



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL



***QUANTIFICAÇÃO DE BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E
XILENOS NO AR DE AMBIENTES OCUPACIONAIS***

PAULO CEZAR PICELI

*Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Engenharia Ambiental
da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Ambiental.*

Florianópolis / SC, maio de 2005



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL



***QUANTIFICAÇÃO DE BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E
XILENOS NO AR DE AMBIENTES OCUPACIONAIS***

PAULO CEZAR PICELI

Orientador: Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa - UFSC

Banca examinadora: Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil - UFSC

Banca examinadora: Dr. Andreas Grauer - Instituto Ambiental do Paraná

Florianópolis / SC, maio de 2005

TERMO DE APROVAÇÃO

Paulo Cezar Piceli

“Quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no ar de ambientes ocupacionais”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Ambiental** na área de Tecnologias de Saneamento Ambiental do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa
Departamento de Engenharia Ambiental, UFSC
Orientador

Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil
Departamento de Engenharia Ambiental, UFSC
Membro da banca e coordenador do PPGEA

Dr. Andreas Grauer
Instituto Ambiental do Paraná (IAP)
Membro externo da banca

Florianópolis / SC, maio de 2005

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, que é a base sólida de minha vida e que me mantêm firme, mesmo nos momentos críticos, fazendo com que eu concretize minhas metas.

Ao professor Henrique de Melo Lisboa pela oportunidade de realização da pesquisa em seu laboratório, bem como a entrada no programa de mestrado, orientação e paciência.

Aos colegas do início do mestrado e que agora são amigos, especialmente para o André e Ana, que despenderam parte de seu tempo de suas pesquisas para a análise da minha.

A Luana Boron, que além de ser uma amiga muito especial, me guiou e ajudou nas etapas iniciais do mestrado.

Ao Dr. Andreas Grauer do Instituto Ambiental do Paraná (IAP), pela orientação concedida no fim da pesquisa, levando a uma análise mais criteriosa dos resultados obtidos.

Ao Maurício Paiva, professor Armando Borges Castilho e Henry Xavier Corseuil e demais professores pelas aulas dadas e compreensão em momentos difíceis passados.

Aos que permitiram a aplicação de campo da metodologia proposta em seus locais de trabalho: Ricardo Harttmann e Gilson Maia do LabCET, o proprietário e funcionários do posto Córrego Grande e Adriano da refinaria de petróleo.

Faça mais e fale menos.
Paulo Cezar Piceli

Piceli, Paulo Cezar

Quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no ar de ambientes ocupacionais.

Paulo Cezar Piceli – Florianópolis, 2005.

xii, 131 f.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental na área de Tecnologias de Saneamento Ambiental.

Título em inglês: Quantification of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in the air of occupational places.

1. Poluição do ar em ambientes ocupacionais 2. BTEX 3. Amostragem passiva 4. Injeção Direta 5. Diluição Estática

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS E QUADROS	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE EQUAÇÕES	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	X
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
1 INTRODUÇÃO	13
1.1 POLUIÇÃO DO AR	13
1.2 BTEX	18
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 REVISÃO	20
3.1 VALORES LIMITES DE TOLERÂNCIA	20
3.2 AMOSTRAGEM	22
3.2.1 Amostragem Passiva	23
3.2.2 Amostradores Passivos	25
3.2.2.1 Princípio de funcionamento	26
3.2.3 Adsorção	30
3.2.3.1 Adsorventes de carbono	31
3.2.3.2 Adsorventes minerais ou inorgânicos	32
3.2.3.3 Adsorventes de polímeros orgânicos	33
3.2.4 Parâmetros que Afetam a Amostragem e o Armazenamento	34
3.3 ANÁLISE DE BTEX ATRAVÉS DE MÉTODOS FÍSICOS-QUÍMICOS	41
3.3.1 Dessorção Térmica	42
3.3.2 Cromatografia Gasosa	46
3.3.2.1 Colunas cromatográficas	48
3.3.3 Detectores	49
3.4 MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ANALÍTICO	51
3.4.1 Injeção Direta	52
3.4.2 Sistemas de Geração de Atmosferas	54
3.4.2.1 Métodos estáticos	56
3.4.2.2 Métodos dinâmicos	58
4 MATERIAL E MÉTODOS	62
4.1 METODOLOGIAS UTILIZADAS NA AMOSTRAGEM	64
4.1.1 Preparo dos Tubos Adsorventes	64
4.1.2 Condicionamento dos Cartuchos	65
4.1.3 Armazenamento das Amostras	66
4.1.4 Determinação da Taxa de Amostragem Passiva	66
4.1.5 Cálculo da Concentração Atmosférica dos BTEX	69
4.2 MÉTODOS UTILIZADOS NA ANÁLISE DOS BTEX	70
4.2.1 Método de Dessorção Térmica	71
4.2.2 Análise Cromatográfica Gasosa	72

