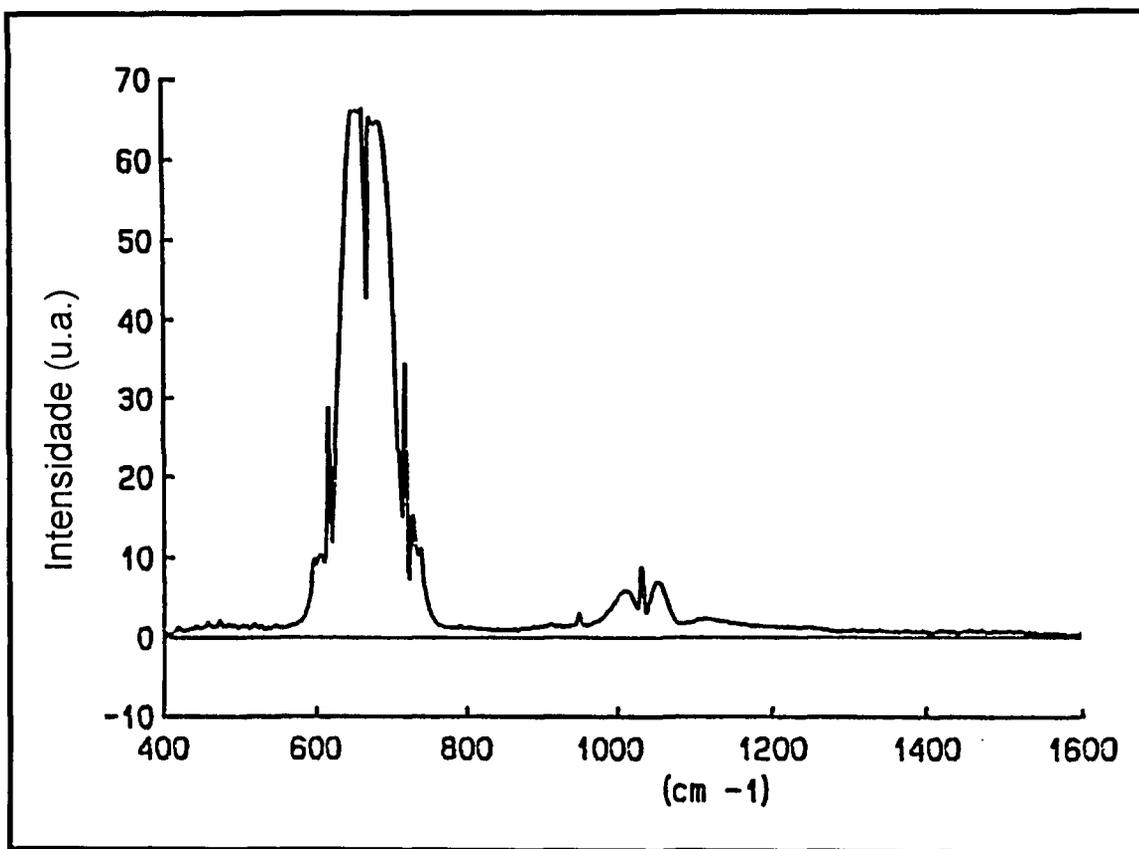


Figura IV.30: Espectro de emissão (FTIR) dos gases da combustão da mistura M-60, sem a presença do vapor de água.

IV.2.2 Análise dos gases de combustão com resolução de $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

Devido a resolução dos espectros das experiências anteriores não apresentarem maiores detalhes nos espectros gerados, outro espectrômetro de maior resolução ($0,1 \text{ cm}^{-1}$) foi utilizado. O espectrômetro FTIR, marca Nicolet.

IV.2.2.1 Análise dos gases de combustão da gasolina com resolução de $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

O sistema de amostragem utilizado nesta experiência foi similar à utilizada com o FTIR com resolução de 4 cm^{-1} , mais com algumas modificações. Uma das modificações foi a utilização do interferômetro de Michelson e detector de infravermelho com resolução de $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Outra modificação foi a utilização de armadilhadores de peneira molecular para reter vapor de água e de Ascarita para reter dióxido de carbono. Foi retirado o catalisador do automóvel Lumina para obter maior número e teor dos produtos de combustão.

As análises foram realizadas com este arranjo e com o automóvel utilizando gasolina sem chumbo. O espectro de emissão dos gases da combustão da gasolina na ausência do CO_2 e do vapor de água é apresentado na Figura IV.31. Nesta figura observamos uma nova contribuição que não foi observada no outro analisador FTIR com resolução inferior, isto é, a presença do metano, CH_4 , entre 1220 a 1360 cm^{-1} , com ramificação Q a $1306,1 \text{ cm}^{-1}$. As outras moléculas observadas são: o acetileno, C_2H_2 , entre 680 a 800 cm^{-1} , com uma ramificação Q em $729,3 \text{ cm}^{-1}$, e finalmente o etileno, C_2H_4 , entre 880 a 1040 cm^{-1} , com ramificação Q em $949,3 \text{ cm}^{-1}$. O metanol, CH_3OH , não foi observado.

A análise foi realizada com uma varredura da região compreendida entre 600 a 1400 cm^{-1} . Este processo foi assim realizado pois cada espectro, quando coletado de 400 a 3000 cm^{-1} , consumia 1 Mb de memória, ocupando rapidamente toda a capacidade do "Hard Drive" do computador de 500 Mb de memória. Os espectros coletados entre 600 a 1400 cm^{-1} reduziam consideravelmente este "consumo" de memória.

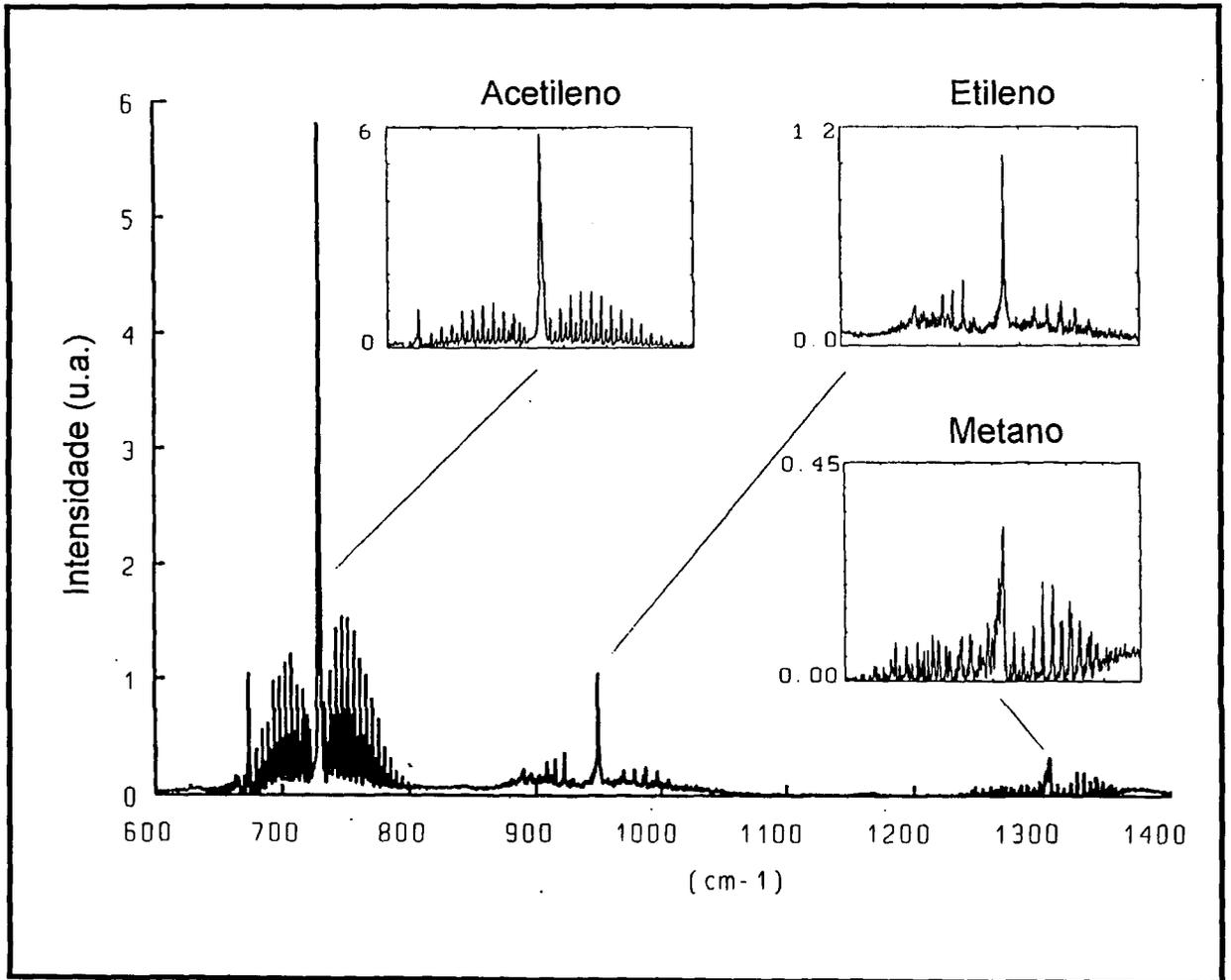


Figura IV.31: Espectro de emissão (FTIR) da combustão da gasolina sem a contribuição do vapor de água e dióxido de carbono.

Na Figura IV.31 estão em destaque os espectros isolados do acetileno, etileno e metano. Nestas figuras pode-se observar em detalhes as ramificações R e P do acetileno. Nestas ramificações pode-se observar as contribuições isotópicas do carbono e hidrogênio na molécula de C_2H_2 . Este efeito não é muito bem definido no espectro de etileno nem do metano, pois estes compostos não estão presentes na mesma concentração que o acetileno. Não podemos afirmar que o acetileno está presente com maior teor que o etileno e metano em função da radiação infravermelha ser mais sensível na região onde o corpo negro irradia com maior intensidade, isto é, entre 500 a 900 cm^{-1} . É devido a este fato que tanto o acetileno, o dióxido de carbono e, especialmente o vapor de água, serem mais sensíveis à detecção que os outros compostos que emitem radiação infravermelha abaixo ou acima do intervalo de 400 a 900 cm^{-1} . Este fenômeno é observado no espectro da Figura IV.21.

Os hidrocarbonetos leves, metano, acetileno e etileno que não foram detectados via API/MS demonstram que as análises das emissões veiculares devem ser realizadas com diferentes técnicas analíticas para a detecção de todos os produtos de combustão presentes nos gases liberados pelo escapamento do automóvel. Esta técnica de análise por meio da emissão da radiação infravermelha utilizando o analisador FTIR faz parte da solução analítica para os gases emitidos para o meio ambiente.

IV.2.2.2 Análise dos gases de combustão do metanol com resolução de $0,1\text{ cm}^{-1}$.

Os gases, produtos da combustão do metanol, foram coletados e analisados via FTIR com resolução de $0,1\text{ cm}^{-1}$, com o mesmo arranjo experimental que as análises anteriores, mas utilizando metanol puro como combustível no automóvel Lumina e utilizando somente o armadilhador, peneira molecular para reter o vapor de água,

Na Figura IV.32 apresentamos o espectro de emissão dos gases de combustão do metanol na ausência do vapor de água. Esta figura demonstra a contribuição do dióxido de carbono, CO_2 , na região de 600 a 760 cm^{-1} , os picos de etileno, C_2H_4 , em 949,3 cm^{-1} , de metanol, CH_3OH , na região de 960 a 1080 cm^{-1} , com ramificação Q em 1033,4 cm^{-1} e do metano, CH_4 , em 1306,1 cm^{-1} .

Os espectros do etileno, metanol e metano estão em destaque na Figura IV.32. Observamos que, tanto o etileno como o metano estão presentes em quantidades muito pequenas. Isto pode ser observado em função da variação do ruído espectral estar na mesma ordem de grandeza que a intensidade do pico. O metanol está bem definido com suas ramificações assimétricas P e R mas com uma definida ramificação Q em 1033,4 cm^{-1} . O acetileno não foi possível ser detectado pois está sobreposto pelo espectro de CO_2 .

Comparando os espectros da combustão do metanol e gasolina, Figuras IV.32 e IV.31, respectivamente, observa-se que os hidrocarbonetos leves, etileno, metano e, provavelmente, o acetileno, são liberados na atmosfera em menor quantidade durante a combustão do metanol em relação à combustão da gasolina. Isto representa uma grande vantagem para o metanol. Em contrapartida, um novo composto químico é liberado para meio ambiente, o metanol.

IV.2.2.3 Análise dos gases de combustão da mistura metanol/gasolina com resolução de 0,1 cm^{-1}

A coleta e análise dos gases provenientes do escapamento do automóvel Lumina, foi realizado com arranjo experimental similar à experiência anterior, mas utilizando-se como combustível, mistura de metanol/gasolina, o M-85, além de utilizar somente o armadilhador de vapor de água.

