

Pedro Afonso de Paula Pereira e Jailson B. de Andrade

Instituto de Química - UFBA - Campus de Ondina - 40170-290 - Salvador - Bahia

Recebido em 19/6/97; aceito em 14/4/98

SOURCES, REACTIVITY AND QUANTIFICATION OF ATMOSPHERIC METHANOL AND ETHANOL: In the last two decades, the use of oxygenated fuels, like methanol and ethanol, pure or in mixture with gasoline, has been growing due to benefits introduced into the air quality. In Brasil, the fraction of light duty vehicles powered by pure hydrated ethanol is estimated at about 4 million, while the remaining vehicles actually utilize a mixture (22:78 v/v) of ethanol:gasoline. As a consequence, there's a need for the availability of methods that can provide the evaluation of possible impacts of alcohol emissions in the formation of chemical species in the atmosphere, as ozone, aldehydes, carboxylic acids and so on. In this paper, methanol and ethanol are discussed in their general aspects, as well as their atmospheric sources, chemical reactivity and available methods of analysis.

Keywords: methanol; ethanol; atmospheric chemistry.

I. INTRODUÇÃO

Mais de 99,9% do ar atmosférico seco, consiste de nitrogênio, oxigênio e argônio. A fração restante é composta por CO, CO₂, hélio, neônio, criptônio, metano, hidrogênio, ozônio, óxidos de nitrogênio e amônia, entre outros¹. Vários desses constituintes podem ser gerados através de processos biológicos ou por fenômenos atmosféricos. Existem, entretanto, diversos compostos ou partículas que modificam a composição natural da atmosfera e que são lançados no ar por fontes principalmente antropogênicas, sendo classificados como poluentes. Aí se incluem o carbono elementar, óxidos de enxofre, hidrocarbonetos não metânicos, vários oxidantes, aerossóis de metais, partículas sólidas e substâncias radioativas.

A indústria, especialmente em áreas altamente industrializadas, é importante causadora da poluição do ar. Em grandes cidades, os gases de exaustão de motores de veículos, bem como a evaporação de combustíveis, podem ser os componentes principais da poluição. A quantidade e tipo de substâncias presentes na exaustão, irá depender grandemente do tipo e do grau de manutenção dos motores.

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados como primários ou secundários, conforme a fonte e os mecanismos de formação. Os primeiros são substâncias químicas que entram diretamente no ar vindas de fontes móveis ou estacionárias. Os secundários são resultado das interações na atmosfera de poluentes primários com componentes do ar (oxigênio, ozônio, amônia, água, etc.), sob a ação de luz UV. Frequentemente, os poluentes secundários resultam ser muito mais tóxicos do que seus poluentes primários precursores¹.

As conversões atmosféricas e as interações entre as diferentes substâncias, assim como processos de diluição, deposição, adsorção, absorção, entre outros, não evitam que estas se acumulem na atmosfera e se espalhem sobre vastas áreas, em processos que dependem em alto grau do tipo de fonte emissora, origem e propriedades do composto poluente e fatores meteorológicos e topográficos (velocidade e direção dos ventos, inversões térmicas, pressão atmosférica, umidade relativa, topografia da região e distância da fonte emissora, por exemplo).

O emprego de metanol, etanol e outros combustíveis derivados de biomassa, vem encontrando um mercado crescente

como consequência de políticas econômicas ou de esforços em prol da redução da poluição atmosférica, causada por emissões veiculares². No caso específico do Brasil, a tradição em cultura de cana de açúcar, aliada a uma conjuntura econômica surgida com o aumento do preço do petróleo no início dos anos 70, levaram o país a utilizar, a partir daquela década, etanol hidratado puro e etanol anidro em mistura (22±2 % v/v) com gasolina, como combustíveis para a sua frota veicular leve. Estima-se que em 1993 a frota brasileira movida a álcool hidratado era de cerca de 4,2 milhões de veículos. No começo da década de 90, cerca de 41% dos veículos leves em Salvador era movido a álcool hidratado, sendo o restante impulsionado pela mistura gasolina-álcool, também chamada de "gasool".

Em face disso, pode-se deduzir que é de extrema importância a disponibilidade de metodologias analíticas capazes de determinar de maneira sensível, precisa e exata, os níveis de etanol e metanol no ar atmosférico de regiões urbanas, bem como de maneiras de elucidar suas transformações na atmosfera.

II. METANOL E ETANOL: PROPRIEDADES GERAIS

II.1. Metanol

O metanol, cuja fórmula molecular é CH₃OH, é um líquido incolor, com peso molecular igual a 32,04, possuindo um odor suave na temperatura ambiente. Desde sua descoberta, no final do século XVII, o metanol evoluiu para ser uma das matérias-primas mais consumidas na indústria química. Já foi também chamado de álcool de madeira, devido a sua obtenção comercial a partir da destilação destrutiva de madeira³.

Seus principais usos concentram-se na produção de formaldeído, metil tert-butil éter (MTBE) - aditivo para gasolina - e como combustível puro ou em mistura com gasolina para veículos leves. As principais propriedades físicas do metanol são dadas na tabela I.

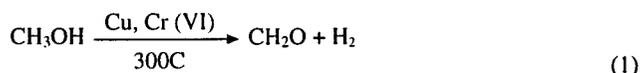
II.1.2. Reações e Obtenção Industrial

As reações do metanol são as típicas da classe dos álcoois. Do ponto de vista industrial, as de maior importância são a desidrogenação, a desidrogenação oxidativa para gerar formaldeído empregando catalisadores metálicos (reação 1)

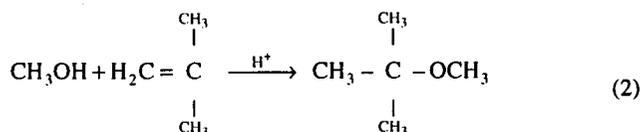
Tabela 1. Propriedades físicas do metanol³.

| Propriedade | Valor |
|--|----------|
| ponto de congelamento, °C | -97,68 |
| ponto de ebulição, °C | 64,70 |
| temperatura crítica, °C | 239,4 |
| pressão crítica, Kpa | 8096 |
| calor de fusão, J/g | 103 |
| calor de vaporização no ponto de ebulição, J/g | 1129 |
| calor de combustão a 25°C, J/g | 22.662 |
| limite de inflamabilidade no ar: | |
| inferior, vol. % | 6,0 |
| superior, vol. % | 36 |
| temperatura de autoignição, °C | 470 |
| ponto de fulgor (vaso fechado), °C | 12 |
| calor específico do líquido a 25°C, J/g.K | 2,533 |
| solubilidade em água | miscível |
| densidade a 25°C, g/cm ³ | 0,787 |
| viscosidade do líquido a 25°C, cP | 0,541 |
| constante dielétrica a 25°C | 32,7 |

e a carbonilação levando ao ácido acético, catalisada por cobalto ou ródio.

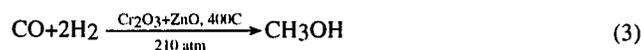


A reação catalisada por ácido entre o isobutileno e metanol (reação 2), para formar o MTBE, importante aditivo para gasolina, vem encontrando aplicação crescente. O crescimento do emprego do MTBE como aditivo oxigenado para gasolina, pode ser medido por sua posição no grupo dos 50 produtos químicos de maior produção nos EUA. Do 18^o lugar em 1994, avançou para o 12^o em 1995, com produção total de cerca de 8,0 milhões de toneladas, tendo crescimento médio de 29,5%⁴.



Além destas, podem ser citadas as reações de formação de ésteres metílicos, e reações com ácidos inorgânicos, como as que formam o nitrato e os haletos de metila.

O método mais antigo de produção industrial de metanol baseia-se na destilação destrutiva de madeira. Praticado desde a metade do século XIX até o começo do século XX, tornou-se no entanto obsoleto. Pode-se obtê-lo também a partir da oxidação de hidrocarbonetos. Atualmente, o processo mais empregado é o de síntese a partir de misturas pressurizadas de hidrogênio, CO e/ou CO₂, em presença de catalisadores metálicos heterogêneos.



II.1.3. Toxicologia

O metanol possui propriedades narcóticas peculiares, sendo também um irritante para as mucosas. Seu principal efeito tóxico é exercido sobre o sistema nervoso, particularmente os nervos ópticos e possivelmente a retina^{3,5}. O efeito sobre os olhos tem sido atribuído a neurite óptica, seguida de atrofia do nervo óptico. Uma vez absorvido, é lentamente eliminado. O

estado de coma produzido por ingestão massiva pode durar de 2 a 4 dias. No corpo, os produtos formados a partir de sua oxidação são o formaldeído e o ácido fórmico, ambos tóxicos. Devido à lentidão com a qual é eliminado, deve ser considerado como um veneno de efeito cumulativo. Ainda que exposições curtas aos vapores não devam causar efeitos prejudiciais, quando se tornam diárias podem resultar em acúmulo de metanol suficiente para provocar danos à saúde.