4.2.3 Detecção por Espectrometria de Massas.....	73
4.3 MÉTODOS UTILIZADOS NA CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ANALÍTICO	74
4.3.1 Preparo de Soluções-padrão Líquidas.....	74
4.3.2 Técnica de Calibração por Injeção Direta	76
4.3.3 Técnica de Calibração por Diluição Estática	77
4.3.4 Critérios de Avaliação dos Método Empregados	80
4.4 AMBIENTES OCUPACIONAIS ESTUDADOS	82
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	83
5.1 AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS	83
5.2 MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO	88
5.2.1 Injeção Direta.....	88
5.2.2 Diluição Estática	92
5.3 APLICAÇÕES DE CAMPO	98
5.3.1 Refinaria de Petróleo.....	98
5.3.2 Posto de Combustíveis.....	101
5.3.3 Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos (LabCET)	102
6 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES	110
7 REFERÊNCIAS	115
ANEXO - Respostas (áreas) obtidas na Injeção Direta, Diluição Estática (2º e 3º ensaio) e amostras do LabCET	129

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Limites de BTEX e concentrações médias obtidas no Brasil.....	21
Tabela 2 - Principais variáveis de que afetam a eficiência de amostragem dos poluentes atmosféricos em suportes sólidos.....	35
Tabela 3 - Estimativa dos coeficientes de difusão volumétrica de moléculas orgânicas	67
Tabela 4 - Coeficientes de difusão experimentais para os BTEX	68
Tabela 5 - Taxas de amostragem para tubos amostradores <i>PerkinElmer</i> para o adsorvente <i>Tenax</i> [®]	69
Tabela 6 - Principais características físico-químicas dos BTEX e seus respectivos TWA.....	75

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 - Parâmetros utilizados no condicionamento de rotina dos tubos de amostragem.....	66
Quadro 2 - Taxas de amostragem ideais calculadas para tubos difusivos da <i>PerkinElmer</i>	69
Quadro 3 - Parâmetros utilizados na dessorção térmica automatizada dos BTEX.....	71
Quadro 4 - Parâmetros utilizados na purga da armadilha fria do DTA	72
Quadro 5 - Parâmetros utilizados na análise cromatográfica.....	72
Quadro 6 - Parâmetros utilizados na detecção por EM.....	73
Quadro 7 - Concentrações em ppm das atmosferas-padrão geradas.....	77
Quadro 8 - Curva de calibração dos BTEX por Injeção Direta	91
Quadro 9 - Limites de detecção e quantificação da Injeção Direta realizada	92
Quadro 10 - Curva de calibração dos BTEX por Diluição Estática.....	95
Quadro 11 - Limites de detecção e quantificação da Injeção Direta realizada	96
Quadro 12 - Resultados obtidos na sala de cogeração do LabCET	104
Quadro 13 - Resultados obtidos na sala do dinamômetro do LabCET.....	106
Quadro 14 - Resultados obtidos na sala dos técnicos do LabCET.....	106
Quadro 15 - Resultados obtidos na oficina	107
Quadro 16 - Resultados obtidos no átrio central e no corredor	107
Quadro 17 - Concentração média de BTEX no LabCET.....	108
Quadro 18 - Resultados obtidos nas amostras do LIMA e LCQAr	109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Os tipos de poluição e seus índices de reclamações.....	14
Figura 2 - Anel benzênico e suas formas estruturais	18
Figura 3 - Fenômeno de difusão em um amostrador	27
Figura 4 - Tubo de aço inoxidável adaptado para a amostragem passiva.....	35
Figura 5 - Injeção direta de uma solução padrão em cartucho adsorvente	53
Figura 6 - Técnica de diluição dinâmica por injeção	59
Figura 7 - Técnica de diluição exponencial	60
Figura 8 - Foto do sistema DTA-CG-EM utilizado no experimento	62
Figura 9 - Dimensões aproximadas dos tubos amostradores da <i>PerkinElmer</i>	63
Figura 10 - Etapa de injeção de analitos e amostragem através da Diluição Estática	79
Figura 11 - Separação cromatográfica dos BTEX	80
Figura 12 - Separação cromatográfica dos BTEX	85
Figura 13 - Cromatograma de injeção de xilenos	87
Figura 14 - Curva de calibração da Injeção Direta dos BTEX no primeiro ensaio	88
Figura 15 - Curva de calibração do benzeno através da Injeção Direta.....	90
Figura 16 - Curva de calibração do tolueno através da Injeção Direta.....	90
Figura 17 - Curva de calibração do etilbenzeno através da Injeção Direta	90
Figura 18 - Curva de calibração dos xilenos através da Injeção Direta	91
Figura 19 - Curva de calibração do benzeno através da Diluição Estática	94
Figura 20 - Curva de calibração do tolueno através da Diluição Estática	94
Figura 21 - Curva de calibração do etilbenzeno através da Diluição Estática.....	95
Figura 22 - Curva de calibração dos xilenos através da Diluição Estática	95
Figura 23 - Armazenamento de amostradores modificado	100
Figura 24 - Localização dos amostradores no posto de combustível.....	101
Figura 25 - Planta baixa do LabCET	102
Figura 26 - Motor de combustão interna da sala de cogeração	104
Figura 27 - Fonte potencial de BTEX encontrado na sala do dinamômetro.....	105
Figura 28 - Motor movido a álcool e a diesel	105
Figura 29 - Cromatograma do átrio central do LabCET	108