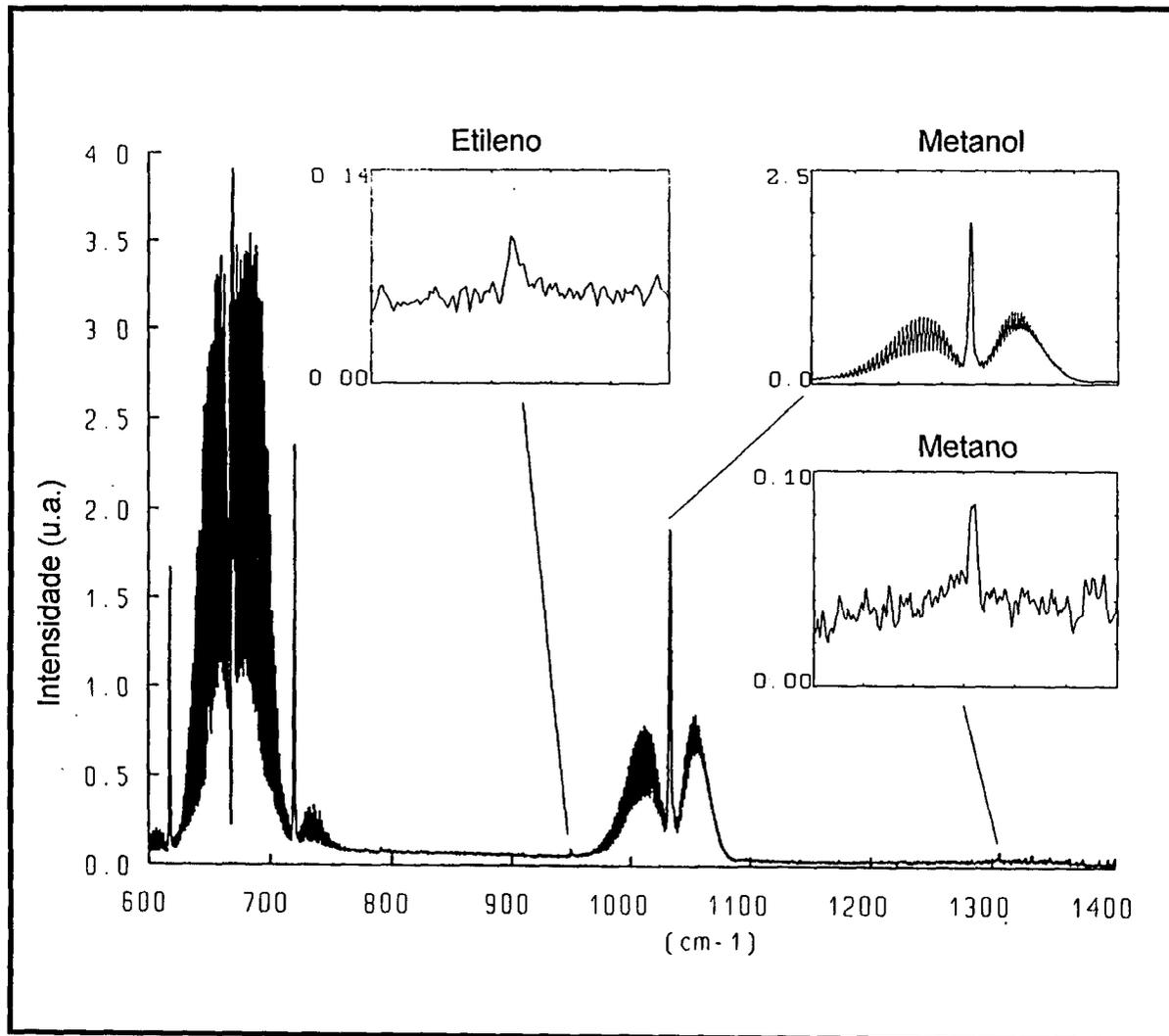


Figura IV.32: Espectro de emissão (FTIR) da combustão do metanol sem a contribuição do vapor de água.

Na Figura IV.33 apresentamos o espectro de emissão na ausência do vapor de água obtido da combustão da mistura metanol/gasolina (M-85). Similarmente ao experimento anterior, os mesmos compostos foram detectados, isto é, CO_2 , C_2H_4 , CH_3OH e CH_4 , mas os hidrocarbonetos apresentaram-se com concentração maior quando comparados com o espectro da combustão do metanol (Figura IV.32). O resultado já era esperado em virtude de haver 15% de gasolina no combustível. A presença do C_2H_2 novamente não é possível de ser observada em função da presença do CO_2 . O metanol está presente com alta concentração, similar à combustão do metanol, mas com intensidade inferior em relação ao CO_2 . Este fenômeno é devido à presença de 85%V de metanol nesta mistura.

Por meio das Figuras IV.31, 32 e 33, concluímos que os hidrocarbonetos C_2H_2 , C_2H_4 e CH_4 estão presentes em ambos combustíveis, metanol e gasolina, mas em diferentes concentrações. Estes compostos são observados com alta concentração nos gases de combustão da gasolina do que no metanol. Estes hidrocarbonetos leves não foram detectados pelas outras técnicas utilizadas neste trabalho, destacando-se, desta forma, a habilidade da técnica da emissão térmica via FTIR de detectar compostos leves.

Comparando os espectros obtidos com os analisadores FTIR com resolução de 4 cm^{-1} e $0,1\text{ cm}^{-1}$, isto é, figuras IV.21 e 31, observamos maiores vantagens analíticas no caso da resolução $0,1\text{ cm}^{-1}$. Por meio do FTIR com $0,1\text{ cm}^{-1}$ conseguimos detectar o metano, além de obter maior resolução espectral dos picos obtidos, ítem importante para uma análise quantitativa dos compostos observados. A quantificação destes compostos detectados não foi possível de ser realizada devido a ausência de padrões de alta pureza no laboratório.

Na Tabela IV.10 são apresentados os compostos químicos formados durante a combustão da gasolina, metanol e mistura M-85, detectados pela espectrometria de emissão térmica utilizando o espectrômetro de radiação infravermelha via Transformada de Fourier - FTIR. O metanol não é detectado na combustão da gasolina.

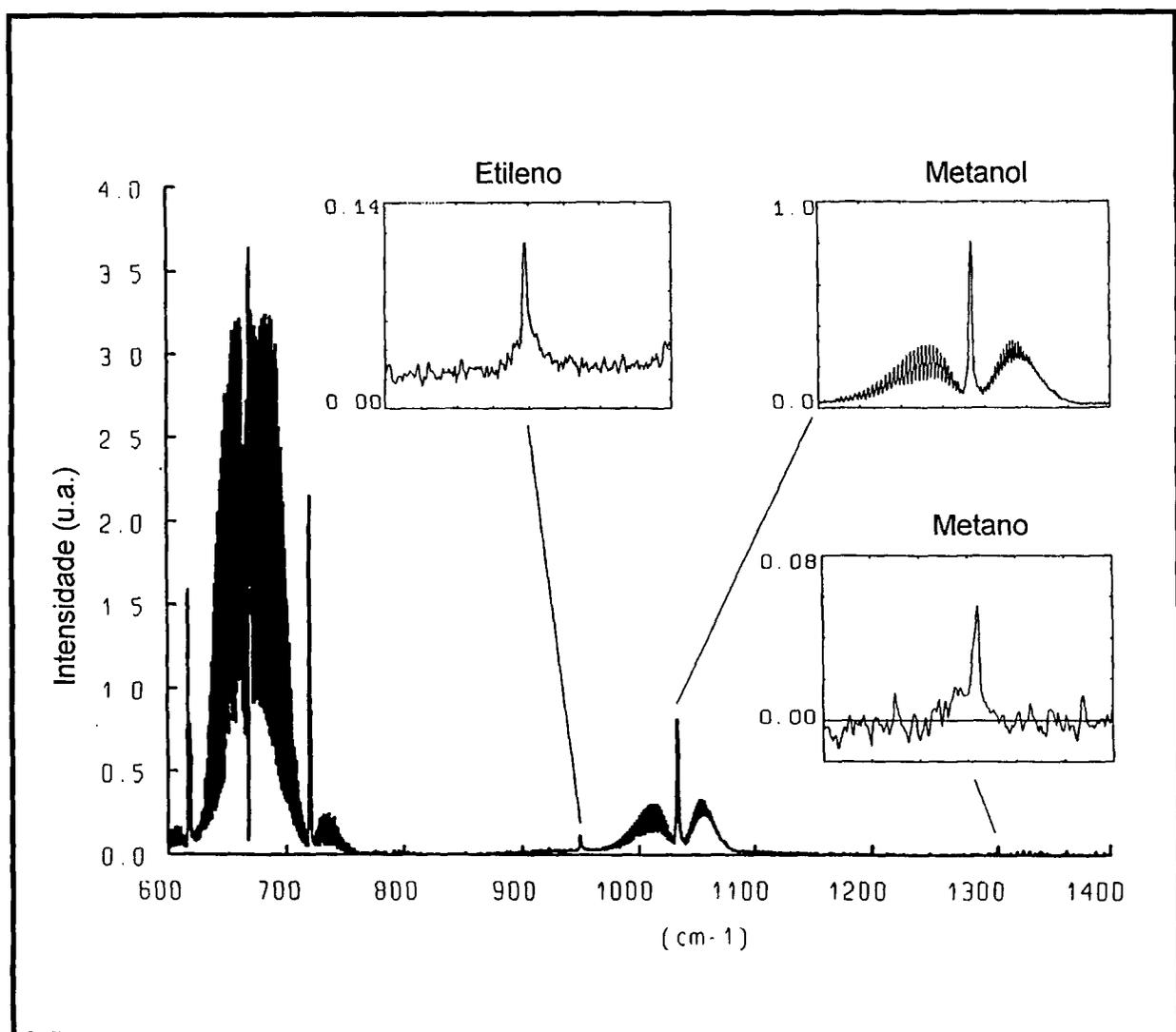


Figura IV.33: Espectro de emissão (FTIR) da combustão da mistura M-85, sem a contribuição do vapor de água.

Tabela IV.10: Compostos químicos detectados pelo FTIR na combustão da gasolina, metanol e mistura M-85. O metanol não é detectado na combustão da gasolina.

Molécula	Composto
H ₂ O	Água
CO ₂	Dióxido de carbono
C ₂ H ₂	Acetileno
C ₂ H ₄	Etileno
CH ₄ O	Metanol
CH ₄	Metano

IV.2.3 Avaliação da técnica da emissão da radiação infravermelha utilizando o espectrômetro FTIR

A análise de gases de combustão veicular utilizando a FTIR com essa configuração está sendo realizada pela primeira vez neste trabalho. Os resultados são muito bons, pois:

- 1- Possibilitou a análise do metanol e hidrocarbonetos leves (especialmente os C_1 e C_2) como o acetileno e o etileno em tempo real.
- 2- O equipamento é relativamente leve e simples para ser utilizado em campo.

As desvantagens do FTIR são:

- 1- Interferência espectral devido às moléculas de H_2O e CO_2 presentes em abundância nas emissões veiculares.
- 2- Dificuldades de se encontrar espectros padrões, devido a técnica ser de recente aplicação nessa área.
- 3- Dificuldades de retenção das moléculas de H_2O e CO_2 por meio de traps químicos sem reter os demais compostos.

IV.3 Resultados do GC/MS

Com todos os parâmetros otimizados, descritos no item III.3.1, prosseguiu-se na análises dos gases de combustão diretamente coletados do escapamento do automóvel Lumina. Foi realizada estratégia similar na coleta dos dados por meio do API/MS. Primeiramente, o automóvel Lumina foi abastecido com gasolina e realizado uma campanha de coleta de amostras e suas respectivas análises. Foram realizadas campanhas sucessivas de combustível metanol e mistura metanol/gasolina.

As análise foram realizadas utilizando-se dois tipos de analisadores CG/MS, um utilizando o detector de massa Filtro de Massa Quadrupolo - QMF e outro utilizando o detector de massa Ion Trap - ITD. As amostras coletadas foram analisadas simultaneamente nos dois analisadores.

IV.3.1 Análise dos gases da combustão da gasolina

Na Figura IV.34 é apresentado o cromatograma do gás da combustão da gasolina. A ordenada representa a abundância iônica gerada na fonte de íons do espectrômetro de massa e a abscissa representa o tempo de retenção de cada composto químico presente na amostra injetada. O tempo de retenção foi medido em minutos, assim, o cromatograma representa o número de íons presente na fonte de íons do espectrômetro de massa por unidade de tempo. A cada segundo, o espectrômetro de massa realiza uma varredura entre as massas 10 e 260 (u.m.a.) para determinar quais massas estão presentes num determinado instante do tempo de retenção. A partir desta varredura de massas, é determinado o composto presente nesse instante de tempo de retenção. A determinação é realizada por comparação espectral com uma biblioteca de 3500 espectros catalogados. Todo este processo é realizado com ajuda de um computador. Este cromatograma foi obtido com o analisador CG/MS-QMF. Na Tabela IV.11 é apresentada a lista dos compostos químicos detectados neste cromatograma.