As exposições severas podem causar vertigem, perda de consciência e paradas respiratória e cardíaca. A ingestão oral de 25 a 100 mL já pode ser fatal. Em casos de exposição menos severa, os sintomas podem ser de fraqueza, fadiga, dores de cabeça, náuseas, além de turvação da vista, fotofobia e conjuntivite, podendo ser seguida de lesões oculares definitivas. Os sintomas com relação aos olhos podem regredir temporariamente, apenas para recrudescer posteriormente e progredir para a cegueira definitiva.

Encontram-se igualmente relatados casos de irritação de mucosas da garganta e do trato respiratório, assim como outros tipos de lesões do sistema nervoso. No contato com a pele, esta pode tornar-se seca e quebradiça. A tabela 2 indica alguns valores estimados de tolerância para exposição a vapores de metanol.

Tabela 2. Valores de tolerância estimados para vapores de metanol³.

| Duração | concentração (mg/L de ar) |
|------------------------|---------------------------|
| exposição não repetida | >1,31 |
| 1 h | 1,31 |
| 8 h | 0,66 |
| 24 h | 0,26 |
| 5 x 8 h | 0,26 |
| 30 dias | 0,013 |
| 60 dias | 0,006 |
| 90 dias | 0,004 |

II.2. Etanol

O etanol, cuja fórmula molecular é CH₃CH₂OH, é um líquido incolor com peso molecular 46,07, tem sido descrito como um dos mais peculiares compostos orgânicos contendo oxigênio, dado sua combinação de propriedades como solvente, germicida, anti-congelante, combustível, depressivo, componente de bebidas, além de grande versatilidade como intermediário químico para outros produtos⁶.

Sob condições ordinárias, é um líquido incolor e claro, volátil, inflamável, possuindo um odor agradável e característico. Suas propriedades físicas e químicas dependem primeiramente do grupo hidroxila, -OH, o qual imputa polaridade à molécula, além de promover interações intermoleculares via ligações de hidrogênio. Essas duas características ocasionam as diferenças observadas entre os álcoois de baixo peso molecular (incluídos aí o metanol e o etanol) e os respectivos hidrocarbonetos. Estudos de espectroscopia no infravermelho mostram que, no estado líquido, as ligações de hidrogênio são formadas pela atração do hidrogênio da hidroxila de uma molécula pelo oxigênio da hidroxila da outra molécula. Tal efeito de associação faz com que o etanol no estado líquido se comporte como um dímero. No estado gasoso, entretanto, ele é um monômero. A tabela 3 sumariza as propriedades físicas do etanol.

II.2.2. Reações e Obtenção Industrial

A química do etanol é, em grande parte, representada pela química do grupo hidroxila. Assim, suas reações características são a desidratação, desidrogenação, oxidação e esterificação.

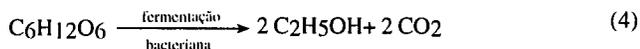
Tabela 3. Propriedades físicas do etanol³.

| Propriedade | Valor |
|--|----------|
| ponto de congelamento, °C | -114,1 |
| ponto de ebulição, °C | 78,3 |
| temperatura crítica, °C | 243,1 |
| pressão crítica, Kpa | 6383,5 |
| calor de fusão, J/g | 104,6 |
| calor de vaporização no ponto de ebulição, J/g | 839,3 |
| calor de combustão a 25°C, J/g | 29676,7 |
| limite de inflamabilidade no ar: | |
| inferior, vol. % | 4,3 |
| superior, vol. % | 19,0 |
| temperatura de autoignição, °C | 793 |
| ponto de fulgor (vaso fechado), °C | 14 |
| calor específico do líquido a 20°C, J/g. °C | 2,42 |
| solubilidade em água | miscível |
| densidade a 20°C, g/cm ³ | 0,789 |
| viscosidade do líquido a 20°C, cP | 1,17 |
| constante dielétrica a 20°C | 25,7 |

Além disso, o átomo de hidrogênio do grupo -OH pode ser substituído por um metal como o sódio, potássio ou cálcio, formando-se o etóxido do metal com a liberação paralela de hidrogênio.

A obtenção industrial de etanol se dá pela síntese a partir do etileno, como sub-produto de determinados processos, ou por fermentação do açúcar, amido ou celulose.

No caso do Brasil, o principal método para obtenção de etanol baseia-se na fermentação de açúcar de cana.



II.2.3. Toxicologia

O etanol não é considerado como sendo muito tóxico, de tal forma que em um ambiente apropriadamente ventilado, a probabilidade de intoxicação por inalação é baixa⁵. O valor limite de tolerância para o vapor no ar foi determinado em 1000 ppm, para uma exposição temporal média (TWA) de 8 horas. A quantidade mínima detectada pelo odor é referida como sendo de 350 ppm. Exposições a concentrações de 5000 a 10000 ppm resultam em irritação dos olhos e das membranas e mucosas do trato respiratório superior. Quando mantidas por uma hora ou mais, podem causar entorpecimento e perda de sentidos. A tabela 4 sumariza os efeitos de exposição a uma larga faixa de concentrações.

O etanol não tem efeito cumulativo no corpo, já que é completamente oxidado a CO₂ e água em um breve intervalo de tempo.

Tabela 4. Concentrações de vapor de etanol e seus efeitos em seres humanos.

| concentração(mg/L de ar) | Efeitos |
|--------------------------|---|
| 10-20 | tosse e corrimento dos olhos e nariz passageiros, desaparecendo após 5 a 10 minutos |
| 30 | lacrimejamento contínuo e tosse acentuada. Tolerável com desconforto |
| 40 | tolerável somente por curtos períodos |
| > 40 | não mais tolerável. Causa asfixia, mesmo por curtos períodos |

Menos de 10% do álcool absorvido é excretado, principalmente na urina, no ar expirado, e na transpiração. A intoxicação e o envenenamento por etanol são provocados quase que invariavelmente pela sua ingestão como bebida, e não pela inalação de vapores. Assim, uma pessoa de 70 Kg deverá ser intoxicada por uma ingestão de etanol de 75 a 80 g, sofrerá entorpecimento com 150 a 200 g e poderá morrer com 250 a 500 g.

Existe alguma controvérsia sobre o fato de ser possível ou não a embriaguez resultante de inalação de vapores do etanol. A experiência tem demonstrado que ela é rara. Não há também evidência concreta de que a inalação do vapor possa causar cirrose. Exposições repetidas, por outro lado, desenvolvem a tolerância no indivíduo, sem que haja uma adaptação fisiológica concomitante. Evidências experimentais⁷ indicam uma associação positiva entre a ingestão moderada de álcool e os níveis do antígeno t-PA endógeno no plasma, o que levaria pessoas que consomem bebidas alcoólicas, moderadamente, a ter menos riscos de sofrer doenças de coração.

III. FONTES DE EMISSÃO DE ÁLCOOIS PARA A ATMOSFERA

III.1. Emissões Naturais

Sabe-se que as plantas emitem uma considerável quantidade de compostos orgânicos voláteis (COV) para a atmosfera. As emissões anuais globais de COV provenientes de vegetação tem sido estimadas entre 500 e 825 toneladas⁸.

Se comparado com a quantidade de espécies vegetais existentes em diferentes partes do planeta, o inventário de emissões de COV ainda é muito escasso. A maior parte das determinações foi realizada no continente norte-americano, focalizando principalmente a emissão de isopreno e terpenos. Assim, os inventários de emissões naturais de COV por plantas são geralmente baseados em dados relacionados ao isopreno, α -pineno, e hidrocarbonetos não-metânicos (HCNM) totais.

Com relação aos HCNM, até recentemente estes eram relacionados basicamente aos monoterpênicos e ao isopreno. Na atualidade, tem-se atribuído grande importância também a muitos outros tipos de compostos, especialmente COV oxigenados, os quais são igualmente emitidos. Arey *et al.*⁹, mostraram que hidrocarbonetos oxigenados podem representar a maior parte das emissões naturais terrestres de COV. Também, Schulting *et al.*¹⁰ relataram que certas espécies de gramíneas emitem (Z)-3-hexen-1-ol e (Z)-3-hexenilacetato, que foram denominados como "álcool e éster de folha". Para certas espécies de sementes plantadas na região central da Califórnia, as emissões de (Z)-3-hexen-1-ol e (Z)-3-hexenilacetato superam as emissões "clássicas" de isopreno e terpenos.