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Primeira Lei de Fick.....	27
Equação 2 - Primeira Lei de Fick substituída	28
Equação 3 - Primeira Lei de Fick substituída com $C_0 = 0$	28
Equação 4 - Taxa de amostragem	29
Equação 5 – Cinética da Diluição Exponencial	60
Equação 6 - Taxa de amostragem passiva em $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	67
Equação 7 - Taxa de amostragem passiva em $\text{ng}\cdot\text{ppm}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	67
Equação 8 - Coeficientes de difusão.....	67
Equação 9 - Concentração teórica passiva em $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	70
Equação 10 - Concentração teórica passiva em ppm	70
Equação 11 - Função de regressão linear genérica ou Função da calibração	81
Equação 12 - Função Analítica	81

LISTA DE ABREVIATURA E SÍMBOLOS

ACGIH - *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*
BTEX - Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
CG - Cromatografia gasosa
CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV - Compostos Orgânicos Voláteis
CTC - Centro Tecnológico
DT - Dessorção térmica / Dessorvedor térmico
DTA - Dessorção térmica automatizada / Dessorvedor térmico automatizado
EDM - *Exponential Dilution Method*
EM - Espectrometria de massas / Espectrômetro de massas
ENS - Departamento de Engenharia Sanitária
EPA - *Environmental Protection Agency*
FE - Fase estacionária da coluna cromatográfica
FM - Fase móvel da coluna cromatográfica
HC - Hidrocarbonetos
HSE - *Health Safety Executive*
INCA - Instituto Nacional do Câncer
ISO - *Institute of Standard Organization*
LabCET - Laboratório de Combustão e Engenharia Térmica
LCQAr - Laboratório de Controle da Qualidade do Ar
LIMA - Laboratório Integrado de Meio Ambiente
mg.m⁻³ - miligramas por metro cúbico
NIOSH - *National Institute for Occupational Safety and Health*
NR - Norma Regulamentadora
OMS - Organização Mundial de Saúde
OSHA - *Occupational Safety and Health Administration*
PM - Peso Molecular
ppb - parte por bilhão
ppm - parte por milhão
PTFE - Politetrafluoretano
QAI - Qualidade do Ar em Interiores
r - coeficiente de correlação
*r*² - coeficiente de determinação
SED - Síndrome do Edifício Doente
SSV - *Safety Sampling Volume*
t.ano⁻¹ - tonelada por ano
TLV - *Threshold Limit Values*
TWA - *Time-weighted average*
U_m - taxas de amostragem ideais ou teóricas (mL.min⁻¹)
U_p - taxas de amostragem ideais ou teóricas (ng.ppm⁻¹.min⁻¹)
VDI - *Verein Deutscher Ingenieure*
VLT - Valores Limites de Tolerância
WHO - *World Health Organization*