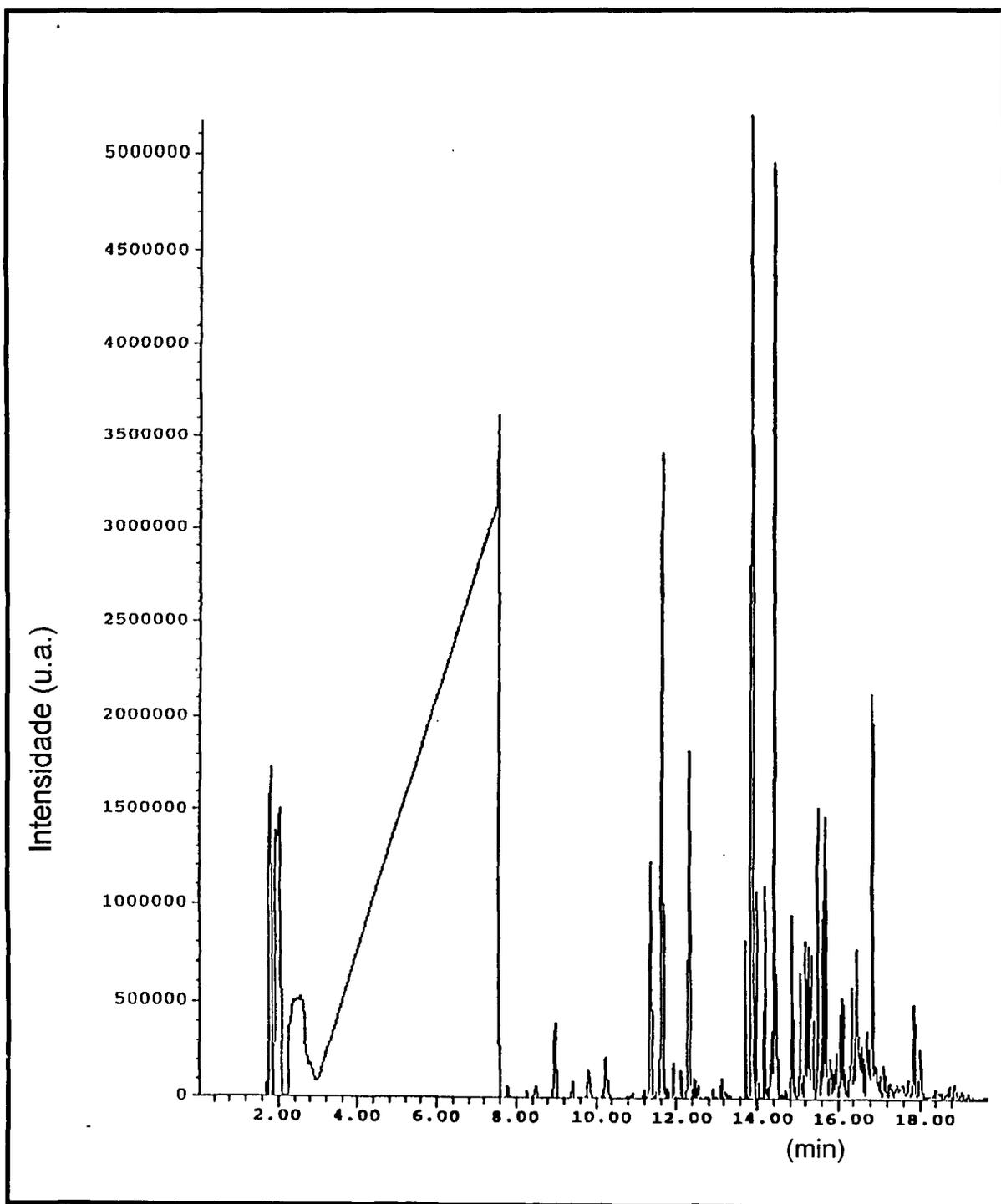


Figura IV.34: Cromatograma obtido por meio do analisador GC/MS.QMF do gás da combustão da gasolina.

Tabela IV.11: Compostos químicos detectados pelo GC/MS na combustão da gasolina.

Molécula	Composto
C_5H_{12}	n-Pentano
C_5H_5N	Piridina
C_6H_{14}	2,2-Dimetilbutano
C_6H_{14}	3-Metilpentano
C_8H_{10}	Etilbenzeno
C_8H_8	1,3,5,7 Ciclooctatetraeno
C_8H_{18}	n-Octano
C_9H_{20}	2,2,3-Trimetilhexano
C_9H_{12}	n-Propilbenzeno
C_9H_{12}	1,2,3-Trimetilbenzeno
$C_{10}H_8$	Azuleno
$C_{10}H_8$	Naftaleno
$C_{10}H_{14}$	1,2-Dimetil-3-etilbenzeno
$C_{11}H_{16}$	p-Etilcumeno
$C_{11}H_{10}$	1-Metilnaftaleno
$C_{12}H_{12}$	1,7-Dimetilnaftaleno
$C_{14}H_{14}$	Fenantreno
$C_{15}H_{16}$	1,2-Dimetil-4-benzilbenzeno

A detecção apresenta hidrocarbonetos de C_5 a C_{15} , isto é, hidrocarbonetos de alto número de carbonos. Hidrocarbonetos de baixo número de carbonos, isto é, C_1 a C_5 , estão completamente mascarados pela eluição do solvente isoctano. Este fenômeno pode ser observado na Figura IV.34, no intervalo da abscissa entre 0 e 8,00 minutos, que refere-se ao tempo de retenção, o detector QMF é desligado para não saturar a intensidade do cromatograma, é nesse intervalo de tempo que o solvente é detectado juntamente com os hidrocarbonetos leves, isto é, C_1 a C_5 . Para detectar estes hidrocarbonetos leves, deve-se utilizar outro solvente ou adotar a técnica da desorção térmica. Estas opções não foram possíveis de serem adotadas no laboratório onde foi realizado este trabalho.

Os compostos dos gases da combustão da gasolina detectados pelo GC/MS, são, na sua totalidade, hidrocarbonetos (Ver tabela IV.11). O resultado era esperado já que a gasolina é composta de hidrocarbonetos em sua maior parte.

Comparando as análises qualitativas via GC/MS e API/MS, Tabelas IV.11 e IV.2, respectivamente, observamos os seguintes compostos químicos detectados por ambos os analisadores: n-pentano, (C_5H_{12}); ciclooctatetraeno, (C_8H_8); etilbenzeno, (C_8H_{10}); n-propilbenzeno, (C_9H_{12}); p-etilcumeno ($C_{11}H_{16}$) e dimetil-etilbenzeno, ($C_{10}H_{14}$). Observamos também que o número de compostos químicos detectados e identificados pelo GC/MS é maior que o número detectado pelo API/MS. As razões deste fato podem ser as seguintes:

- 1) O GC/MS não discrimina os compostos de acordo com a sua afinidade química como o API/MS faz. O API/MS discrimina a massa dos produtos de combustão de acordo com o grau de protoafinidade em comparação à protoafinidade do gás reagente, ou seja, do doador de íons que neste caso é o vapor água.
- 2) A análise via GC/MS do armadilhador químico é capaz de diferenciar isômeros devido a capacidade da cromatografia em discriminar estes compostos de acordo com o tempo de retenção. No entanto, o API/MS fundamenta-se na discriminação de cada composto de acordo com a sua razão m/z , sendo os isômeros compostos de massas iguais, a sobreposição espectral é inevitável.

3) Finalmente, o armadilhador químico acumula compostos presentes no gás de combustão em concentrações baixas, devido aos compostos, produtos da combustão, serem retidos pelo armadilhador químico, aumentando, desta forma, a sua concentração.

IV.3.2 Análise dos gases da combustão do metanol

As análises dos gases produtos da combustão do metanol foram realizadas seguindo a mesma metodologia anterior. Na Figura IV.35 apresentamos o cromatograma dos gases da combustão do metanol. Este cromatograma foi obtido por meio do analisador GC/MS.ITD. Na Tabela IV.12 estão listadas os compostos químicos presentes no cromatograma detectados pelo Espectrômetro de Massa.

Além da presença dos hidrocarbonetos analisados nos gases de combustão do metanol, é observada a presença de compostos oxigenados como álcoois e aldeídos. Da mesma forma que nas análises da gasolina, somente hidrocarbonetos de massa elevadas foram analisadas, ou seja, compostos maiores que C_6 . Os compostos oxigenados detectados foram: 2-metil-1-butanol, p-tolualdeído, álcool benzílico, 3,5-xilenol, aldeído cumínico e vinilbenzaldeído. Compostos oxigenados de massa leves, tais como metanol, formaldeídos e acetaldeídos, não foram detectados, porque o solvente do armadilhador químico mascara estes compostos de massas leves, além da coluna cromatográfica não ser apropriada para estes tipos de compostos químicos.

Os seguintes compostos químicos, álcool benzílico, ($C_6H_5CH_2OH$); etil benzeno ($C_6H_5C_2H_5$); e aldeído cúmico, ($C_{10}H_{12}O$); foram identificados pelos analisadores API/MS e GC/MS nos gases de combustão do metanol, conforme as tabelas IV.4 e IV.12.

Comparando as análises dos gases de combustão do metanol e da gasolina, tanto pelo API/MS (Ver tabelas IV.2 e IV.4) quanto pelo GC/MS (Ver tabelas IV.11 e IV.12), observamos que há vários hidrocarbonetos comuns nos dois combustíveis.

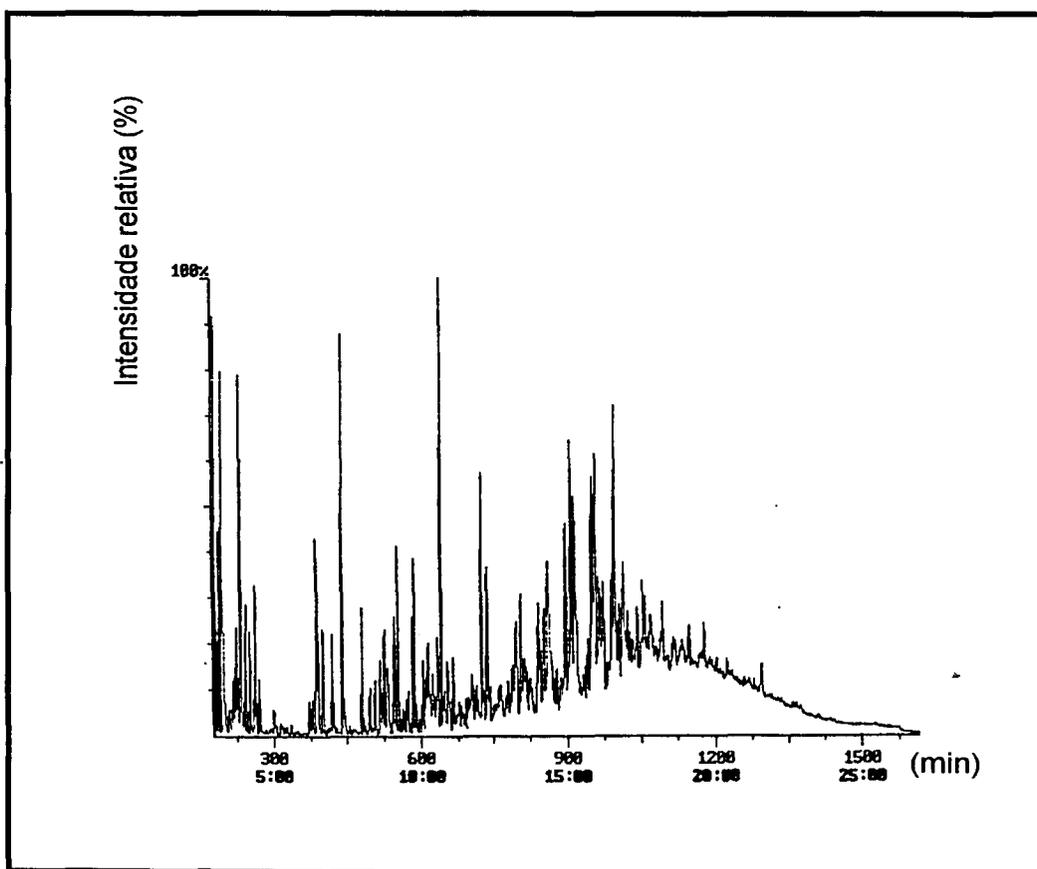


Figura IV.35: Cromatograma obtido por meio do analisador GC/MS.ITD dos gases da combustão do metanol.

Tabela IV.12: Compostos químicos detectados pelo GC/MS na combustão do metanol.

Molécula	Composto
C_6H_{14}	Dimetilbutano
C_6H_{12}	4-Metil-1-pentano
C_6H_{14}	2,2-Dimetilbutano
$C_5H_{12}O$	2-Metil-1-butanol
C_8H_{10}	Etilbenzeno
C_9H_{12}	1-Metil-2-etilbenzeno
C_9H_{12}	1,2,3-Trimetilbenzeno
C_8H_8O	p-Tolualdeído
C_7H_8O	Álcool benzílico
$C_{10}H_{14}$	1,2-Dimetil-3-etilbenzeno
$C_8H_{10}O$	3,5-Xilenol
$C_{10}H_{12}O$	Aldeído cúmico
$C_{10}H_8$	Azuleno
C_9H_8O	Vinilbenzaldeído
$C_{11}H_{10}$	1-Metilnaftaleno
$C_{12}H_{12}$	1,7-Dimetilnaftaleno
$C_{16}H_{10}$	Fluoranteno

IV.3.3 Análise dos gases da combustão da mistura metanol/gasolina

Na Figura IV.36 é apresentado o cromatograma dos gases da combustão da mistura metanol/gasolina M-85. Este cromatograma foi obtido com o analisador CG/MS-ITD. Na Tabela IV.13 é apresentada a lista dos compostos químicos identificados pelo GC/MS dos gases de combustão da mistura metanol/gasolina coletados pelo armadilhador químico. Da mesma forma que nas análises anteriores, somente compostos de massas elevadas, de C_6 a C_{14} , foram identificados juntamente com aldeídos e álcoois.

IV.3.4 Comparação analítica entre o GC/MS-ITD e o GC/MS-QMF.

Todas estas análises foram realizadas utilizando dois GC/MS diferentes. Um com o espectrômetro Filtro de Massa Quadrupolar e outro com o Ion Trap. Comparando os cromatogramas dos analisadores, é observado maior intensidade iônica no cromatograma gerado pelo Ion Trap. Isto porque no Ion Trap os íons são armadilhados numa geometria tridimensional e no Filtro de Massa Quadrupolar numa geometria bidimensional, proporcionando maior capacidade de integração dos íons no Ion Trap. Este efeito é observado na Figura IV.37, onde é apresentado o cromatograma de uma mesma amostra, com as mesmas condições analíticas, isto é, tempo de retenção, temperatura e velocidade de aquecimento, mais com diferentes analisadores, um com o GC/MS-ITD e outro com GC/MS-QMF.