Em trabalho recente, König *et al.*¹¹ foram capazes de determinar as taxas de emissão de mais de cinquenta COV, compreendendo oito espécies de plantas e três diferentes tipos de gramíneas típicos de regiões da Áustria. Como fração dos COV, são relatados dezessete álcoois, entre eles o 2-metil-1-propanol, 1 e 2-butanol, 1 e 3-pentanol, 1-hexanol, linalool, mentol, etc. Nenhuma referência é feita, no entanto, a emissões de metanol e etanol.

MacDonald e Fall⁸, por outro lado, se referem a dados de literatura que relatam quantidades significativas de metanol, detectadas em atmosfera rural e, mais recentemente, em regiões de florestas no sudeste dos E.U.A. Nesse estudo, as concentrações de metanol variaram de 11 ppbv durante o dia a 6 ppbv durante a noite. Para efeito de comparação, as concentrações de isopreno variaram de 6 ppbv durante o dia a 1 ppbv a noite.

O metanol é conhecido por se acumular em sementes em processo de amadurecimento, provavelmente como produto da desmetilação da pectina, por meio da enzima pectinmetilesterase.

Os estudos desenvolvidos por MacDonald e Fall indicam que a principal fonte de emissão de metanol nas plantas são as folhas, as quais possuem taxas comparáveis às de emissão de isopreno.

III.2. Emissões Artificiais

Durante as duas últimas décadas, cresceu e consolidou-se a tendência ao uso de etanol, metanol e outros combustíveis derivados da biomassa como uma alternativa de energia mais "limpa" do que a gerada por combustíveis fósseis^{12,13,14}. O setor de transporte consome 25% da energia mundial, além de produzir cerca de 22% do CO₂ emitido para a atmosfera¹⁵. A adição de álcool à gasolina é vista como uma solução para a queima de misturas com menor emissão de monóxido de carbono (CO). Entretanto, é importante ressaltar que devido à ausência de parâmetros de controle de emissão, não são conhecidos ou levados em consideração dados sobre as emissões causadas por evaporação e combustão incompleta, ou reações secundárias que ocorrem com estes compostos no ar atmosférico.

O Programa Nacional de Produção de Etanol de Cana de Açúcar (PROÁCOOL) foi instituído em 1975, com o objetivo de incentivar e subsidiar a produção de etanol que seria utilizado como combustível veicular. Logo depois, em 1979, foi introduzido o primeiro veículo movido a etanol hidratado. Em 1985, a fração de carros movidos a "gasool", mistura etanol-gasolina 22:78 (% v/v), era de aproximadamente 20% nas grandes cidades. Em 1993 a frota brasileira movida a álcool era avaliada em 4,2 milhões de veículos. No começo da década de 90 em Salvador, cerca de 41% dos veículos eram movidos a álcool hidratado, enquanto os 50% correspondentes a veículos a gasolina utilizavam na realidade a mistura gasolina-álcool. Estes dados eram mais ou menos extrapoláveis para outras grandes cidades brasileiras, devendo entretanto ter sofrido variações nos últimos anos em função de um novo aumento na procura por carros a gasolina. A produção de carros a álcool, que já atingiu 76% do total produzido no país em 86, caiu para menos de 1% em 96/97¹⁵. A frota nacional de veículos movidos a etanol hidratado, vem se mantendo no patamar de 4 milhões de unidades¹⁵. Dados publicados recentemente¹⁶ mostram que no estado do Rio de Janeiro, de um total de 2,5 milhões de veículos (leves e pesados), 1,8 milhões, ou 72%, rodam a base da mistura gasolina - álcool, enquanto apenas 507 mil, ou cerca de 20%, ainda usam o etanol hidratado.

Por outro lado, a estabilização do preço dos combustíveis e o aumento na venda de automóveis, ocorridos logo após a implantação do Plano Real (julho/94), levaram a um crescimento significativo da frota veicular trafegando diariamente nas cidades. Uma vez que a engenharia de trânsito e as reformas urbanas não foram capazes de acompanhar ou prever este crescimento, vem-se observando, freqüentemente, a formação de grandes congestionamentos principalmente nas horas de "pico" de tráfego. Pode-se supor daí que as emissões de combustíveis não queimados e seus produtos secundários tenham também aumentado de 1994 para cá. Estima-se¹³ que o etanol compareça na emissão do escapamento numa proporção da ordem de 50 a 85%, dependendo da tecnologia aplicada.

As propriedades que fazem do etanol um combustível distinto da gasolina são o calor de combustão mais baixo, uma razão estequiométrica ar:combustível diferente, calor de vaporização mais alto e um ponto de ebulição único, ao contrário da gasolina que destila em uma faixa. O calor de combustão mais baixo implica no uso de mais etanol para produzir a mesma energia no interior da câmara de combustão^{13,14}.

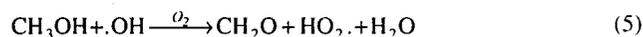
Em face ao exposto, o impacto do uso de álcool ou misturas gasolina / álcool deve ser avaliado, na medida em que metanol ou etanol, através de seus produtos de oxidação, tais como aldeídos de baixo peso molecular, cetonas e ácidos carboxílicos tem papel fundamental nos processos de fotooxidação na atmosfera¹⁷.

IV. REATIVIDADE DOS ÁLCOOIS NA ATMOSFERA

Com relação aos compostos carbonílicos, sabe-se que os mesmos tem papel decisivo na formação do "smog" fotoquímico, em áreas urbanas ou remotas¹⁸. Os fotooxidantes são formados na atmosfera quando compostos orgânicos reativos interagem com óxidos de nitrogênio sob ação de radiação UV. Como resultado, compostos altamente tóxicos, tais como o nitrato de peroxiacetila (PAN) e o nitrato de peroxipropila (PPN) são formados. Esses compostos têm um efeito lacrimante agudo, danificam plantas e atacam artefatos de borracha, sendo ainda instáveis, especialmente a altas temperaturas, quando se decompõem para formar substâncias mais simples, como nitrato de metila e CO₂.

Já os ácidos carboxílicos podem ser a principal fonte de acidez livre nas precipitações pluviométricas, especialmente em regiões onde seja rara a ocorrência de ácidos minerais fortes. Uma grande variedade de compostos carbonílicos e de ácidos carboxílicos tem sido identificados e quantificados em fase vapor, líquida ou em forma de aerossol, consequência do grande interesse que vem despertando recentemente devido a sua participação em reações atmosféricas.

O papel na atmosfera dos álcoois alifáticos simples é altamente controlado pelas reações com os radicais .OH, uma vez que reações de fotólise, reações com O₃ e com radicais .NO₃ são desprezivelmente lentas. Atualmente, sabe-se muito pouco a respeito dos mecanismos de oxidação na atmosfera de compostos oxigenados do tipo álcoois e éteres. As constantes de velocidade de reação com radicais .OH, para metanol e etanol a 298 K, foram calculadas em 0,90 e 3,4 . 10¹² cm³ . molécula⁻¹ . s⁻¹ respectivamente, conforme as reações esquematizadas abaixo¹⁸:



Os tempos de meia-vida na atmosfera, calculados a partir dos valores de constante determinados acima, tomando por base uma concentração de .OH igual a 1,0 x 10⁶ moléculas . cm⁻³ são, respectivamente, de cerca de 9 dias para metanol e 2,5 dias para etanol¹⁹.

Uma comparação simples entre metanol e etanol, em termos de capacidade potencial na formação de ozônio, leva a reatividades de 4 a 5 vezes maiores para o etanol^{18,20}.

Não obstante a reatividade do metanol frente aos radicais .OH ser relativamente baixa, quando comparada a outros compostos orgânicos oxigenados (como por exemplo o dimetil éter, com k=2,5.10¹² cm³ . molécula⁻¹ . s⁻¹), ele é potencialmente um melhor precursor da formação de ozônio. Isso se explica pelo tipo de espécies formadas na reação com o radical .OH. A oxidação atmosférica do metanol gera formaldeído, extremamente reativo, o qual leva à formação de radicais hidroperóxido, segundo as possíveis reações abaixo:



Os radicais hidroperóxido são capazes de oxidar o NO a NO₂.



Deste modo a concentração atmosférica de O₃ aumenta pois

o estado estacionário de equilíbrio entre NO, NO₂ e O₃ é perturbado quando o balanço entre NO e NO₂ é alterado.

Quanto ao principal produto de oxidação atmosférica do dimetil-éter, o formiato de metila, este não favorece de maneira significativa a geração de ozônio.