PICELI, P.C. **Quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no ar de ambientes ocupacionais.** Dissertação de Mestrado. Pós-graduação em Engenharia Ambiental na área de Tecnologias de Saneamento Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

RESUMO

Dentre os tipos de poluição do meio ambiente, a poluição atmosférica é a que mais causa incômodo à população. Esta exerce efeitos sobre a saúde humana, causando desde simples irritações e morbidade no trabalho até câncer de pulmão. A poluição do ar não é restrita a poluentes visíveis de atmosferas urbanas. A concentração de poluentes do ar em ambientes ocupacionais pode ser mil vezes superior a de áreas abertas, devido a localização de fontes potenciais de emissão internas e pela ausência de sistemas de ventilação adequados, que diluam ou dispersem os poluentes. Dos poluentes mais perigosos encontrados nestes ambientes, são destaques o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, conhecidos pela sigla BTEX. Para o controle destes compostos orgânicos voláteis, é necessário quantificá-los e compará-los aos valores limites de tolerância (VLT) em ambientes ocupacionais, legislado no Brasil pela Norma Regulamentadora nº 15 do Ministério do Trabalho e Emprego. A utilização de amostradores passivos combinado com a cromatografia gasosa permite realizar esta tarefa de maneira relativamente simples, rápida, menos onerosa e tão eficiente quanto a amostragem ativa. Portanto, o objetivo do presente trabalho é otimizar em uma metodologia, a amostragem passiva voltada ao monitoramento de ambientes internos ou ocupacionais utilizando tubos amostradores, um sistema analítico composto por um dessorvedor térmico e um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massas. Na pesquisa foram aplicadas duas técnicas de calibração do sistema analítico (Injeção Direta e Diluição Estática), objetivando por meio da análise estatística e crítica, determinar qual das duas técnicas tem o melhor desempenho. Na Injeção Direta foram injetadas alíquotas de soluções-padrão diretamente no leito adsorvente do amostrador, enquanto na Diluição Estática, foram criadas atmosferas-padrão de concentração conhecida, onde o amostrador foi exposto durante uma hora, simulando a amostragem passiva dos BTEX. A pesquisa foi finalizada com a aplicação do método resultante em três aplicações de campo diferentes: dois ambientes ocupacionais de uma refinaria de petróleo, posto de combustível e um laboratório de ensaios com combustão e sistemas térmicos. Diante das metodologias empregadas, a Injeção Direta apresentou ser uma técnica confiável de calibração do sistema analítico utilizado, onde esta foi utilizada na quantificação dos BTEX no ar dos ambientes estudados. Foram encontrados resultados quantificáveis médios no laboratório de combustão e sistemas térmicos de 5,12 ppb de benzeno, 7,87 ppb de tolueno, 11,58 ppb de etilbenzeno e 22,23 ppb de xilenos.

Palavras-chave: poluição do ar em ambientes ocupacionais, BTEX, amostragem passiva, Injeção Direta, Diluição Estática.

PICELI, P.C. *Quantification of benzene, toluene ethylbenzene and xylenes in the air of occupational environments. Dissertation of Master Degree. Pos-graduation in Environmental Engineering at the area of Technologies of Environmental Sanitation, Federal University of Santa Catarina, Florianopolis, 2005.*