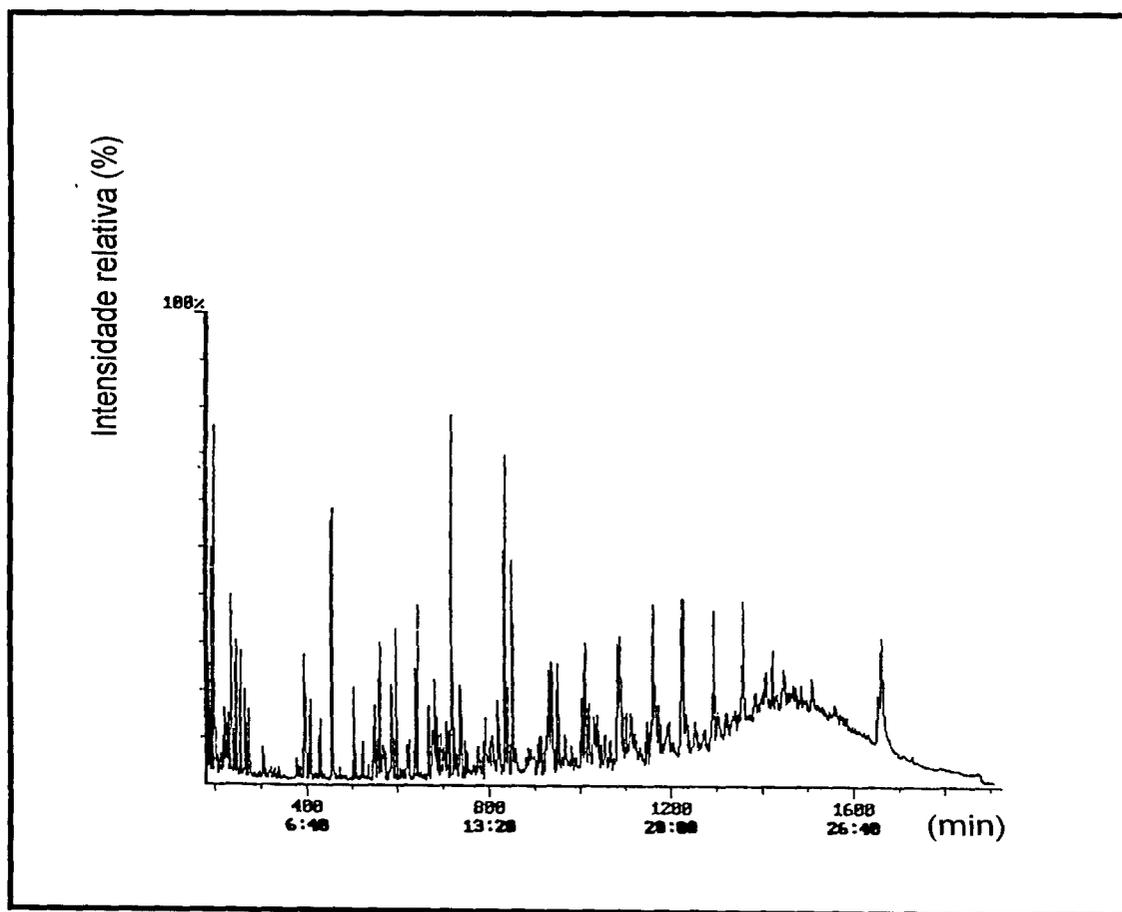


Figura IV.36: Cromatograma obtido por meio do analisador GC/MS.ITD dos gases da combustão da mistura M-85.

Tabela IV.13: Compostos químicos detectados pelo GC/MS na combustão do M-85.

Molécula	Composto
C₆H₁₄	Dimetilbutano
C₈H₁₀	Etil-benzeno
C₈H₁₀	1,2-Dimetil-benzeno
C₉H₁₂	Propil-benzeno
C₇H₆O	Benzaldeído
C₉H₁₂	1-Etil-3-metil-benzeno
C₉H₁₂	1,2,3-Trimetil-benzeno
C₉H₁₂	1,3,5-Trimetil-benzeno
C₉H₈	1-Propinil-benzeno
C₁₀H₁₄	1-Metil-3-propil-benzeno
C₁₀H₁₄	1,2-Dietil-benzeno
C₈H₈O	4-Metil-benzaldeído
C₇H₈O	4-Metil-fenol
C₉H₁₀O	1-(3-Metilfenil)-etanona
C₁₀H₁₄	1,2,3,4-Tetrametil-benzeno
C₁₀H₁₄	1,2,4,5-Tetrametil-benzeno
C₁₀H₈	Naftaleno
C₁₁H₁₀	1-Metil-naftaleno
C₁₂H₁₂	1,4-Dimetil-naftaleno
C₁₃H₁₂	Difenilmetano
C₁₄H₁₀	Fenantreno

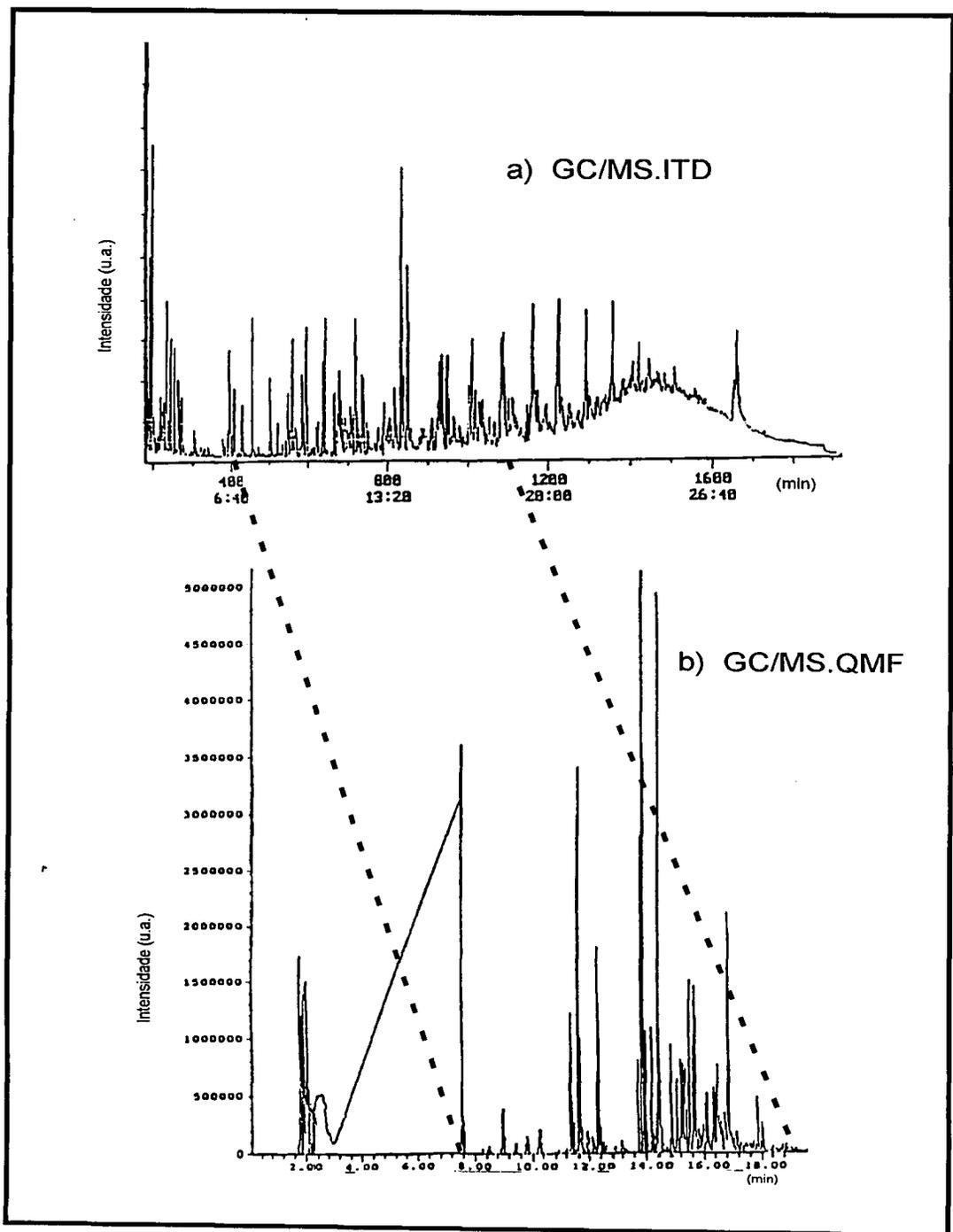


Figura IV.37: Cromatograma da análise dos gases da combustão da gasolina obtido por meio do; a) GC/MS.ITD e b) GC/MS.QMF.

IV.3.5 Análise de isômeros por ionização química com GC/MS.

No item III.1 foi abordado o tema da ionização química e suas vantagens. Na Figura III.1 foi apresentada a análise do 4-metilbenzaldeído por dois tipos de ionização: impacto de elétrons e ionização química, utilizando-se o GC/MS e tendo como agente ionizante o metano, CH₄ (Ver formulas III.27 a 31).

Durante a análise dos espectros de massa provenientes dos cromatogramas do GC/MS, deparamos com o problema da identificação dos isômeros: 1,2,3-trimetilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno e 1-etil-3-metilbenzeno. A determinação destes três isômeros são importantes por eles serem tóxicos.

Na Figura IV.38 A apresentamos o cromatograma do GC/MS dos gases de combustão da mistura M-85, analisados pelo MS no modo ionização por impacto de elétrons. Na Figura IV.38 B apresentamos uma selecionada região deste cromatograma, em escala expandida. Nesta figura, tentamos identificar três picos do cromatograma, estes são: 1.- com tempo de retenção 410 s. 2.- com tempo de retenção 430 s. 3.- com tempo de retenção 450 s. O cursor, localizado nesta figura sobre o pico 1 (TR 410 s) indica o espectro de massa referente a este determinado TR, indicado neste caso na Figura IV.38C. Neste espectro de massa observamos as intensidades iônicas com razão massa/carga 105 e 120.

Novamente na Figura IV.38D apresentamos o mesmo cromatograma que o anterior mas com o cursor identificando o pico 2, cujo espectro de massa esta apresentado na Figura IV.38E. Neste espectro de massa observamos as intensidades iônicas com razão massa/carga 105 e 120.

Novamente na Figura IV.38F apresentamos o mesmo cromatograma mas com o cursor identificando o pico 3, cujo espectro de massa está apresentado na Figura IV.38G. Neste espectro de massa observamos as intensidades iônicas com razão massa/carga 105 e 120.

Quando realizamos a pesquisa de identificação dos três espectros de massa Figuras IV.38C,E,G por meio da biblioteca de espectros de massa do GC/MS, a resposta é de identificação de três possíveis isômeros, estes são:

1,2,3-trimetilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno e 1-etil-3-metilbenzeno. Sendo impossível de ser discriminados devido que os isômeros possuem espectros similares (Ver Figuras IV.38C,E,G) no modo impacto de elétrons.

Tentamos identificar estes isômeros por meio da ionização química utilizando-se como agente ionizante o gás metano CH_4 . Na Figura IV.39A apresentamos o cromatograma obtido por meio da ionização química. Procedemos da mesma forma para identificar os três picos do cromatograma em questão (Ver figuras IV.39B,D,F), obtendo seus respectivos espectros de massa, apresentados na Figura IV.39C,E,G. Observamos que os espectros obtidos por ionização química são diferentes quando comparados com a ionização por impacto de elétrons (Ver Figura IV.39C,E,G). Os espectros são melhor diferenciados. No caso do pico 1, o espectro de massa apresenta intensidades iônicas nas massas 105 e 121. No caso do pico 2, nas massas 93, 95, 105 e 121. No caso do pico 3, nas massas 105 e 120.

Utilizando-se padrões destes três isômeros e analisando via GC/MS, obtemos os espectros padrões que quando comparados com os espectros em questão, identificam os três isômeros. Neste caso o pico 1 representa o 1,2,3-trimetilbenzeno, o pico 2 representa o 1-etil-3-metilbenzeno e o pico 3 representa o 1,3,5-trimetilbenzeno. Esta identificação só é possível via análise de padrões devido a não possuir uma biblioteca no GC/MS com espectros de ionização química, aliás é impraticável possuir uma biblioteca desse tipo devido a ionização química ser uma técnica de ionização multi-variável.

Os padrões de 1,2,3-trimetilbenzeno, 1-etil-3-metilbenzeno e 1,3,5-trimetilbenzeno foram injetados no GC/MS com concentrações de 24, 27 e 37 ppbV, respectivamente. Por meio destas análises podemos concluir que as concentrações destes três isômeros estão presentes na combustão da mistura M-85 em torno de ppbV.