O uso de etanol em atmosferas relativamente pobres em óxidos de nitrogênio (EtOH / NO_x ≥ 10) pode ser atrativo em termos de redução na formação de ozônio. Por outro lado, pode levar não só à maior formação de acetaldeído, como também de nitrato de peroxiacetila (PAN)¹⁸. De 76 a quase 100% do aldeído formado durante a combustão em veículos movidos a etanol corresponde ao acetaldeído^{21,22,23,24}. Foi observada no Rio de Janeiro²⁵, uma relação inversa entre as concentrações de acetaldeído e PAN, ou seja, uma diminuição na concentração de acetaldeído era acompanhada por um aumento na concentração de PAN, cerca de duas horas depois.

A não utilização ou o uso de catalisadores ineficientes em veículos movidos a álcool ou misturas gasolina-álcool, leva a um aumento nos níveis de emissão de formaldeído e, principalmente, acetaldeído, além de ter um efeito potencial no crescimento das concentrações de "gases estufa", como CO₂, metano, óxidos de nitrogênio, etc². A variação global na concentração de CO₂ na atmosfera devida à combustão de álcool, depende basicamente da forma como o mesmo é produzido. Em caso de ser via transformação de produtos petroquímicos, pode-se esperar um acréscimo. Por outro lado, sendo produzido a partir de biomassa (ex. cana de açúcar), o consumo de CO₂ no processo de crescimento da matéria-prima deve contrabalançar a sua emissão durante a queima em motores.

Metanol e etanol podem ainda reagir com SO₂ e ácido sulfúrico na atmosfera para formar os respectivos sulfato de dimetila e de dietila (DMS e DES). O DMS, que tem sido detectado em diversos estudos, é altamente tóxico e mutagênico, tendo sido classificado como um provável agente cancerígeno para seres humanos. Pouco se sabe, no entanto, sobre a possível formação na atmosfera de DES, e sua potencial atividade cancerígena ou qualquer outro tipo de toxicidade a ele associada²⁰.

V. DETERMINAÇÃO DE METANOL E ETANOL

A necessidade de uma avaliação mais criteriosa do papel do metanol e etanol nas reações atmosféricas, exige metodologias analíticas confiáveis para medir suas concentrações no ar, em nível de traços. Entretanto, no que diz respeito aos álcoois de baixo peso molecular, os dados disponíveis em literatura ainda não indicam que tenha se chegado a uma metodologia adequada, seja na amostragem ou na determinação propriamente dita, devido principalmente às faixas de concentração no ar e às interferências de outros compostos orgânicos nos métodos de coleta.

Grande parte dos métodos analíticos desenvolvidos para metanol e etanol, encontra maior aplicação na indústria de bebidas e nas áreas da química forense e toxicológica. A determinação de etanol é provavelmente uma das análises mais efetuadas em laboratórios de toxicologia e de análises forenses. Por outro lado, sua quantificação rápida, precisa e exata em bebidas é importante para o processo e para o controle de qualidade na indústria alimentícia^{26,27,28}. Entre os métodos empregados, pode-se destacar os baseados em automação por injeção em fluxo (FIA), acoplados a reações utilizando enzimas imobilizadas tais como a *álcool oxidase* (AOD) e *álcool desidrogenase* (ADH), segundo respectivamente as reações abaixo:



No caso da reação 12, o peróxido de hidrogênio formado é detectado eletroquimicamente a +700 mV. A sensibilidade relatada para o método é de 0,0001% (v/v) em etanol²⁷. Na reação com *álcool desidrogenase* (reação 13), a forma reduzida da coenzima (NADH) é determinada espectrofotometricamente a 340 nm ou, alternativamente, por espectrofluorimetria ou amperometria, sendo o limite de detecção referido como sendo de 0,0025% (v/v) em etanol²⁸. As reações acima têm sido também empregadas na construção de biosensores. Dennison *et al.*²⁹ relatam a detecção indireta de vapor de etanol, em concentrações na faixa de 50 a 250 ppm, usando biosensores a base da enzima ADH imobilizada sobre suporte (reação 13).

A determinação quantitativa de álcoois alifáticos por cromatografia líquida tem se ressentido da falta de um detector sensível. Os álcoois alifáticos não possuem grupamentos cromóforos ou fluoróforos, para a detecção por espectrofotometria ou espectrofluorimetria, respectivamente, além de serem considerados eletroquimicamente inativos em potenciais constantes. Vários compostos aromáticos são facilmente detectados por oxidação em eletrodos inertes, como por exemplo ouro, platina e carbono vítreo. O efeito do anel aromático é o de estabilizar, por ressonância, os radicais-livres formados em etapas de oxidação unieletrônica. Este tipo de estabilização, por outro lado, não está presente nos compostos orgânicos alifáticos, como as aminas e os álcoois. Daí resultam velocidades de oxidação extremamente lentas, mesmo para as reações termodinamicamente favorecidas.

Alternativamente, a estabilização pode ser tentada via adsorção do radical na superfície de um metal nobre servindo como eletrodo, e que possua orbitais *d* insaturados. Em contrapartida, ela é acompanhada pelo "envenenamento" da superfície do eletrodo por diversos produtos de oxidação, levando à sua desativação. Assim, o que normalmente é tomado como sendo não reatividade do composto alifático, pode ser na verdade consequência deste "envenenamento". Uma solução proposta para esse problema pode ser o emprego de detecção por amperometria pulsada^{30,31}. Neste caso, a polarização do eletrodo está alternando-se continuamente entre uma voltagem anódica e uma catódica, o que proporciona a limpeza e reativação constantes da sua superfície. Com o emprego dessas condições, etanol e metanol podem ser detectados em eletrodos de platina e ouro. As melhores condições de sensibilidade foram obtidas empregando-se o eletrodo de platina em fase móvel ácida (HClO₄ 50 mM). Dessa forma, os limites de detecção relatados para metanol e etanol foram, respectivamente, 0,1 e 0,2 ppm³⁰.

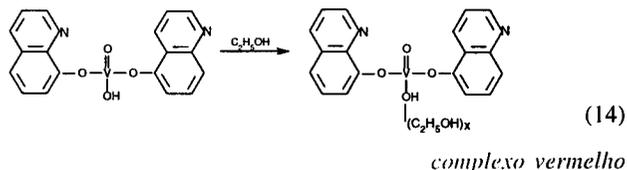
Montalvo e Ingle Jr.³², fizeram uso da quimioluminescência observada durante a oxidação de etanol por permanganato de potássio em meio fortemente ácido. Foram estudados diversos tipos de ácidos e sua influência no sinal detectado. Uma vez selecionado o ácido capaz de produzir os melhores resultados (HNO₃), o limite de detecção do método alcançou valores de 0,3% (v/v), tendo o mesmo sido aplicado em amostras de bebida (gim).

A determinação de etanol em bebidas pode também ser realizada por meio de espectrofotometria no infravermelho. Perez Ponce *et al.*³³ descrevem um método em que a amostra de bebida não tratada, é aquecida em um reator de Pyrex a uma temperatura entre 80 e 100°C. O vapor de etanol isento de água e açúcares é então arrastado, por corrente de N₂, para uma célula de gás, onde é analisado na faixa de 950 a 1150 cm⁻¹. O limite de detecção referido é de 0,02% v/v.

V.1. Determinação de metanol e etanol atmosféricos

A análise de metanol e etanol em fase vapor no ar atmosférico, não apresenta, até o momento, um método que seja ao mesmo tempo direto, sensível e seletivo para esses compostos. Hayes *et al.*³⁴ relatam o desenvolvimento de um amostrador-sensor seletivo para etanol, baseado na reação

desse álcool com o oxinato de vanádio - um éster fenólico do ácido ortovanádico -, que encontra-se imobilizado em uma matriz polimérica. O produto da reação é um complexo colorido vermelho, e a concentração de etanol pode ser associada à intensidade da cor desenvolvida pelo mesmo, a qual é lida diretamente. A reação em questão é mostrada a seguir.



Esse sensor, no entanto, além de encontrar-se em um estágio inicial de desenvolvimento, apresentou até o momento sensibilidades muito baixas, sendo da ordem de 1200 ppm para vapor de etanol na atmosfera, o que pode fazê-lo adequado para ambientes altamente contaminados, mas não para o monitoramento de áreas urbanas. Além disso, os autores relatam problemas que ainda persistem com a reprodutibilidade na formação de cor para uma dada concentração de etanol.

A determinação de metanol e etanol na atmosfera envolve nitidamente dois aspectos: o primeiro deles é o que trata da amostragem propriamente dita, enquanto o segundo diz respeito à quantificação dos álcoois amostrados. Cada um será tratado separadamente a seguir.