ABSTRACT

Among the types of environmental pollution, air pollution is the most uncomfortable for the population. This cause effects for human health, causing since simple irritations and morbidity at work to lung cancer may occur. Air pollution is not restricted only to visible pollutants at the urban atmospheres. The concentration of pollutants in the air of occupational places could be one thousand times higher than open areas, due to localization of internal pollution sources and absence of properly ventilation systems, to diluting or dispersing the pollutants. Among the most dangerous pollutants found at these environments, are distinctions the benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes, know as BTEX. To control these volatile organic compounds, it is necessary quantify and compare them to the threshold limit value (TLV) at occupational environments, legislate in Brazil by Regulamental Standard 15 of the Ministry of Work and Employment. The utilization of passive samplers combined with gas chromatography allows the quantification by simple, quick, less expensive and efficient ways than active sampling. Therefore, the objective of this work is to optimize at one methodology, passive sampling to monitoring internal or occupational environments using tube samplers, a analytical system composed by thermal dessorber and a gas chromatograph connected to detector of mass spectrometry. The research was further analyzed two techniques for the calibration of the analytical system (Direct Injection and Static Dilution), objecting, by statistical and critical analysis, determinate which one of the two techniques have the best performance. In the Direct Injection was injected aliquots of standard solutions directly at the adsorbent bed of the sampler, while in the Static Dilution, was created standard atmospheres of knowed concentration, where the sampler was exposed during one hour, simulating the passive sampling of BTEX. The research was finalized with the application of the proposal method in three different study places: two occupational environments at petroleum refinery, gas station and at the laboratory of tests with combustion and thermal systems. In front of the used methodologies, the Direct Injection showed to be more efficient and confident for the calibration of analytical system, where this was used at the quantification of BTEX in the air of studied places. Was found average quantifiable results at the laboratory of combustion and thermal systems of 5.12 ppb of benzene, 7.87 ppb of toluene, 11.58 ppb of ethylbenzene and 22.23 ppb of xylenes.

Key-words: air pollution in the occupational environments, BTEX, passive sampling, Direct Injection, Static Dilution.

1 INTRODUÇÃO

O meio ambiente vem sendo danificado pela modificação de seus sistemas básicos de manutenção da vida na Terra, com efeitos diretos e nocivos sobre os ciclos biogeoquímicos, a fauna, a flora e aos seres humanos. Essas degradações são chamadas de poluição. O termo *poluição* ou *poluir* tem origem no verbo latino “*polluere*”, o que significa sujar, corromper e tornar prejudicial à saúde (SCHÄEFER, 1985).

Os efeitos da poluição do meio ambiente sobre os seres humanos são responsáveis por 60 a 90% dos casos de cânceres registrados, segundo o Instituto Nacional de Câncer (INCA, 1995 apud REIS, 2003), justificando o desenvolvimento de políticas de proteção e uso sustentável de recursos ambientais.

Uma vez emitidos, os poluentes são distribuídos nos diferentes compartimentos ambientais (ar, água e biota) existentes no planeta Terra, podendo ser degradados, transformados ou acumulados pelo meio ambiente (KEYMEULEN et al., 2001).

1.1 POLUIÇÃO DO AR

A emissão de poluentes no ar acima de concentrações pré-estabelecidas é denominada poluição atmosférica. Esta é caracterizada por Pasqualetto (2003) pela presença na atmosfera de substâncias prejudiciais a saúde e/ou causadoras de danos materiais sobre a propriedade.

São diversos os efeitos causados à saúde pela poluição do ar: doenças cardiovasculares e respiratórias; irritação de olhos, nariz e garganta; pneumoconioses; redução do rendimento de pessoas expostas em atividades esportivas e no trabalho (morbilidade); câncer de pulmão; e o

agravamento de doenças já existentes, como a asma (GODISH, 1991; REIS, 2003; BRUNEKREEF e HOLGATE, 2002 apud JUNGER et al., 2003).

A Organização Mundial da Saúde (OMS), com base na atualização dos dados obtidos no GEMS (Sistema Global de Monitoramento Ambiental), chegou à conclusão que 1,6 bilhão de pessoas correm riscos de doença em consequência da poluição do ar (LORA, 2000).

Além dos efeitos sobre a saúde, a poluição atmosférica é o tipo de poluição que mais causa incômodos à população (Figura 1):