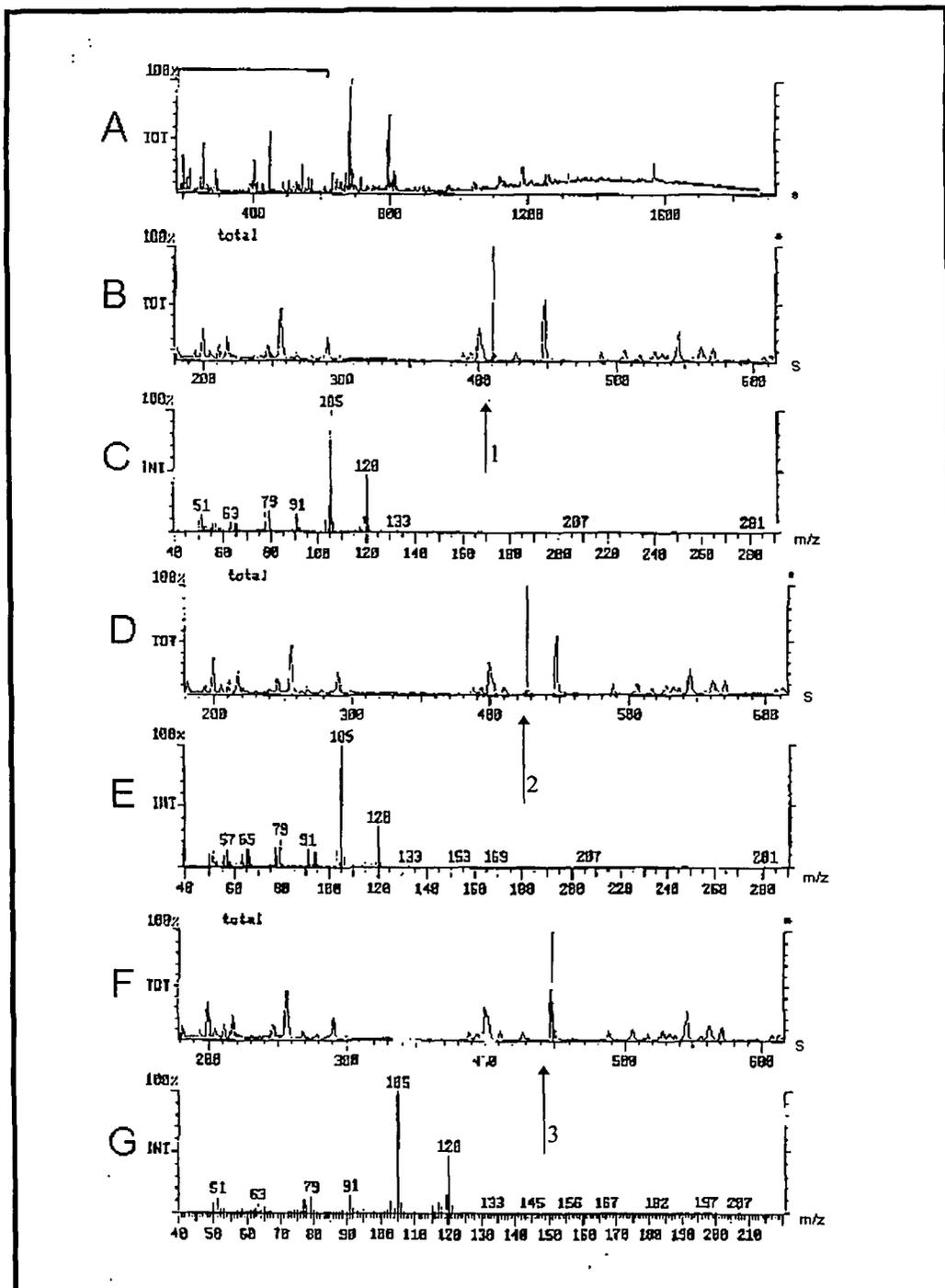


Figura IV.38: A) Cromatograma dos gases da combustão do M-85, via EI. B) Cromatograma em escala expandida (cursor em 1=TR 410s). C) Espectro de massa do TR 410 s. D) Cromatograma em escala expandida (cursor em 2=TR 430 s). E) Espectro de massa do TR 430 s. F) Cromatograma em escala expandida (cursor em 3=TR 450). G) Espectro de massa referente ao TR 450 s

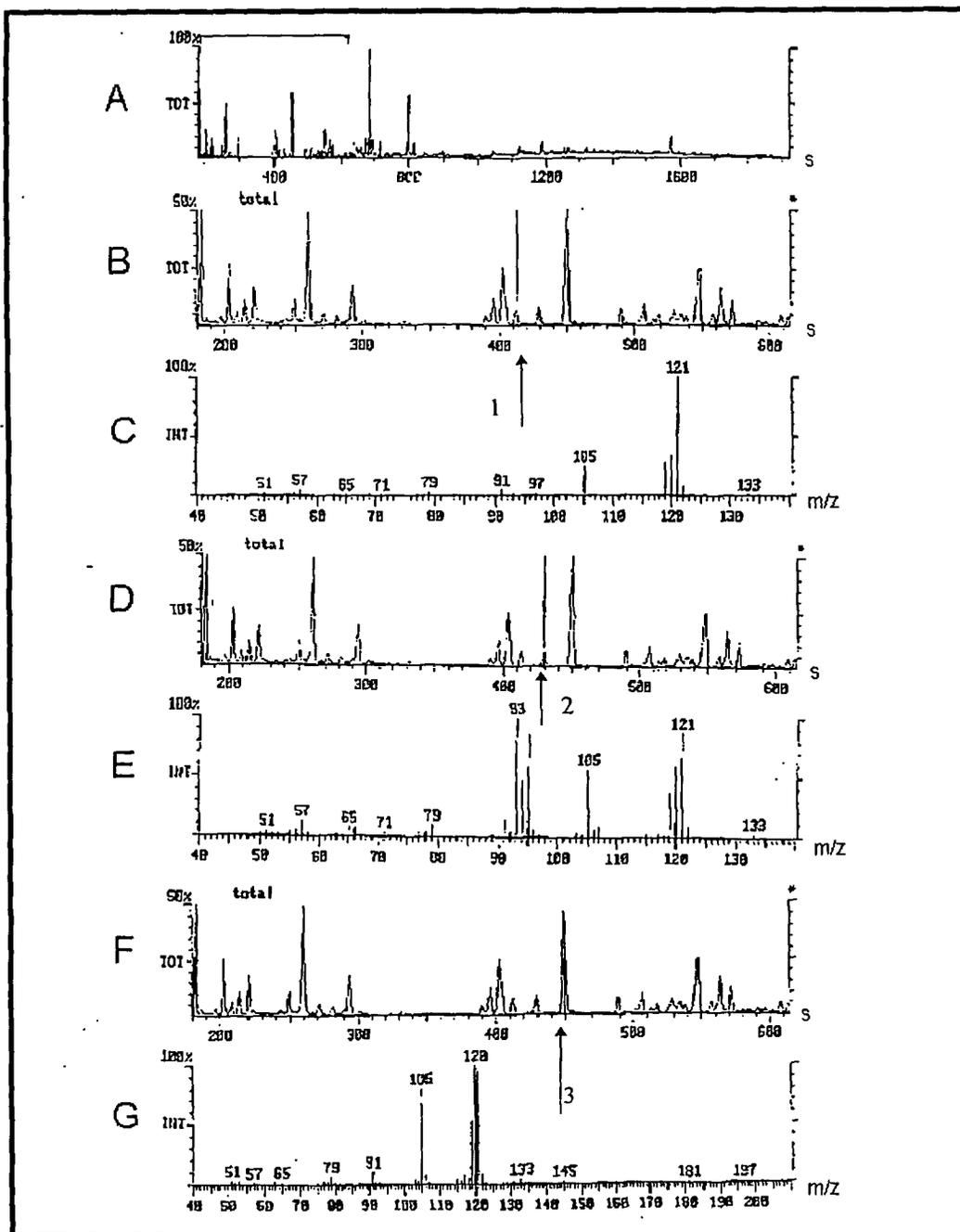


Figura IV.39: A) Cromatograma dos gases da combustão do M-85, via CI. B) Cromatograma em escala expandida (cursor em 1=TR 410s). C) Espectro de massa do TR 410 s. D) Cromatograma em escala expandida (cursor em 2=TR 430 s). E) Espectro de massa do TR 430 s. F) Cromatograma em escala expandida (cursor em 3=TR 450s). G) Espectro de massa referente ao TR 450 s

IV.3.6 Avaliação da técnica GC/MS

As vantagens analíticas do GC/MS nas análises de emissões veiculares são:

1) O número de compostos químicos determináveis é elevado, especialmente os hidrocarbonetos de C_3 até C_{12} . Esta alta sensibilidade depende da coluna cromatográfica.

2) Possibilita a realização tanto de processos por ionização química quanto de ionização por impacto de elétrons. Possibilita a realização da espectrometria de massa tipo Tandem.

As desvantagens analíticas do sistema GC/MS, são:

1) Os álcoois e a gasolina requerem diferentes colunas cromatográficas em função das características polares e apolares das mesmas.

2) Hidrocarbonetos leves, entre C_1 e C_3 , são de difícil detecção devido aos solventes comumente utilizados para a desorção dos armadilhadores químicos que armadilham os hidrocarbonetos, mascarando estes compostos.

3) Não é uma análise em tempo real.

IV.4 Discussão geral do trabalho

A partir da proposição da tese que se buscou desenvolver neste trabalho até a finalização com as conclusões ocorreram mudanças, que por si só justificaram a realização do trabalho dessa natureza.

A política adotada pelos governos que se passaram em relação aos combustíveis de automóveis tem sido a favor dos derivados de combustíveis fósseis (gasolina e metano).

Não se pode afirmar que o aumento da poluição atmosférica da cidade de São Paulo seja devido unicamente à redução da produção de automóveis movidos a álcool para menos de 1% do total nos dias de hoje. Devemos considerar também o aumento da frota de uma maneira geral.

A opção pela utilização do gás metano como combustível alternativo é muito boa pois sua queima é mais “limpa” que a da gasolina.

O álcool (metanol e etanol) tem fonte renovável.

Independente dessas discussões, é importante que afinal se conheça o que se lança pelos escapamentos dos automóveis e como esses compostos atuarão na atmosfera.

Nesse sentido, os resultados apresentados neste trabalho contribuem para o conhecimento do que se lança ao ar pelos automóveis (Ver Tabela IV.4, no caso do metanol) e demonstra que pode-se conseguir resultados mais significativos com análises em tempo real e com limites de detecção baixos.

Tabela IV.14: Compostos químicos detectados por API/MS (nos modos íons positivos e negativos), FTIR e GC/MS na combustão do metanol.

M.M.	API/MS	FTIR	GC/MS
16		Metano	
18		Água	
26		Acetileno	
28		Etileno	
32	Metanol	Metanol	
44		Dióxido de carbono	
45	Metanamida		
46	Óxido nitroso		
60	Trióxido de carbono		
62	Peróxido de dimetila		
78	Benzeno		
80	Pirimidina		
84			Metilpentano
86			Dimetilbutano
88			Metilbutanol
92	Tolueno		
106	Etilbenzeno		Etilbenzeno
108	Álcool benzílico		Álcool benzílico
120			Trimetilbenzeno
120			Metiletilbenzeno
120			Tolualdeído
122			Xilenol
128			Azuleno
132			Vinilbenzaldeído
134			Dimetiletilbenzeno
142			Metilnaftaleno
148	Aldeído cúmico		Aldeído cúmico
156			Dimetilnaftaleno
202			Fluoranteno

V.- Conclusão:

A partir dos resultados deste trabalho, podemos chegar às seguintes conclusões:

- 1) Diferentes técnicas são necessárias para analisar a maioria dos compostos químicos presentes nos gases de combustão coletados diretamente do escapamento de um automóvel com combustível metanol/gasolina.
- 2) O metanol como combustível alternativo, reduz a emissão de hidrocarbonetos, mas contribui com novos compostos poluentes, tais como, metanol e formaldeído, que são precursores do ozônio, uma substância indesejável ao meio ambiente, especialmente nos centros urbanos.
- 3) As análises em tempo real via API/MS são limitadas aos compostos de protoafinidade superior à da água. Nesses grupos estão compostos importantes, tais como o: metanol, óxido nitroso, peróxido de di-metila, benzeno, pirimidina, tolueno e etilbenzeno.
- 4) Os compostos analisáveis em tempo real via FTIR são os mais leves, fazendo parte: metano, água, acetileno, etileno, metanol e o dióxido de carbono. De uma forma geral, são aqueles que produzem emissão de radiação infravermelha.
- 5) Para a análise em tempo real essas duas técnicas são complementares entre si, possibilitando a monitoração imediata de compostos de grande importância.

6) A GC/MS não realiza análises em tempo real, porém foi utilizada tanto para corroborar parte dos resultados obtidos por API/MS quanto para analisar outros compostos que eventualmente ainda não são analisados por essa técnica (API/MS). Apresenta boa resolução para os compostos mais pesados (entre 80 a 200 M.M.), além de proporcionar limites de determinação baixos.

7) A utilização da técnica da emissão térmica da radiação infravermelha via transformada de Fourier, assim como a do API/MS é inédita nas análises dos gases de combustão veicular.

Nota: A aplicação da técnica de FTIR com configuração da medida da emissão térmica (Fourier Transform Thermal Emission Spectrometry - FTTES) na análise dos gases provenientes da combustão de metanol/gasolina, foi desenvolvida com a supervisão do Dr. Raymond March, durante a realização da parte experimental deste trabalho, na Trent University, Peterborough, Ontario, Canada.

8) Esta nova técnica de análise (FTTES) dos gases das emissões veiculares demonstra a viabilização de técnicas em tempo real. Este tipo de análise é importante para a monitoração de gases tóxicos gerados pelas emissões veiculares, num intervalo de tempo curto, inferior a um minuto. As técnicas atuais de monitoração de emissões veiculares não são em tempo real, acarretando erros analíticos e, conseqüentemente, distorcendo os dados finais de monitoração de gases tóxicos.

9) A combustão de metanol e metanol/gasolina libera inúmeros compostos, entre combustível não queimado e produtos da queima incompleta.

As técnicas analíticas utilizadas neste trabalho demonstraram eficácia na análise desses compostos em tempo real e com baixos limites de detecção. Assim recomendamos o uso dessas técnicas para a monitoração destes compostos liberados na atmosfera, uma vez que resultados imediatos propiciam decisões preventivas.