V.1.1. Amostragem de metanol e etanol atmosféricos

A literatura recente que aborda a questão da análise de poluentes atmosféricos, tem dedicado um grande espaço aos problemas associados à coleta de amostras e à concentração de micropoluentes. A amostragem é um dos estágios mais difíceis no conjunto de procedimentos analíticos de determinação de poluentes, uma vez ser a atmosfera um sistema químico lábil, contendo vários compostos quimicamente ativos em baixas concentrações, sendo afetados por fatores tais como umidade, oxidantes e radiação solar, entre outros¹.

A amostragem de metanol e etanol em fase vapor requer, primeiramente, um procedimento de pré-concentração, devido às baixas quantidades presentes desses compostos no ar atmosférico. Isto pode ser feito pela passagem de determinado volume de ar através de um borbulhador ou "impinger" contendo água, por coleta através de cartuchos de adsorvente sólido (figura 1) ou por técnicas de criamostragem. Em procedimentos de pré-concentração, os problemas que podem ocorrer de forma associada envolvem a co-captura de substâncias que diferem grandemente em propriedades químicas e concentração, sendo muitas delas reativas, instáveis e sujeitas a oxidação, hidrólise e outras reações. Além disso, uma maior concentração de substâncias na solução aquosa ou no adsorvente, aumenta a probabilidade de interações químicas e transformações irreversíveis, as quais podem ser catalisadas pela superfície do adsorvente ou pelo pH da solução¹.

A coleta dos álcoois em água pura contida em borbulhadores tem sido freqüentemente utilizada, principalmente em amostras geradas por emissões em testes de bancada, onde as condições experimentais são melhor controladas³⁵. Seu emprego em campo, todavia, não é prático, pois envolve a manipulação de soluções no próprio local da amostragem. Do mesmo modo, a criamostragem também apresenta inconvenientes práticos para ser utilizada em campo.

A melhor alternativa, a princípio, para a coleta e pré-concentração de metanol e etanol em fase vapor, vem a ser portanto a adsorção em um sólido. Volumes variáveis de ar são passados através de uma coluna do adsorvente com grande área superficial, após o que os compostos retidos e concentrados são recuperados, seja por dessorção por aquecimento ou por eluição

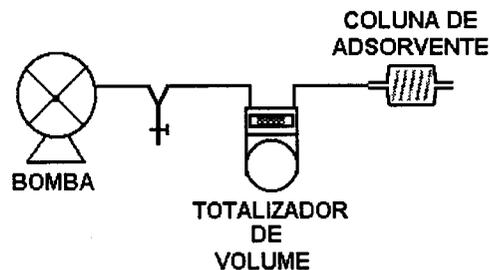


Figura 1. Esquema para amostragem de ar atmosférico, com microcoluna de adsorvente sólido.

com um solvente apropriado. Colunas contendo adsorventes sólidos ocupam pequeno volume e são de fácil utilização e transporte, tornando a técnica adequada para amostragens em campo. A aplicação de adsorventes sólidos para a amostragem e pré-concentração de substâncias no ar, vem crescendo nessa década, tanto na área de estudos da atmosfera como em higiene industrial.

Os adsorventes sólidos utilizados para coleta e/ou pré-concentração de contaminantes atmosféricos, devem preencher uma série de requisitos, tais como: i) reter eficientemente pequenas massas de contaminantes, e mantê-las até que a análise possa ser efetuada; ii) sua capacidade em termos de massa retida de composto(s) deve ser suficientemente alta; iii) não devem reagir com os compostos, enquanto estes estiverem armazenados, e iv) devem adsorver quantitativamente os contaminantes de interesse, mesmo na presença de outros. A tabela 5 apresenta características de alguns adsorventes sólidos de uso comum.

Os adsorventes sólidos mais apropriados para a amostragem de metanol e etanol atmosféricos, são os capazes de reter compostos polares e voláteis. Entre os adsorventes mais empregados na análise de compostos atmosféricos em fase vapor, estão os polímeros porosos, a sílica, a alumina e aqueles a base de carvão ativado.

O carvão ativado é um adsorvente em geral bastante eficiente, podendo ser utilizado tanto para reter compostos orgânicos voláteis e apolares, como também os polares, embora para esses últimos ocorra normalmente dificuldade para a posterior dessorção. O carvão obtido da casca de côco é considerado como sendo de múltiplo propósito, enquanto o obtido de petróleo, embora menos ativo, também pode ser empregado. As colunas ou tubos de adsorção contendo carvão ativado possuem certas desvantagens. A umidade do ar tende a diminuir a eficiência de coleta, enquanto substâncias co-adsorvidas podem remover por deslocamento os contaminantes de interesse. Além disso, em certos casos, os tempos de amostragem relativamente longos podem exceder o "breakthrough" do adsorvente para compostos muito voláteis. Define-se como volume de "breakthrough", o volume de ar ou gás de arraste, por grama de adsorvente, que atravessa a coluna até o momento em que os compostos adsorvidos começam a ser liberados na sua extremidade oposta.

Adsorventes a base de polímeros porosos - tais como Tenax[®], Porapak[®], Chromosorb[®], etc. - são relativamente inertes, hidrofóbicos e de grandes áreas superficiais, sendo usualmente empregados na amostragem de compostos de alto peso molecular e alto ponto de ebulição. Para compostos voláteis, a eficiência de adsorção é freqüentemente baixa, conduzindo não raramente à baixos valores de "breakthrough". Devido à sua alta estabilidade térmica e grande capacidade de reter compostos de diversos pesos moleculares e polaridades, o Tenax[®] é mais empregado que qualquer outro polímero poroso. No entanto, deve-se ter em consideração que a sua eficiência é baixa na adsorção de álcoois, cetonas, éteres e cloridocarbonetos. Mesmo para baixos volumes de ar coletados (0,5 a 5,0 L) o volume de "breakthrough" é em geral ultrapassado.

Sílica gel e alumina são usualmente empregados como um complemento ao carvão ativado, na amostragem e concentração de compostos polares no ar, particularmente aminas, compostos halogenados e oxigenados, além de hidrocarbonetos. Possuindo em sua superfície grupos silanol (-SiOH), que lhe conferem um caráter polar, o grau de retenção de um composto em sílica é função de sua polaridade, havendo uma correlação entre o calor de adsorção da substância e o momento de dipolo da molécula, conforme ilustrado na tabela 6. Como consequência, em geral indesejável, ela é capaz de reter fortemente o vapor d'água, o que leva à desativação de seus sítios e a valores de "breakthrough" relativamente pequenos para os compostos de interesse, por conta do deslocamento frontal provocado pela frente de umidade. Sendo assim, a afinidade pelo vapor d'água torna-se um fator limitante. Em atmosferas secas, contudo, ela é um excelente adsorvente.

Na amostragem de contaminantes muito leves (hidrocarbonetos do tipo C₁-C₂), pode ser necessário o uso de baixas temperaturas na coluna para que a retenção seja quantitativa. A dessorção é usualmente feita com o uso de solventes polares, tais como água, metanol, dimetilsulfóxido, etc. Na amostragem de álcoois, os mesmos podem ser eluídos, por exemplo, com água¹. O comportamento da alumina como adsorvente se assemelha ao da sílica gel.

A escolha do adsorvente apropriado para coletar traços de contaminantes no ar, é determinada pelas propriedades químicas e físicas dos contaminantes em questão, além de parâmetros de amostragem tais como a velocidade do fluxo de ar através da coluna de adsorvente, o volume de ar coletado, a temperatura durante a coleta, a umidade relativa do ar e a coadsorção de outros contaminantes.

A velocidade do fluxo de uma amostra de ar através de um tubo contendo adsorvente, deve ser tal que o volume necessário para a determinação quantitativa dos contaminantes de interesse seja atingido no menor intervalo de tempo possível. Se esta velocidade é muito alta, todavia, a resistência da coluna ao fluxo aumenta e o tempo de passagem dos contaminantes pela mesma pode tornar-se muito curto, caso em que a adsorção pode não se concretizar. Velocidades de 100 mL a vários litros por minuto são comuns, e sua grandeza irá depender fundamentalmente da relação desejada entre tempo de coleta e massa coletada e da queda de pressão ocasionada na coluna. Quanto à influência da velocidade sobre a eficiência de adsorção dos compostos, esta varia com o tipo de adsorvente empregado.