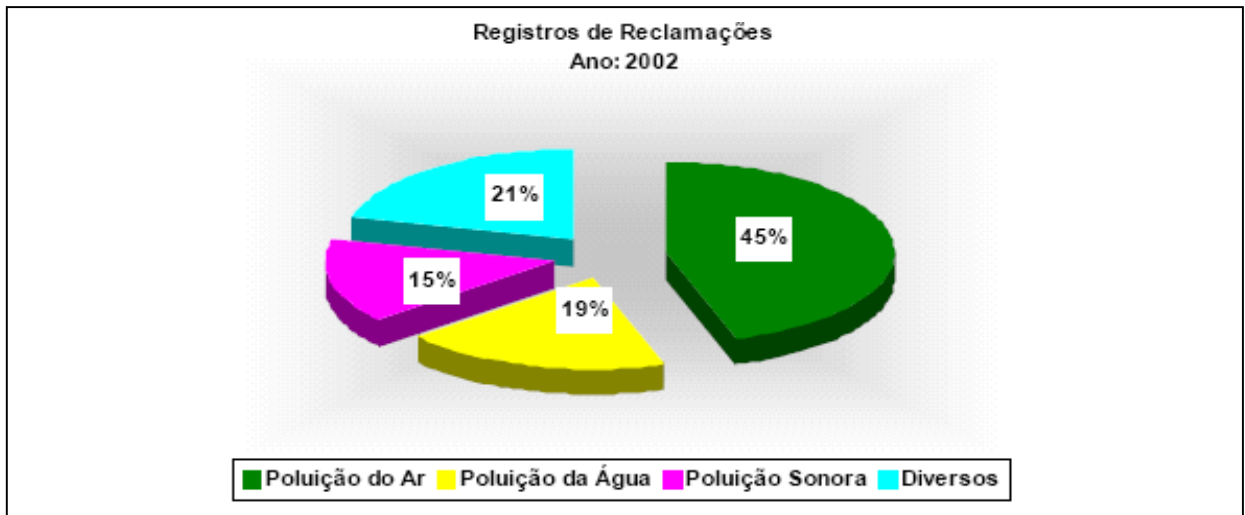


Figura 1 – Os tipos de poluição e seus índices de reclamações
Fonte: Carvalho et al. (2003)

Os principais responsáveis pelo aumento da poluição do ar em ambientes externos são os processos de industrialização e urbanização ocorridos com maior intensidade no século XX, que concentrou as fontes de emissões atmosféricas em centros urbanos, ora pela queima de combustíveis fósseis por veículos automotores, ora pelas fontes fixas industriais (REIS, 2003). Os principais poluentes encontrados nestes centros são os óxidos de enxofre e de nitrogênio, compostos orgânicos voláteis (COV) e material particulado (SALES e CAVALCANTI, 2003).

A poluição do ar não está limitada aos ambientes externos. A poluição pode ocorrer de forma significativa em ambientes ocupacionais, residenciais e por hábitos pessoais, como o de

fumar (GODISH, 1991). Porém a poluição de ambientes fechados não é facilmente percebida pela população, uma vez que em ambientes internos são dificilmente encontrados poluentes do ar visíveis, como fumaça e material particulado. Esta dificuldade de percepção acaba reduzindo a preocupação da poluição do ar em ambientes internos ou fechados (JONES, 1999).

A qualidade do ar de interiores (QAI) tem sido tema de importância na área de saúde pública nos últimos 15 anos no mundo, após a descoberta que as baixas trocas de ar em ambientes com microclima artificial causam um aumento na concentração de poluentes químicos e biológicos no ar (JONES, 1999). No Brasil são poucos os estudos encontrados sobre a qualidade do ar de interiores (GIODA e AQUINO NETO, 2003a; BRICKUS e AQUINO NETO, 1999) em comparação com países europeus e EUA. Os estudos realizados em outros países não podem ser simplesmente extrapolados com a realidade brasileira, justificando pesquisas na área da QAI no Brasil. A impossibilidade de extrapolação é devido a fatores climáticos, sócio-econômicos, geográficos e habitacionais (BRICKUS e AQUINO NETO, 1999). Exemplo desta diferença entre os países, é que no Brasil, a ventilação do ambiente interior é feita muitas vezes deixando janelas abertas, tornando a poluição do ar exterior, fator determinante da qualidade do ar “*indoor*” em residências, escritórios e casas comerciais (BRICKUS et al., 1997 citado por ALBUQUERQUE e TOMAZ, 2003).