VI - Trabalhos futuros

Como conseqüência desse trabalho pretende-se estudar os gases amostrados na atmosfera quando já presentes no ambiente dinâmico. Para isso, considera-se que tenham participado em reações no meio gasoso sem interferência ou controle humano. Essas informações contribuirão para a melhor compreensão do ambiente do qual fazemos parte.

De início será monitorado aquelas substâncias com reações conhecidas, ampliando para outras a fim de contribuir para a definição de um quadro mais preciso.

VII- Referências bibliográficas:

- 1- CHANG, T.Y.; RUDY, S.J.; KUNTASAL, G.; GORSE JR., R.A. Impact of methanol vehicles on ozone air. *Atmos. Environ.*, v.23, n.8, p.1629-1644, 1989.
- 2- RUSSELL, A.G.; PIERRE, D.ST.; MILFORD, J.B. Ozone control and methanol fuel use. *Science* (Washington, D.C.), v.247, p.201-205, 1990.
- 3- DUNKER, A.M. Relative reactivity of emissions from methanol-fueled and gasoline-fueled vehicles in forming ozone. *Environ. Sci. Technol.*, v.24, n.6, p.853-862, 1990.
- 4- GRAY, JR., C.L.; ALSON, J.A. The case for methanol. *Sci. Am.*, v.261, n.5, p.108-114, 1989.
- 5- BATA, R.M.; ROAM, V.P. Effects of ethanol and/or methanol in alcohol-gasoline blends on exhaust emissions. *J. Eng. Gas Turbines Power*, v.111, p.432-438, 1989.
- 6- MIGUEL, A.H. Environmental pollution research in south america. *Environ. Sci. Technol.*, v.25, n.4, p.590-594, 1991.
- 7- REDDY, A.K.N.; GOLDENBERG, J. Energy for developing world. *Sci. Am.*, v.263, n.3, p.111-118, 1990.
- 8- GOODGER, E.M. *Alternative Fuel: Chemical Energy Resources*, New York, N.Y.: John Wiley, 1980.
- 9- CHANG, T.Y.; HAMMERLE, R.H.; JAPAR, S.M.; SALMEEN, I.T. Alternative transportation fuels and air quality. *Environ. Sci. Technol.*, v.25, n.7, p.1190-1197, 1991.
- 10- BAILEY, J.C.; SCHMIDL, B.; WILLIAMS, M.L. Speciated hydrocarbon emissions from vehicles operated over the normal speed range on the road. *Atmos. Environ.*, v.24A, n.1, p.43-52, 1990.
- 11- McGLASHAN, M.L. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Adopted by the IUPAC council. *Pure Appl.Chem.*, v.51, p.1-41, 1979.

- 12- PITTS, B.J.F.; PITTS, J.N. **Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques**. New York, N.Y.: John Wiley, 1986.
- 13- ANCIÃES, A.W.F.; FIGUEREDO, D.B. ; CASSIOLATO, J.E. ; PINTO, L.C.G. ; PAULA, M.C.S. ; ZAMBONI, S.P. **Avaliação tecnológica do álcool etílico**. Brasília, D.F.: Coordenação de Avaliação de Tecnologias, CAT/CNPq, 1979.
- 14- HOUGHTON, J.T.; CALLANDRA, B.A.; VARNEY, S.K. **Climate changes 1992. The supplementary report to the IPC scientific assessment**. Cambridge: Cambridge University Press., 1992.
- 15- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL; **Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 1993**. São Paulo 1994.
- 16- HOOPER, F.C. **Automotive Emissions**. University of Toronto (Pub.No.EF-4), Toronto: 1973.
- 17- PITTS, B.J.F.; PITTS, J.N. Volatile organic compounds: ozone formation, alternative fuels and toxics. **Chem. Ind.** (London), v.18, p.796-800, 1993.
- 18- SEINFELD, J.H. **Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution**. New York, N.Y.: John Wiley, 1986.
- 19- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Veículos rodoviários automotores leves - Determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e dióxido de carbono no gás de escapamento**. Dez. 1990. (ABNT MB-1528).
- 20- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Veículos rodoviários automotores leves - Determinação da emissão de aldeídos e cetonas contidos no gás de escapamento, por cromatografia líquida - Método DNPH**. Dez. 1990. (ABNT MB-3362).
- 21- KARASEK, F.W.; CLEMENT, R.E. **Basic Gas Chromatography-Mass Spectrometry, principles and techniques**, New York, N.Y.: Elsevier. 1988.
- 22- BEYNON, J.H.; MORGAN, R.P. The development of mass spectroscopy: an historical account. **Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.**, v.27, p.1-12, 1978.
- 23- KAISER, R.W. **Introduction to mass spectrometry and its applications**. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1965.

- 24- MARCH, R.E. Ion trap mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, v.118/119, p.71-135, 1992.
- 25- MARCH, R.E.; HUGHES, R.J. *Quadrupole storage mass spectrometry*. New York, N.Y.: John Wiley, 1989, (Chemical analysis series, 102).
- 26- VEGA-BUSTILLOS, J.O.W. *Utilização da técnica de espectrometria de massa na análise de gases oclusos em pastilhas de dióxido de urânio*. São Paulo: 1980. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 27- SUNNER, J.; NICOL, G.; KEBARLE, P. Factors determining relative sensitivity of analytes in positive mode atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, v.60, n.13, p.1300-1307, 1988.
- 28- FRENCH, J.B. ; THOMSON, B.A. ; DAVIDSON, W.R. ; REID, N.M. ; BUCKLEY, J.A. Atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. In: KARASEK, F.W. ;HUTZINGER, O. ;SAFE, S. (Eds.) *Mass Spectrometry in Environmental Sciences*. New York, N.Y.: Plenum, 1984 p.101-121.
- 29- HARRISON, A.G. *Chemical Ionization Mass Spectrometry*. 2.ed., Boca Raton, Fla.: CRC, 1992.
- 30- GRIFFITHS, P.R.; DE HASETH, J.A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, New York, N.Y.: John Wiley, 1986.
- 31- SCHUETZLE, D.; JENSEN, T.E.; NAGY, D.; PROSTAK, A.; HOCHHAUSER, A. Analytical chemistry and auto emissions. *Anal. Chem.*, v.63, n.23, p.1149A-1159A, 1991.
- 32- DEARTH, M.A.; GLERCZAK, C.A.; SLEGL, W.O. On-line measurement of benzene and toluene in dilute vehicle exhaust by mass spectroemtry. *Environ. Sci. Technol.*, v.26, n.8, p.1573-1580, 1992.
- 33- ANDINO, J.M.; BUTLER, J.W. A study of the stability of methanol-fueled vehicle emissions in tedlar bags. *Environ. Sci. Technol.*, v.25, n.9, p.1644-1646, 1991.

- 34- LONDRY, F.A.; ALFRED, R.L.; MARCH, R.E. Computer simulation of single-ion trajectories in Paul-type ion trap. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, v.4, n.9, p.687-705, 1993.
- 35- MARCH, R.E. A musing on the present state of the ion trap and prospects for future applications. *Org. Mass Spectrom.*, v.26, p.627-632, 1991.
- 36- SEGAL, M.; GARRATT, J.R.; PIELKE R.A.; HILDEBRAND, P.; ROGERS, F.A.; CRAMER, J.; SCHANOT, A. On the impact of snow cover on daytime pollution dispersion. *Atmos. Environ.*, v.25B, n.2, p.177-192, 1991.
- 37- PROCTOR, C.J.; TODD, J.F.J. Atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Org. Mass Spectrom.*, v.18, n.12, p.509-516, 1983.
- 38- COOKS, R.G.; GLISH, G.L.; MCLUCKEY, S.A.; KAISER, R.E. Ion Trap mass spectrometry. *Chem. Eng. News*, v.69, p.28-41, 1991.
- 39- MACEDO, I.C. *Tecnologia na produção de cana e etanol: situação atual e perspectivas*. In: SEMINÁRIO, PERSPECTIVAS DO ÁLCOOL COMBUSTÍVEL NO BRASIL, 28-29 Junho, 1995, São Paulo. *Anais...* São Paulo: IEE.USP, 1995. p.2.
- 40- GOLD, K.J. *The american experience with alternative fuels*. In: SEMINÁRIO, PERSPECTIVAS DO ÁLCOOL COMBUSTÍVEL NO BRASIL, 28-29 Junho, 1995, São Paulo. *Anais...* São Paulo: IEE.USP, 1995. p.1
- 41- VEGA-BUSTILLOS, O.; HUGHES, R.J. ; MARCH, R.E. The analysis of combustion products from a methanol-fueled vehicle by atmospheric pressure ionization mass spectrometry. In: ASMS CONFERENCE ON MASS SPECTROMETRY AND ALLIED TOPICS, 40., May 31 - June 5, 1992, Washington, DC. *Proceedings...* Washington, D.C.: ASMS, 1992. p.686-687.
- 42- SUNNER, J.; IKONOMOU, M.G.; KEBARLE, P. Sensitivity enhancements obtained at high temperatures in atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, v.60, n.13, p.1308-1313, 1988.

- 43- VEGA-BUSTILLOS, O.; HUGHES, R.J.; MARCH, R.E.; PUCKRIN, E. ; EVANS, W.F.J., A comparisson of analytical techniques (API/MS, GC/MS and FTIR), for the measurement of combustion products from a variable-fuelled automobile. In: ASMS CONFERENCE ON MASS SPECTROMETRY AND ALLIED TOPICS 41., May 31 - June 4, 1993, San Francisco, CA. **Proceeding...** San Francisco, Ca.:ASMS, 1993. p.389a-389b.
- 44- CHOCK, D.P. ; WINKLER, S.L. ; CHANG, T.Y. ; RUDY, S.J. ; SHEN, Z.K. Urban ozone air quality impact of emissions from vehicles using reformulated gasolines and M-85. **Atmos. Environ.**, v.28, n.17, p.2777-2787, 1994.
- 45- COMES, F.J. Recycling in the earth's atmosphere: The OH radical-its importance for the chemistry of the atmosphere and the determination of its concentration. **Angew.Chem., Int.Ed.Engl.**, v.33, p.1816-1826, 1994.
- 46- MIGUEL, A.H. Oxidantes fotoquímicos atmosféricos: questões críticas à estratégias de controle em grandes centros urbanos brasileiros. In: SIMPOSIO DE ENGENHARIA AUTOMOTIVA, 7., Setembro, 1993, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: SIMEA, 1993. p.52-61.
- 47- SEINFELD, J.H. Urban air pollution: State of the science. **Science** ,(Washington, D.C.) v.243, p.745-752, 1989.
- 48- HUBBARD, S.A. ; RUSSWURM, G.M. ; WALBURN, S.G. A method for reducing and evaluating blanks in tenax air sampling cartridges. **Atmos. Environ.**, v.15, n.6, p.905-908, 1981.
- 49- HASANEN, E. ; KARLSSON, V. ; LEPPAMAKI, E. ; JUHALA, M. Benzene, toluene and xylene concentrations in car exhausts and in city air. **Atmos. Environ.**, v.15, n.6, p.1755-1757, 1981.
- 50- MARTIN, D.M. ; MEDVECZ, P.J. ; NICHOLS, K.M. Application of FT-IR absorption spectroscopy for *in situ* gas concentration and temperature measurements in laboratory- and pilot- scale combustion environments. **Appl. Spectrosc.**, v.47, n.11, p.1898-1906, 1993.
- 51- CHANG, T.Y. ; RUDY, S.J. Ozone-forming potential of organic emissions from alternative-fueled vehicles. **Atmos. Environ.**, v.24A, n.9, p.2421-2430, 1990.

- 52- ARMITAGE, M.A. ; FULFORD, J.E. ; HOA, D.N. ; HUGHES, R.J. ; MARCH, R.E. The application of resonant ion ejection to quadrupole ion storage mass spectrometry: a study of ion/molecule reactions in the QUISTOR. *Can. J. Chem.*, v.57, p.2108-2113, 1979.
- 53- SCIEX & PERKIN ELMER, *The API Book*. 5. ed. Mississauga, Ontario: Central Reproductions Pub., 1990. (Division of MDS Health Group Limited).
- 54- CANNON, D.R. Real time detection to parts-per-trillion *Ind. Chem. News.*, v.7, n.12, p.321-325, 1986.
- 55- DZIDIC, I. ; CARROL, D.I. ; STILLELL, R.N. ; HORNING, M.G. ; HORNING, E.C. Studies of negative ions by atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Adv. Mass Spectrom.*, Vol. 7B, p.359-365, 1980.
- 56- KEBARLE, P. ; CHOWDHURY, S. Electron affinities and electron-transfer reactions. *Chem. Rev.*, v.87, p.513-534, 1987.
- 57- SHAHIN, M.M. Mass-spectrometric studies of corona discharges in air at atmospheric pressures. *J. Chem. Phys.*, v.45, n.7, p.2600-2605, 1966.
- 58- MORDEHAI, A.V. ; HOPFGARTNER, G. ; HUGGINS, T.G. ; HENION, J.D. Atmospheric-pressure ionization interface for a bench-top quadrupole ion-trap. *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, v.6, p.508-516, 1992.
- 59- KELLY, T.J. ; KENNY, D.V. Continuous determination of dimethylsulfide at part-per-trillion concentrations in air by atmospheric pressure chemical ionization mass spectroemtry. *Atmos. Environ.*, v.25A, n.10, p.2155-2160, 1991.
- 60- ANACLETO, J.F. ; RAMALEY, L. ; BOYD, R.K. ; PLEASANCE, S. ; QUILLIAM, M.A. ; SIM, P.G. ; BENOIT, F.M. Analysis of polycyclic aromatic compounds by supercritical fluid chromatography/mass spectroemtry using atmospheric-pressure chemical ionization. *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, v.5, p.149-155, 1991.