Uma coluna de adsorção é, de certa forma, como uma coluna cromatográfica, e com a passagem de um fluxo de gás os compostos retidos tendem a migrar através dela. O volume

Tabela 5. Sistemas de adsorção-dessorção para análise de poluentes¹.

| <i>Adsorvente</i> | <i>Solvente dessorvedor</i> | <i>Tipo de amostra</i> |
|---|---|---|
| carvão ativado | CS ₂ , diclorometano, éter dietílico, metanol | cloro de metila, cloro de vinila, compostos alifáticos e aromáticos, acetatos, cetonas, álcoois, etc. |
| sílica | metanol, etanol, água, éter dietílico | compostos polares e de alto ponto de ebulição, álcoois, fenóis, aminas alifáticas e aromáticas, aromáticos clorados |
| alumina ativada | água, metanol, éter dietílico | compostos polares e de alto ponto de ebulição, difíceis de recuperar da sílica gel, álcoois, glicóis, cetonas, aldeídos, etc. |
| polímeros porosos (Amberlite XAD, Tenax, Chromosorb, Porapak, etc) | CS ₂ , dietil éter, álcoois | larga faixa de compostos: fenóis, orgânicos ácidos e básicos, orgânicos multifuncionais |
| adsorventes contendo carbono (Saran, Carbosieves, Ambersorbs, etc.) | éter dietílico, hexano | compostos altamente voláteis, para os quais funciona melhor do que carvão ativado |
| adsorventes impregnados (cobertos com reagentes) | dessorção térmica ou eluição com solvente adequado (ex.: MeCN, metanol, etc.) | compostos contendo grupos funcionais e compostos com propriedades químicas específicas |

Tabela 6. Calores de adsorção para substâncias de diferentes polaridades em sílica gel¹.

| <i>Composto</i> | <i>Calor de adsorção (J / cm² . 10⁻⁷)</i> | <i>Constante dielétrica a 20°C</i> | <i>Momento de dipolo (D)</i> |
|-----------------|---|------------------------------------|------------------------------|
| n-octano | 5 | 1,95 | 0 |
| ciclohexeno | 11 | 2,02 | 0 |
| benzeno | 31 | 2,28 | 0 |
| metanol | 140 | 33,62 | 1,70 |
| água | 143 | 80,40 | 1,85 |

de "breakthrough" é função do tipo de composto e adsorvente, da concentração do composto na amostra, da temperatura da amostragem e da presença e tipo de interferentes na amostra. Compostos voláteis possuem em geral um volume de "breakthrough" baixo. Em consequência, o volume máximo de amostragem, idealmente, deve ser menor do que o volume de "breakthrough" para o composto mais volátil de interesse presente na amostra. Essa restrição tende a causar problemas quando o intuito é determinar compostos em muito baixas concentrações, já que no caso há necessidade de amostrar grandes volumes de ar. A tabela 7 apresenta valores de "breakthrough" determinados para metanol e etanol, em diversos tipos de adsorventes

Os resultados expostos na tabela refletem a dificuldade normalmente encontrada na determinação de metanol e etanol em atmosfera. Com exceção do Carboxen SIII, todos os demais adsorventes apresentam volumes de breakthrough extremamente baixos, considerando-se a concentração usualmente encontrada para estes compostos no ar, e a massa de adsorvente contida nas colunas de amostragem normalmente empregadas (entre 300 e 2000 mg). A 40°C, contudo, o volume de breakthrough do mesmo cai para 4,0 e 30,0 L/g, respectivamente, para metanol e etanol.

Estudos realizados indicam existir uma correlação entre o volume dos poros do sólido adsorvente e a quantidade de composto adsorvida por ele. Nesse caso, a eficiência na adsorção independe da área superficial e da estrutura do adsorvente, sendo função apenas da conformidade estérica existente entre os poros do adsorvente e as moléculas do composto.

Ainda que a eficiência na adsorção aumente com um decréscimo de temperatura, a geração de baixas temperaturas no sítio da amostragem pode não ser prática, além de haver o risco de congelamento do vapor d'água presente no ar, o que desativaria o adsorvente. Salvo para compostos extremamente voláteis, o ideal é realizar a amostragem à temperatura ambiente. Aumentos de temperatura levam à diminuições no volume de "breakthrough". Para o carvão ativado, por exemplo, a cada aumento de 10°C corresponde um decréscimo entre 1 e 10% no volume de "breakthrough"¹. Durante a armazenagem da amostra, é recomendável o emprego de baixas temperaturas, já que nesse período pode ocorrer migração dos compostos adsorvidos com a consequente perda dos mesmos.

O volume de "breakthrough" também é reduzido pela presença de umidade no ar. Ainda que uma pequena fração das moléculas de água possa realmente ser adsorvida pelo sólido, sua presença na amostra poderá afetar o equilíbrio adsorção-dessorção dos compostos de interesse, principalmente no caso destes ocorrerem em concentrações muito baixas. Adsorventes polares, tais como sílica e alumina, adsorvem água em muito maior intensidade que muitos compostos orgânicos. Como

consequência, tem-se não só a redução do comprimento efetivo da coluna, mas também o progressivo deslocamento dos compostos adsorvidos anteriormente.

No estudo do comportamento dinâmico de um determinado conjunto adsorvente-adsorvato, quase sempre o sistema não envolve a presença de outros compostos, que não aqueles de efetivo interesse. Entretanto, se duas ou mais substâncias da amostra real estiverem interagindo com o adsorvente, aquelas que se ligarem mais fortemente a ele irão deslocar as outras, reduzindo o comprimento efetivo da coluna para estas. A competição da água, abordada no parágrafo acima, pode ser encarada assim como um fenômeno de coadsorção. Em adsorventes polares, compostos com maiores constantes dielétricas e momentos de dipolo serão retidos mais fortemente. Entre as substâncias apolares, prevalecem as de maior ponto de ebulição ou maior volume molecular. Atualmente, estão sendo desenvolvidos^{38,39} estudos no sentido de selecionar um material para a amostragem de álcoois que alie boa capacidade de retenção com volumes de "breakthrough" satisfatórios para os níveis de concentração esperados de metanol e etanol no ar atmosférico urbano.

A recuperação para análise dos compostos retidos no adsorvente, envolve uma etapa de dessorção. Os métodos de dessorção mais empregados são a extração com solvente, a dessorção térmica e a extração em soxhlet. Com menor utilização tem-se a dessorção em vácuo e a dessorção em vapor. Na extração com solvente, o sólido adsorvente é retirado da coluna e posto em contato - em frasco selado e por um período de tempo - com um pequeno volume (ca. 0,5 mL/100 mg) do solvente extrator. O período de tempo em que sólido e solvente permanecem em contato é o necessário para que a extração seja quantitativa, podendo ser reduzido mediante o auxílio, por exemplo, de sonicação. Outra alternativa não envolvendo a destruição da coluna, é fazer com que o solvente extrator percole lentamente através do adsorvente. Durante o processo, as substâncias retidas são eluídas (0,5 a 10,0 mL/min) e a solução coletada em um frasco apropriado. Um artifício usualmente empregado para aumentar a eficiência da extração, é percolar o solvente extrator em sentido inverso ao do fluxo de ar empregado durante a amostragem. Dentre os solventes extratores, o dissulfeto de carbono -CS₂- é geralmente empregado na extração de compostos orgânicos de carvão ativo, com a vantagem de não produzir sinal nos detectores de ionização em chama, largamente empregados em análises por cromatografia em fase gasosa. A desvantagem é sua alta toxicidade. Mais uma vez, a escolha do solvente extrator irá depender das características do adsorvente, do composto que se deseja extrair, da técnica usada posteriormente na análise e, em menor escala, de outros fatores tais como segurança e toxicidade. Solventes polares como metanol e água são quase sempre

Tabela 7. Volumes de "breakthrough" (L/g) a 20°C para metanol e etanol em diversos adsorventes.

| Adsorvente | Volume de "breakthrough" (L/g) @ 20°C | | Referência |
|-----------------|---------------------------------------|-------|------------|
| | MeOH | EtOH | |
| Tenax TA 35/60 | - | 0,9 | 36 |
| Tenax TA 60/80 | - | 1,3 | 36 |
| Tenax GR 60/80 | - | 2,7 | 36 |
| Carbograph TD-1 | - | 0,80 | 36 |
| 40/60 | | | |
| Tenax TA | 0,362 | 1,80 | 37 |
| Carbotrap C | 0,006 | 0,013 | 37 |
| Carbotrap | 0,250 | 0,550 | 37 |
| Porapak T | 3,60 | - | 1 |
| Chromosorb 107 | 3,25 | - | 1 |
| Carboxen 569 | 0,950 | 3,30 | 37 |
| Carboxen SIII | 7,50 | 55,0 | 37 |

usados para extrair compostos retidos em adsorventes polares, tais como sílica ou alumina.