- 61- TANG, L. ; KEBARLE, P. Effect of the conductivity of the electrosprayed solution on the electrospray current. Factors determining analyte sensitivity in electrospray mass spectrometry. *Anal. Chem.*, v.63, p. 2709-2715, 1991.
- 62- BRUINS, A.P. Mass spectrometry with ion sources operating at atmospheric pressure. *Mass Spectrom. Rev.*, v.10, p.53-77, 1991.
- 63- IRIBARNE, J.V. ; DZIEDZIC, P.J. ; THOMSON, B.A. Atmospheric pressure ion evaporation-mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, v.50, p.331-347, 1983.
- 64- WALDER, R. ; FRANKLIN, J.L. Proton affinities of neutral molecules. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, v.36, p.85-112, 1980.
- 65- DOUGHERTY, R.C. Negative chemical ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, v.53, p.625-630, 1981.
- 66- BEYNON, J.H. Recommendations for symbolism and nomenclature for mass spectroscopy. *Pure Appl. Chem.*, v.50, p.65-73, 1978.
- 67- LEVSEN, K. ; SHWARTZ, H. Gas-phase chemistry of collisionally activated ions. *Mass Spectrom. Rev.*, v.2, p.77-148, 1983.
- 68- ROSE, M.E. ; JOHNSTONE, R.A.W. *Mass spectrometry for chemists and biochemists*. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- 69- BJORSETH, A. *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons*. New York, N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1983.
- 70- COOKS, R.G.; BEYNON, R.M. ; CAPRIOLI, R.M. ; LESTER, G.R. *Metastable Ions*. Amsterdam: Elsevier, 1973.
- 71- HEMOND, H.F. A backpack-portable mass spectrometer for measurement of volatile compounds in the environment. *Rev. Sci. Instrum.*, v.62, n.6, p.1420-1425, 1991.
- 72- HOLMES, J.L. Assigning structures to ions in the gas phase. *Org. Mass Spectrom.*, v.20, n.3, p.169-183, 1985.

- 73- MCLUCKEY, S.A. ; GLISH, G.L. ; ASANO, K.G. ; GRANT, B.C. Atmospheric sampling glow discharge ionization source for the determination of trace organic compounds in ambient air. *Anal. Chem.*, v.60, n.20, p.2220-2227, 1988.
- 74- WESDEMIOTIS, C. ; McLAFFERTY, F.W. Neutralization-reionization mass spectrometry. *Chem. Rev.*, v.87, p. 485-500, 1987.
- 75- LIAS, S.G. ; LIEBMAN, J.F. ; LEVIN, R.D. Evaluating gas phase basicities and proton affinities of molecules; Heats of formation of protonated molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v.13, n.3, p.695-808, 1984.
- 76- McLAFFERTY, F.W. *Mass Spectrometry of Organic Ions*. New York, N.Y.: Academic, 1963.
- 77- BEYNON, J.H. ; SAUNDERS, R.A. ; WILLIAMS, A.E. *The Mass Spectra of Organic Molecules*. Amsterdam: Elsevier, 1968.
- 78- McDOWELL, C.A. *Mass Spectrometry*. New York, N.Y.: McGraw Hill, 1963.
- 79- MESSAGE, G.M. *Practical aspects of gas chromatography / mass spectrometry*, New York, N.Y.: John Wiley, 1984.
- 80- ISIDOROV, V.A. ; ZENKEVICH, I.G. ; IOFE, B.V. Method and results of gas chromatographic-mass spectrometric determination of volatile organic substances in an urban atmosphere. *Atmos. Environ.*, v.17, n.7, p.1347-1353, 1983.
- 81- PUCCI, S. ; RAFFAELLI, A. ; LAZZARONI, R. ; SALVATORI, P. Analysis of organic pollutants in air by thermal desorption / gas chromatography / mass spectrometry using a home-made cryofocusing device. *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, v.6, p.593-595, 1992.
- 82- HELMING, D. ; BAUER, A. ; MULLER, J. ; KLEIN, W. Analysis of particulate organics in a forest atmosphere by thermodesorption GC/MS. *Atmos. Environ.*, v.24A, n.1, p.179-184. 1990.
- 83- SIGSBY, J.E. ; DROPKIN, D.L. Resolution of apparent underestimation in flame ionization detector hydrocarbon analysis. *Environ. Sci. Technol.*, v.24, n.6., p.818-821, 1990.

- 84- LIPARI, F. Determination of individual hydrocarbons in automobile exhaust from gasoline, methanol and variable fueled vehicles. *J. Chromatogr.*, v.503, p.51-68, 1990.
- 85- DeZEEUW, J. ; DENIJS, R.C.M. ; ZWIEP, D. ; PEENE, J.A. Wide-bore plot columns: Recent developments for the analysis of gases and volatiles. *Am. Lab.*, v.23, n.9, p.44-51, 1991.
- 86- VICKERS, A.K. An automated purge-and-trap system for analyzing volatile organic compounds in drinking water. *Am. Lab.*, v.23, n.8, p.22-27, 1991.
- 87- LAI, S.T.F. *Gas chromatography / mass spectrometry operation*, East Longmeadow, Mass.: Realistic System, 1988.
- 88- HART, K.M. ; ISABELLE, L.M. ; PANKOW, J.F. High-volume air sampler for particle and gas sampling. 1. Design and gas sampling performance. *Environ. Sci. Technol.*, v.26, n.5, p.1048-1052, 1992.
- 89- MICHAEL, L.C. ; ERICKSON, M.D. ; PARKS, S.P. ; PELLIZZARI, E.D. Volatile environmental pollutants in biological matrices with a headspace purge technique. *Anal. Chem.*, v.52, n.12, p.1836-1841, 1980.
- 90- BRUNER, F. ; BERTONI, G. ; CRESCENTINI, G. Critical evaluation of sampling and gas chromatographic analysis of halocarbons and other organic air pollutants. *J. Chromatogr.*, v.167, p.399-407, 1978.
- 91- SINGH, H.B. ; SALAS, L.J. ; SMITH, A.J. ; SHIGEISHI, H. Measurements of some potentially hazardous organic chemicals in urban environments. *Atmos. Environ.*, v.15, p.601-612, 1981.
- 92- HASZPRA, L. ; SZILAGYI, I. ; DEMETER, A. ; TURANYI, T. ; BERCESE, T. Non-methane hydrocarbon and aldehyde measurements in Budapest, Hungary. *Atmos. Environ.*, v.25A, n.10, p.2103-2110, 1991.
- 93- ALLGOOD, C. ; MA, Y.C. ; MUNSON, B. Quantitation using benzene in gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, v.63, n.7, p.721-725, 1991.
- 94- BONNER, R. Chemical analysis problems yielded to quadrupole MS/MS. *Can. Res.*, v.9, p.31-35, 1982.

- 95- McLAFFERTY, F.W. *Tandem Spectrometry*. New York, N.Y.: John Wiley, 1985.
- 96- JENNISON, C.P.R. ; JENNISON, J. *An introduction to the basics of today's gas chromatography*. Brampton, Ontario: Chromatographic Consulting, 1986.
- 97- GROB, R.L. ; KAISER, M.A. *Environmental problem solving using gas and liquid chromatography*. Amsterdam: Elsevier, 1982.
- 98- PHINNEY, C.S. ; WELCH, M.J. Analysis by a combination of gas chromatography and tandem mass spectrometry: Development of quantitative tandem-in-time ion trap mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, v.9, p.1056-1060, 1995.
- 99- JENNINGS, W. *Analytical gas chromatography.*, New York, N.Y.: Academic, 1987.
- 100- LEWIS, A.C. ; ROBINSON, R.E. ; BARTLE, K.D. ; PILLING, M.J. On-line coupled LC-GC-IT/MS for the identification of alkylated, oxygenated, and nitrated polycyclic aromatic compounds in urban air particulate extracts. *Environ. Sci. Technol.*, v.29, n.8, p.1977-1981, 1995.
- 101- DEBROU, G.B. ; FULFORD, J.E. ; LEWARS, E.G. ; MARCH, R.E. Ketene: Ion chemistry and proton affinity *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, v.26, p.345-352, 1978.
- 102- BONNER, R.F. ; MARCH, R.E. ; DURUP, J. Effect of charge exchange reactions on the motion of ions in three-dimensional quadrupole electric fields. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, v.22, p.17-34, 1976.
- 103- HARS, G. ; TASS, Z. Application of quadrupole ion trap for the accurate mass determination of submicron size charged particles. *J. Appl. Phys.*, v.77, n.9, p. 1-5, 1995.
- 104- SQUIRES, R. ; BIERBAUM, V. ; McLUCKEY, S. ; WESDEMIOTIS, C. *Fundamental aspects of gas-phase ions*. San Francisco, California: ASMS, 1993.

- 105- KREMER, F.G. ; ALCHORNE, J.A. ; MAIA, D.M. **Avaliação da influência da composição do álcool anidro no desempenho da gasolina.** Rio de Janeiro: 1995. (CENPES/PETROBRAS - Relatório DIPROD/SEMOT 005/95)
- 106- MUNAKATA, K. ; SASAKI, M. ; ITO, T. Selective oxidation of methanol in exhaust gas containig aromatic compounds. **Appl. Catal., B - Environ.,** v.4, p.315-323, 1994.
- 107- BONNER, R.F. ; MARCH, R.E. The effects of charge exchange collisions on the motion of ions in three-dimensional quadrupole electric fields. Part II. Program improvements and fundamentals results. **Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.,** v.25, p.411-431, 1977.
- 108- FULFORD, J.E. ; HOA, D.N. ; MARCH, R.E. ; BONNER, R.F. ; WONG, G.J. Radio-frequency mass selective excitation and resonant ejection of ions in a three-dimensional quadrupole ion trap. **J. Vac. Sci. Technol.,** v.17, n.4, p.829-835, 1980.
- 109- SCHWARTZ, J.C. ; SYKA, J.E.P. ; JARDINE, I. High resolution on a quadrupole ion trap mass spectrometer. **J. Am. Soc. Mass Spectrom.,** v.2, p.198-204, 1991.
- 110- KAISER, R.E. ; COOKS, R.G. ; STAFFORD, G.C. ; SYKA, J.E.P. ; HEMBERGER, P.H. Operation of a quadrupole ion trap mass spectrometer to a achieve high mass/charge ratios. **Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.,** v.106, p.79-115, 1991.
- 111- MARCH, R.E. ; LONDRY, F.A. ; ALFRED, R.L. ; FRANKLIN, A.M. ; TODD, J.F.J. Mass-selective isolation of ions stored in a quadrupole ion trap. A simulation study **Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.,** v.112, p.247-271, 1992.
- 112- TODD, J.F.J. ; PENMAN, A.D. ; SMITH, R.D. Some alternative scanning methods for the ion trap mass spectroemter. **Int. J. MasSpectrom. Ion Phys.,** v.106, p.117-135, 1991.

- 113- KAMAR, A. ; YOUNG, A.B. ; MARCH, R.E. Experimentally determined proton affinities of 4-methyl-3-penten-2-one, 2-propyl ethanoate, and 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone in the gas phase. *Can. J. Chem.*, v.64, p.2368-2370, 1986.
- 114- MARCH, R.E. ; LONDRY, F.A. ; ALFRED, R.L. ; TODD, J.F.J. ; PENMAN, A.D. ; VEDEL, F. ; VEDEL, M. Resonance excitation of ions stored in a quadrupole ion trap. Part III. Introduction to the field interpolation simulation method. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, v.110, p.159-178, 1991.
- 115- HUGHES, R.J. ; MARCH, R.E. ; YOUNG, A.B. Multiphoton dissociation of ions derived from 2-propanol in a quistor with low-power cw infrared laser radiation. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, v.42, p.255-263, 1982.
- 116- McLUCKEY, S.A. ; VAN-BERKEL, G.J. ; GOERING, D.E. ; GLISH, G.L. Ion Trap mass spectrometry of externally generated ions. *Anal. Chem.*, v.66, p.737-743, 1994.
- 117- ROTHWEILER, H. ; WAGER, P.A. ; SCHLATTER, C. Comparison of tenax TA and carbotrap for sampling and analysis of volatile organic compounds in air. *Atmos. Environ.*, v.25B, n.2, p.231-235, 1991.
- 118- BRAUW, M.C.T. Combined gas chromatography-mass spectrometry: a powerful tool in analytical chemistry. *J. Chromatogr.*, v.165, p.207-233, 1979.
- 119- EVANS, S. ; SMITH, R.D. ; WELLBY, J.K. The use of quadrupole and ion trap mass spectrometers for the identification of air and water pollutants. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, v.60, p.239-249, 1984.
- 120- HAMPTON, C.V. ; PLERSON, W.R. ; HARVEY, T.M. ; UPDEGROVE, W.S. ; MARANO, R.S. Hydrocarbons gases emitted from vehicles on the road. 1. A qualitative gas chromatography/mass spectrometry survey. *Environ. Sci. Technol.*, v.16, n.5, p.287-298, 1982.
- 121- GURKA, D.F. ; PYLE, S.M. Qualitative and quantitative environmental analysis by capillary column gas chromatography/lighpipe Fourier Transform Infrared spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, v.22, n.8, p.963-967, 1988.

- 122- KLEE, M.S. **GC inlets - An introduction**. Avondale, PA.: Hewlett-Packard, 1990.
- 123- LOUW, C.W. ; RICHARDS, J.F. ; FAURE, P.K. The determination of volatile organic compounds in city air by gas chromatography combined with standard addition, selective subtraction, infrared spectrometry and mass spectrometry. **Atmos. Environ.**, v.11, p.703-717, 1977.
- 124- BUTLER, J.W. ; MAKER, P.D. ; KORNISKI, T.J. ; HAACK, L.P. MCKELVY, F.E. ; COLVIN A.D. **A system for on-line measurement of multicomponent emissions and engine operating parameters**. Dearborn, Michigan: SAE, September 1985. (SAE Technical Paper Series, 851657).
- 125- BISHOP, G.A. ; STARKEY, J.R. ; IHLENFELDT, A. ; WILLIAMS, W.J. ; STEDMAN, D.H. IR long-path photometry: a remote sensing tool for automobile emissions. **Anal. Chem.**, v.61, n.10, p.671-677, 1989.
- 126- WILLIS, H.A.; VAN DER MAAS, J.H.; MILLER, R.G.J. **Laboratory Methods in Vibrational Spectroscopy**, 3. ed. New York: John Wiley, 1987.
- 127- TUAZON, E.C. ; GRAHAM, R.A. ; WINER, A.M. ; EASTON, R.R. ; PITTS, J.N. ; HANST, P.L. A kilometer pathlength Fourier-transform Infrared system for the study of trace pollutants in ambient and synthetic atmospheres. **Atmos. Environ.**, v.12, n.4, p.865-875, 1978.
- 128- STEDMAN, D.H. Automobile carbon monoxide emission. **Environ. Sci. Technol.**, v.23, n.2, p.147-149, 1989.
- 129- FILD, I ; LOVELL, D.J. Infrared spectral studies of peroxyacetyl nitrate (PAN). **J. Opt. Soc. Am.**, v.60, n.10, p.1315-1318, 1970.
- 130- WILLARD, H.H. ; MERRITT, L.L. ; DEAN, J.A. **Instrumental methods of analysis**. 4. ed. New Jersey: D.Van Nostrand, 1983.
- 131- CHARETTE, J.J **An introduction to the theory of molecular structure**. New York, N.Y.: Reinhold, 1986.
- 132- BARROW, G.M. **Molecular spectroscopy**. New York N.Y.: McGraw-Hill, 1962.

- 133- HERZBERG, G. ***Molecular spectra and molecular structure***. 2. Ed., New York N.Y.: Van Nostrand Reinhold, 1970.
- 134- SHOEMAKER, D.P. ; GARLAND, C.W. ; NIBLER, J.W. ***Experiments in physical chemistry***. 5. Ed., New York N.Y.: McGraw-Hill, 1986.
- 135- ALPERT, N.L. ; KEISER, W.E. ; SZYMANSKI, H.A. ***Theory and practice of infrared spectroscopy***. 2.ed., New York, N.Y.: Plenum, 1970.
- 136- TANNER, R.L. ; MIGUEL, A.H. ; ANDRADE, J.B. ; GAFFNEY, J.S. ; STREIT, G.E. Atmospheric chemistry of aldehydes: Enhanced peroxyacetyl nitrate formation from ethanol-fueled vehicular emissions. ***Environ. Sci. Technol.***, v.22, n.9, p.1026-1034, 1988.
- 137- KAISER, E.W. ; SIEGL, W.O. ; COTTON, D.F. ; ANDERSON, R.W. Effect of fuel structure on emissions from a spark-ignited engine. 2. Naphthene and aromatic fuels. ***Environ. Sci. Technol.***, v.26, n.8, p.1581-1586, 1992.
- 138- BATA, R.M. ; ELROD, A.C. ; RICE, R.W. Emissions from IC engines fueled with alcohol-gasoline blends: a literature review. ***J. Eng. Gas Turbines Power.***, v.111, p.424-431, 1989.
- 139- ROGGE, W.F. ; HILDEMANN, L.M. ; MAZUREK, M.A. ; CASS, G.R. ; SIMONEIT, B.R. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. ***Environ. Sci. Technol.***, v.27, n.4, p.636-651, 1993.
- 140- PANDIT, G.G. ; RAO, A.M.M. Evaluation of auto exhaust contribution to atmospheric C2-C5 hydrocarbons at deonar, Bombay. ***Atmos. Environ.***, v.24A, n.4, p.811-813, 1990.
- 141- GUSHEE, D.E. Alternative fuels for cars: Are they cleaner than gasoline? ***Chemtech***, v.22, p.406-411, 1992.
- 142- JOHNSON, J.E. ; PETERSON, F.M. Watch out: Here comes reformulated gasoline. ***Chemtech***, v.21, p.296-298, 1991.
- 143- PAUL, J.K. ***Methanol technology and application in motor fuels***, New Jersey: Noyes Data, 1978.

- 144- POULSEN, M. ; LEMON, L. ; BARKER, J.F. Dissolution of monoaromatic hydrocarbons into groundwater from gasoline-oxygenate mixtures. *Environ. Sci. Technol.*, v.26, n.12, p.2483-2489, 1992.
- 145- DRISCOLL, W. ; MUSHAK, P. ; GARFIAS, J. ; ROTHENBERG, S.J. Reducing lead in gasoline. Mexico's experience. *Environ. Sci. Technol.*, v.26, n.9, p.1702-1713, 1993.
- 146- HOEKMAN, S.K. Speciated measurements and calculated reactivities of vehicle exhaust emissions from conventional and reformulated gasolines. *Environ. Sci. Technol.*, v.26, n.6. p.1206-1216, 1992.
- 147- SHOFSTAHL, J.H. ; HARDY, J.K. Determination of C1-C4 alcohols in gasoline using multiple ion detection. *Anal. Chem.*, v.58, p.2412-2414, 1986.
- 148- AKUTSU, Y. ; TOYODA, F. ; TOMITA, K. ; YOSHIZAWA, F. ; TAMURA, M. E YOSHIDA, T. Effect of exhaust from alcohol fuel on ozone formation in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, v.25A, n.7, p.1383-1389, 1991.
- 149- HARLEY, R.A. ; HANNINGAN, M.P. ; CASS, G.R. Respeciation of organic gas emissions and the detection of excess unburned gasoline in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, v.26, n.12, p.2395-2408, 1992.
- 150- WESTERHOLM, R. ; ALMEN, J. ; LI, H. ; RANNUG, U. ; ROSEN, A. Exhaust emissions from gasoline-fuelled light duty vehicles operated in different driving conditions: a chemical and biological characterization. . *Atmos. Environ.*, v.26B, n.1, p.79-90, 1992.
- 151- DRAKE, J.A.G. *Chemicals for the automotive industry*. London: Royal Society of Chemistry, 1991.
- 152- HAMPTON, C.V. ; PIERSON, W.R. ; SCHUETZLE, D. ; HARVEY, T.M. Hydrocarbon gases emitted from vehicles on the road. 2. Determination of emission rates from diesel and spark-ignition vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, v.17, n.12, p.699-708, 1983.

- 153- ZWEIDINGER, R.B. ; STEVENS, R.K. ; LEWIS, C.W. Identification of volatile hydrocarbons as mobile source tracers for fine-particulate organics. *Environ. Sci. Technol.*, v.24, n.4, p.538-542, 1990.
- 154- EVANS, W.F.J. ; PUCKRIN, E. The extraction of the thermal emission band of methane from the longwave spectrum of the atmosphere. *J. Climate*, v.8, n.12, p.3091-3095, 1995.
- 155- MAIJANEN, A. ; NIINISTO, L. ; TOLONEN, O. ; LESKELA, M. Rare earth containing perovskites with catalytic properties for the cleaning of automobile exhaust gas. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, v.28, p.437-440, 1991.
- 156- GORSE JR, R.A. On-road emission rates of carbon monoxide, nitrogen oxides, and gaseous hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, v.18, n.7, p.500-507, 1984.
- 157- BAYONA, J.M. ; MARKIDES, K.E. ; LEE, M.L. Characterization of polar polycyclic aromatic compounds in a heavy-duty diesel exhaust particulate by capillary column gas chromatography and high-resolution mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, v.22, n.12, p.1440-1447, 1988.
- 158- BISHOP, G.A. ; STEDMAN, D.H. On-road carbon monoxide emission measurement comparisons for the 1988-1989 colorado oxy-fuels program. *Environ. Sci. Technol.*, v.24, n.6, p.843-847, 1990.
- 159- EISENREICH, S.J. ; METZER, N.A. ; URBAN, N.R. ; ROBBINS, J.A. Response of atmospheric lead to decreased use of lead in gasoline. *Environ. Sci. Technol.*, v.20, n.2, p.171-174, 1986.
- 160- STUMP, F. ; TEJADA, S. ; RAY, W. ; DROPKIN, D. ; BLAK, F. ; SNOW, R. ; CREWS W. ; SIUDAK, P. ; DAVIS, C.O. ; CARTER, P. The influence of ambient temperature on tailpipe emissions from 1985 to 1987 model year light-duty gasoline motor vehicles-II. *Atmos. Environ.*, v.24A, n.8, p.2105-2112, 1990.
- 161- PATTERSON, D.J. ; HENEIN, N.A. *Emissions from combustion engines and their control.*, Ann Arbor, Mich.: Ann Arbor, 1980.

- 162- CALISTRATO, C.G. **Principais consequências ambientais causadas pelo uso do metanol.** Rio de Janeiro: Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1990. (CIN-001/90).
- 163- JONSSON, A. ; BERTILSON, B.M. Formation of methyl nitrite in engines fueled with gasoline/methanol and methanol/diesel. **Environ. Sci. Technol.**, v.16, n.2, p.106-110, 1982.
- 164- TAKAGI, H. ; HATEKEYAMA, S. ; AKIMOTO, H. Formation of methyl nitrite in the surface reaction of nitrogen dioxide and methanol. 1. Dark reaction. **Environ. Sci. Technol.**, v.20, n.4, p.387-393, 1986.
- 165- ZWEIDINGER, R.B. ; SIGSBY, J.E. ; TEJADA, S.B. ; STUMP, F.D. ; DROPKIN, D.L. ; RAY, W.D. Detailed hydrocarbon and aldehyde mobile source emission from roadway studies. **Environ. Sci. Technol.**, v.22, n.8, p.956-962, 1988.
- 166- HEATH, M. **Ethanol & methanol as alternative transportation fuels.** Calgary, Alberta: Canadian Energy Research Inst., 1989.
- 167- HAESSEL, W. ; GIBSON, T. **An assessment of benefits and costs of using methanol as a motor gasoline extender in southern Ontario.** Calgary, Alberta: Canadian Energy Research Inst., 1984.
- 168- SPERLING, D. **Alternative transportation fuels.** New York, N.Y.: Quorum Books, 1987.
- 169- AKINSON, R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. **Environ. Sci. Technol.**, v.24A, n.1, p.1-41, 1990.
- 170- GOULDEN, P.D. **Environmental pollution analysis.** London: Heyden, 1979.
- 171- LEITHE, W. **The analysis of air pollutants.** Ann Arbor, Mich.: Ann Arbor, 1971.
- 172- SLOANE, C.S. ; TESCHE, T.W. **Atmospheric chemistry: models and predictions for climate and air quality.** Chelsea, Mich.: Lewis, 1991.
- 173- LODGE, J.P. **Methods of air sampling and analysis.** 3a. ed. Chelsea, Mich.: Lewis, 1977.

- 174- GOULD, R.F. *Photochemical smog and ozone reactions*. Washington, D.C.:American Chemical Society, 1972.
- 175- CLEMENT, R. ; KAGEL, R. *Emissions from combustion processes: origin, measurement, control*. Ann Arbor, Mich.: Lewis Pub., 1990.
- 176- RESTELLI, G. ; ANGELETTI, G. *Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants*. London: Kluwer Academic, 1989.
- 177- WATKINS, L.H. *Air pollution from road vehicles*. London: Transport and Road Research Laboratory, 1990.
- 178- NELSON, G.O. *Gas mixtures; preparation and control*. Ann Arbor, Mich.: Lewis, 1992.
- 179- KAISER, E.W. ; SIEGL, W.O. ; HENIG, Y.I. ; ANDERSON, R.W. ; TRINKER, F.H. Effect of fuel structure on emissions from a spark-ignited engine. *Environ. Sci. Technol.*, v.25, n.12, p.2005-2012, 1991.
- 180- ZHANG, Y. ; STEDMAN, D.H. ; BISHOP, G.A. ; GUENTHER, P.L. ; BEATON, S.P. Worldwide on-road vehicle exhaust emissions study by remote sensing. *Environ. Sci. Technol.*, v.29, n.9, p.2286-2294, 1995.
- 181- EVANS, W.F.J. ; PUCKRIN, E. The measurement and extraction of the v6 atmospheric emission band of CFC-12 from interfering emission features. *Ann. Geophysicae*, v.13, p.969-972, 1995.
- 182- PUCKRIN, E. ; EVANS, W.F.J. ; ADAMSON, T.A.B. Measurement of tropospheric ozone by thermal emission spectroscopy. *Atmos. Environ.*, v.30, n.4, p.563-568, 1996.
- 183- SILVERSTEIN, R.M. ; BASSLER, G.C. ; MORRILL, T.C. *Spectrometric identification of organic compounds*. New York, N.Y.: John Wiley, 1991.

APÊNDICE

Segundo as regras da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [11], os teores dos compostos químicos deveriam estar representados pela unidade mol/dm^3 . Neste texto será utilizado a unidade ppmV (parte por milhão em relação ao volume de ar) e seus submúltiplos. A definição de ppmV conforme dados por Pitts & Pitts [12] é: numa situação onde tenhamos 1 ppmV de SO_2 , por exemplo, existem, em outras palavras, 1 molécula de SO_2 entre 10^6 moléculas de ar nas condições normais de temperatura e pressão. Apesar das recomendações da IUPAC, a literatura associada ainda traz muitos dados com essa representação.