A principal vantagem da dessorção térmica sobre a extração com solvente é que na primeira não ocorre a diluição dos compostos. Dessorvendo e analisando toda a massa retida do composto, o ganho em sensibilidade pode ser da ordem de 10^2 a 10^3 . O método é frequentemente empregado para extrair substâncias retidas em adsorventes cromatográficos a base de polímeros porosos. Seu uso é todavia mais raro em carvão ativado e outros adsorventes com altas áreas superficiais, seja por uma baixa cinética de dessorção, seja pela possibilidade de ocorrência de reações composto/adsorvente ou entre compostos nas temperaturas requeridas ao processo. Para a sílica, a dessorção térmica só é recomendada para a recuperação de hidrocarbonetos na faixa $C_1 - C_3$, a temperaturas não superiores a 100°C , caso em que a probabilidade de reações secundárias é baixa¹. Durante o processo de dessorção térmica, a temperatura na coluna do adsorvente não atinge instantaneamente o valor final desejado, mas cresce segundo uma taxa que irá depender das características de projeto do equipamento. Assim, os compostos retidos vão sendo progressivamente dessorvidos da superfície do sólido na medida em que se atinge uma temperatura favorável ao deslocamento do equilíbrio *adsorção* \rightleftharpoons *dessorção*. Para os compostos muito voláteis, no entanto, a dessorção ocorre em temperaturas relativamente baixas ($< 100^\circ\text{C}$) e a difusão se faz a velocidades aproximadamente iguais, sendo freqüente a saída de todos eles em uma única frente. No caso de serem analisados, por exemplo, em um sistema cromatográfico, o sinal detectado irá corresponder então à uma mistura, ao invés dos componentes separados. Uma possível alternativa para corrigir o problema envolve a reconcentração (via criogenia) da mistura no início da coluna analítica e, em seguida, o aquecimento programado da coluna para a separação cromatográfica das substâncias o que, em geral, produz resultados satisfatórios.

V.1.2. Quantificação de metanol e etanol

A coleta do metanol e etanol em atmosfera, segundo um dos procedimentos descritos na seção precedente, deve ser seguida da quantificação dos mesmos. Uma das técnicas mais adequadas à análise de metanol e etanol é a cromatografia, líquida (CL) ou gasosa (CG). A cromatografia líquida, entretanto, apresenta alguns inconvenientes quando comparada à gasosa, tais como uma menor eficiência na separação dos compostos, falta de um detector sensível ou seletivo para os mesmos, além de um custo relativamente mais alto, devido ao consumo de solventes especiais na fase móvel. Essas diferenças tornam-se mais perceptíveis ainda quando se empregam colunas capilares para a análise por CG.

A cromatografia gasosa (CG) permite a separação de substâncias voláteis, baseando-se na migração diferencial dos compostos que movimentam-se em um fluxo de gás (fase móvel), em relação a uma fase estacionária que pode ser um sólido ou um filme líquido depositado sobre um suporte sólido. A migração diferencial se estabelece a partir dos diferentes equilíbrios de partição em que cada um dos compostos se distribui entre as duas fases. Os equilíbrios de partição e, conseqüentemente, a separação dos compostos, podem ser alterados pela modificação das propriedades da fase estacionária ou por alterações nas densidade e viscosidade do gás da fase móvel, através de uma mudança na temperatura do mesmo.

Atualmente, a forma de CG que predomina em análises quali e quantitativas é a executada com colunas capilares de alta resolução (CGAR), cujo diâmetro interno é da ordem de 0,2 mm e o comprimento típico de 25 a 30m. Pode-se eventualmente usar-se CG com colunas de diâmetro ligeiramente superior (tipicamente 0,53 mm) as quais são comumente conhecidas como "megabore". A principal diferença nos dois casos é

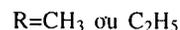
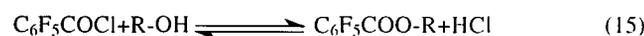
quanto ao volume da amostra injetado para a análise. O uso de CGAR se distingue por uma série de fatores, os quais são responsáveis por seu rápido avanço e domínio sobre a CG com colunas recheadas. Sua eficiência de separação é superlativamente maior, as análises mais rápidas, a detecção mais sensível e parâmetros de separação, tais como programação de temperatura e velocidade linear do gás (fase móvel) tem melhor reprodutibilidade entre análises¹. A CGAR é de ampla utilização na análise de poluentes ambientais, principalmente com uso de colunas capilares de fase estacionária quimicamente ligada ao suporte sólido. Tais colunas tem como vantagens em relação às de fase mecânica depositada, maiores resistências térmica e mecânica (menor "sangramento"), o que reverte na possibilidade do emprego de filmes mais espessos.

Enquanto na coluna cromatográfica é executada a separação dos compostos, no detector é feita a sua quantificação e/ou identificação. A determinação é feita em um fluxo de gás de arraste (fase móvel) ao qual, em princípio, o detector responde com sensibilidade diferente à manifestada em presença do analito. As características de um detector determinam, em ampla escala, as características gerais de funcionamento de um sistema cromatográfico. A seletividade em uma determinação é função das seletividades da coluna e do detector. Na prática, é sempre proveitoso o emprego de um detector que alie uma alta sensibilidade à seletividade frente aos compostos de interesse.

Junto à seletividade e alta sensibilidade, outras características desejáveis a um detector são uma alta faixa de linearidade na resposta, respostas rápidas à presença do analito, facilidade de operação e não destrutividade da amostra, essa última particularmente importante quando se trabalha com cromatografia preparativa ou com detectores em série. Os detectores mais comuns atualmente empregados em CG são os que medem uma concentração instantânea de analito (detectores dependentes de concentração), ou a massa de um analito na fase móvel (detectores dependentes de massa). A tabela 8 apresenta as propriedades mais importantes de alguns detectores empregados em CG.

De fácil operação, o detector por ionização em chama (DIC) é de grande aplicabilidade na análise de metanol e etanol, embora sua sensibilidade em geral decresça no sentido hidrocarbonetos > ésteres > álcoois > ácidos. Sua operação baseia-se no fenômeno de aparecimento de espécies carregadas, em uma chama de hidrogênio/ar, desde que presentes traços de alguma substância orgânica. Tal processo de ionização provoca um repentino aumento da corrente elétrica entre dois eletrodos, um deles o queimador e o outro acima deste. O aumento na corrente é proporcional à quantidade de analito que atravessa o detector¹.

No caso de necessidade de diminuição do limite de detecção para metanol e etanol, pode-se ainda lançar mão de reações de derivatização, capazes de transformar o álcool, quantitativamente, em uma molécula derivada que gere uma alta resposta quando analisada por determinado tipo de detector. Dentre uma série de reações de derivatização referidas na literatura⁴⁰, uma particularmente interessante é a que envolve o cloreto de pentafluorbenzofila - C_6F_5COCl , que reage com o álcool de acordo com a equação a seguir:



O éster, produto da reação, é separado cromatograficamente e devido à grande quantidade de átomos de fluor na molécula, gera uma alta resposta em um detector por captura de elétrons (DCE). O detector por captura de elétrons está entre os mais sensíveis em CG, com capacidade de detectar concentrações da ordem de ppt ou menos, se considerar-se a possibilidade de uma pré-concentração da amostra⁴¹. Além disso, possui boa

Tabela 8. Propriedades de alguns detectores para CG¹.

| detector | campo de aplicação | sensibilidade (g/s) | seletividade | faixa de linearidade | destrutivo |
|--------------------------|---|--|-----------------|--------------------------|------------|
| ionização em chama (DIC) | vasto (compostos orgânicos contendo ligações C-H) | 2×10^{-12} | baixa | 1×10^7 | sim |
| condutividade térmica | universal (baseia-se na diferença de cond. térmica do analito e do gás de arraste) | 1×10^{-9} | não é seletivo | | não |
| fotometria de chama | limitada (compostos orgânicos contendo S, P e alguns outros elementos) | 1×10^{-11} (S) 1×10^{-12} (P) | alta | 10^3 (S) 10^5 (P) | sim |
| captura de elétrons | limitada (moléculas orgânicas capazes de capturar elétrons, tais como compostos polialogenados) | 5×10^{-14} (ex. CCl ₄) | alta | 10^2 a 10^5 | não |
| detector de massas | universal | 10^{-12} | alta, cambiável | 10^5 a 10^6 | sim |

seletividade para compostos polialogenados. Se atribuirmos arbitrariamente um fator de resposta igual a 1,0 para os hidrocarbonetos no DCE, o respectivo fator de resposta para polifluorcompostos pode chegar a 1×10^6 ⁴¹. Vale ressaltar, entretanto, que a reação foi testada com álcoois puros (100 mg de n-hexanol, ciclohexanol e fenol) e em soluções não aquosas⁴², diferindo significativamente das condições esperadas para concentrações de álcool medidas no ar.

CONCLUSÕES

A ausência de parâmetros de controle de emissão e a falta de dados sobre as reações secundárias que ocorrem com metanol e etanol no ar atmosférico, tornam necessário e importante o desenvolvimento ou aperfeiçoamento de métodos de amostragem e análise para esses álcoois em ar.

Para que atinja os objetivos de conhecimento das suas concentrações no ar em variados locais e de seus parâmetros de reatividade frente a outros poluentes, a análise de metanol e etanol em fase vapor na atmosfera deve ser equacionada em termos de duas etapas distintas: i) amostragem dos compostos no ar e ii) quantificação dos produtos amostrados.

Os álcoois, em particular metanol e etanol, podem ser quantificados por várias técnicas, das quais uma das mais simples e adequadas ao tipo de matriz envolvida vem a ser a cromatografia gasosa (CG), com colunas capilares ou do tipo "megabore", usando um detector por ionização em chama. Todavia, a etapa de pré-concentração da amostra parece ser nesse caso imprescindível, a fim de que se alcancem os limites de detecção desejáveis.

Dentre os métodos de amostragem e pré-concentração usualmente empregados para compostos em fase vapor na atmosfera,

a adsorção em fase sólida acompanhada de dessorção térmica ou por solvente apresenta vantagens em relação aos demais métodos. Colunas contendo adsorventes sólidos são de fácil utilização e transporte, tornando a técnica adequada para amostragens em campo. Assim, sua aplicação para a coleta de substâncias presentes no ar vem crescendo continuamente, tanto na área de estudos da atmosfera como em higiene industrial. Os baixos valores de "breakthrough" para metanol e etanol, normalmente propiciados pelos adsorventes mais comuns, tornam entretanto necessário que se testem novos tipos de materiais para este fim.

Outros procedimentos visando o aumento de sensibilidade na detecção, tais como derivatização dos álcoois e análise dos produtos de reação por detectores específicos, devem ser melhor estudados do ponto de vista de cinética e equilíbrio das reações envolvidas.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Wilson A. Lopes pelas valiosas sugestões ao manuscrito e pelo trabalho de revisão e ao CNPq, CAPES, FINEP e PADCT pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Berezkin, V. G.; Drugov, Y. S.; *gas chromatography in air pollution analysis; Journal of Chromatography Library - volume 49*; Elsevier: Amsterdam 1991.
2. Miguel, A. H.; de Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1990**, *1*, 124.
3. Kirk - Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, third edition, Volume 15; John Wiley & Sons: New York 1981, 398.

4. *Chemical & Engineering News*, April 8, 1996, 74, 16.
5. Sax, N. Irving; *Dangerous Properties of Industrial Materials*, 4th edition; Van Nostrand Reinhold Company: Princeton, New Jersey 1975, 908.
6. Kirk - Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, third edition, Volume 9; John Wiley & Sons: New York 1980, 338.
7. Ridker, P. M.; Vaughan, D. E.; Stampfer, M. J.; Glynn, R. J.; Hennekens, C. H.; *JAMA*, September 28, 1994, 272, 929.
8. MacDonald, R. C.; Fall, R.; *Atmos. Environ.* 1993, 27 A, 1709.
9. Arey, J.; Winer, A. M.; Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Long, W. D.; Morrison, C. L.; *Atmos. Environ.* 1991, 25 A, 1063.
10. Schulting, F. L.; Meyer, G. M.; van Alst R. M.; In *TNO Report no. CMP 80/16*, November 1980.
11. König, G.; Brunda, M.; Puxbaum, H.; Hewitt, C. N.; Duckham, S. C.; Rudolph, J.; *Atmos. Environ.* 1995, 29, 861.
12. de Andrade, M. V. A. S.; *Dissertação de Mestrado*; Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA 1995.
13. Hirai, E. Y.; Carvalho, H.; Linke, R. R. A.; Branco, G. M.; Farah, E. L.; In *VII Simpósio de Engenharia Automotiva (VII SIMEA) - 01 a 03/09/1993*.
14. Chui, G. K.; Anderson, R. D.; Baker, R. E.; Pinto, F. B. P.; In *Proceedings of the Third International Symposium on Alcohol Fuels Technology - vol. II*, Asilomar, CA, USA 1979.
15. *Jornal do Brasil*; 15/03/97; 1^o caderno, pg.12.
16. *Jornal do Brasil*; 06/04/97; 1^o caderno, pg. 28.
17. Committee on Aldehydes, National Research Council, Formaldehyde and Other Aldehydes, National Academy Press: Washington - DC 1981.
18. Japar, S. M.; Wallington, T. J.; Rudy, S. J.; Chang, T. Y.; *Environ. Sci. Technol.* 1991, 25, 415.
19. Grosjean, D.; *J. Braz. Chem. Soc.* 1997, 8, 433
20. Akutsu, Y.; Toyoda, F.; Tomita, K.; Yoshizawa, F.; Tamura, M. and Yoshida, T.; *Atmos. Environ.* 1991, 25A, 1383.
21. de Andrade; J. B.; Miguel, A. H.; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 1985, 21, 229.
22. de Andrade, J. B.; Miguel, A. H.; *Quim. Nova* 1985, 8, 223.
23. Miguel, A. H.; de Andrade, J. B.; Carneiro, M. C.; Cardoso, J. N.; Coelho, L. B.; Castelli, A. S.; Szwarcck, A.; Branco, G.; *Anais do Simpósio de Engenharia Automotiva*, Ministério da Indústria e Comércio, Brasília DF, 1985, 421.
24. Miguel, A. H.; Cardoso, J. N.; Branco, G. M.; de Andrade, J. B.; *XVI Congresso Latino-Americano de Química*, resumos, Rio de Janeiro 1984.
25. Tanner, R. L.; Miguel, A. H.; de Andrade, J. B.; Gaffney, J. S.; Streit, G. E.; *Environ. Sci. Technol.* 1988, 22, 1026.
26. Worsfold, P.J.; Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *The Analyst* 1981, 106, 1309.
27. Mohns, J.; Künnecke, W.; *Anal. Chim. Acta* 1995, 305, 241.
28. Lázaro, F.; de Castro, M. D. L.; Valcárcel, M.; *Anal. Chem.* 1987, 59, 1859.
29. Dennison, M. J.; Hall, J. M.; Turner, A. P. F.; *The Analyst* 1996, 121, 1769.
30. La Course, W. R.; Johnson, D. C.; Rey, M. A.; Slingsby, W.; *Anal. Chem.* 1991, 63, 134.
31. Casella, I. G.; *Anal. Chim. Acta* 1995, 311, 37.
32. Montalvo, S. I.; Ingle, Jr., J. D.; *Talanta* 1993, 40, 167.
33. Pérez-Ponce, A.; Garrigues, S.; de la Guardia, M.; *The Analyst* 1996, 121, 923.
34. Hayes, E. T.; Galal, A.; Mark, Jr., H. B.; *Talanta* 1995, 42, 873.
35. Determination of Alcohols in Automotive Source Samples by Gas Chromatography, Air Resources Board, method no. 1001; In "*Procedimentos de Teste para Gás Orgânico Não-Metânico*"; relatório interno do Laboratório de Aerossóis e Gases Atmosféricos; dezembro de 1994.
36. Mastrogiacomo, A. R.; Pierini, E.; Sampaolo, L.; *Chromatographia* 1995, 41, 599.
37. Selection and Use of Adsorbent Resins for Purge and Trap Thermal Desorption Applications; *Application Note No. 32*, Scientific Instrument Services, March 1995.
38. de Andrade, J. B.; Pereira, P. A. de P.; Santos, Eliane, T., S.; 19^o Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG 1996.
39. de Andrade, J. B.; Pereira, P. A. de P.; Santos, Eliane, T., S.; *Proceedings 89th AWMA Annual Meeting & Exhibition*, Nashville, Tennessee, USA 1996.
40. Knapp, D. R.; *Handbook of Analytical Derivatization Reactions*; John Wiley & Sons: New York 1979, 30.
41. Buffington, R.; Wilson, M. K.; *Detectors for Gas Chromatography - a Practical Primer*; Publicação da Hewlett-Packard 1987.
42. Zlatkis, A.; Pettitt, B. C.; *Chromatographia* 1969, 11, 484.