Menores taxas de troca de ar surgiram da necessidade de poupar energia elétrica gasta por sistemas de refrigeração e aquecimento de interiores (BRIMBLECOMBE, 2003). Paralelamente ao processo de conservação de energia, houve um aumento na diversidade de novos produtos utilizados na forração, acabamento e mobiliário de ambientes internos (BRICKUS e AQUINO NETO, 1999). Esses dois fatores (menores taxas de trocas de ar e o aumento na diversidade de produtos em ambientes fechados) acabam deteriorando a qualidade do ar nestes ambientes,

através do aumento das concentrações de poluentes no ar, que podem ser 30 vezes maiores que em ambientes externos, segundo Cruz e Campos (2002).

Gioda e Aquino Neto (2003a) apontam para algumas fontes emissoras internas de contaminantes do ar: máquinas de escritório (fotocopiadoras), materiais de construção (tintas e vernizes), decoração (carpetes e adesivos), renovação e remodelamento de ambientes. Segundo Javier et al. (2003), essas fontes podem emitir até 900 compostos diferentes para o ar ambiente. Dentre estes compostos estão os derivados de petróleo, chamados de hidrocarbonetos (HC). Estes são moléculas orgânicas compostas de carbono e hidrogênio, que através de simples derivações de sua estrutura molecular, formam uma variedade de compostos (BAIRD, 1995). Os HC fazem parte do principal grupo de compostos orgânicos voláteis na atmosfera (KALABOKAS et al., 2001), sendo suas concentrações em ambientes internos duas vezes maior do que em ambientes externos segundo Godish (1991).

O termo composto orgânico volátil (COV) é muito utilizado como sinônimo de solvente orgânico, sendo definido por diferentes metodologias de acordo com o país ou organização (DEWULF et al., 2002). No Brasil, os compostos orgânicos voláteis são definidos como compostos orgânicos que possuem alta pressão de vapor e que são facilmente vaporizados em condição de temperatura ambiente e pressão, possuindo pontos de ebulição na faixa de 50°C a 260°C, com exceção do metano (DE MELO LISBOA et al., 2003a).

Externamente, estes compostos são predominantemente emitidos na atmosfera pela frota veicular (combustão, perdas evaporativas na armazenagem e na distribuição de combustíveis fósseis), por processos industriais que utilizam solventes orgânicos, refinação do óleo e pela natureza, em processos metabólicos de certos tipos de vegetais (BECHER et al., 1996; HANSEN e PALMGREN, 1996; MORGAN e BRADLEY, 1989). Em ambientes internos, as atividades que contribuem com a emissão de COV para o ar são: combustão, evaporação e limpeza (LEE e

CHO, 2002). Esses processos, em geral, estão relacionados ao uso de adesivos, solventes, materiais de construção, pintura, fumaça de cigarro, aromatizantes, pesticidas, fotocopiadoras e impressoras a laser, ceras de chão e vernizes (CRUMP, 1995 apud ALBUQUERQUE e TOMAZ, 2003; GODISH, 1991; GIODA e AQUINO NETO, 2003a; JONES, 1999; WOLKOFF, 1999; GUO et al., 1998).

Em muitos casos, as concentrações dos COV em ambientes internos são uma ou duas ordens de magnitude menor que os padrões permissíveis ocupacionais, de acordo com Godish (1991). Em níveis de cerca de $0,3 \text{ mg.m}^{-3}$, irritação e desconforto podem aparecer em resposta à presença desses COV, combinados com condições inadequadas de conforto em alta temperatura e umidade (CARMO e PRADO, 1999). Estes sintomas são provocados pelo desenvolvimento de sensibilidade com passar do tempo por pessoas expostas aos COV (BECHER et al., 1996). Os COV têm sido associados também à presença de odores (BELLI Fº e DE MELO LISBOA, 1998), onde os microorganismos são os principais responsáveis pela produção de substâncias odorantes (SUNESSON et al., 1995). Além da hipersensibilidade, os hidrocarbonetos insaturados e/ou aromáticos possuem grande potencial mutagênico (BRICKUS e AQUINO NETO, 1999).

1.2 BTEX

O benzeno, tolueno, etilbenzeno, *o*-xileno, *m*-xileno e *p*-xileno têm destaque no grupo dos COV devido ao seus graus de toxicidade, exercendo assim, efeitos sobre a saúde pública (GHELERI e TOMAZ, 2003; HANSEN e PALMGREN, 1996). A iniciais desses compostos formam a sigla BTEX, comumente encontrada na literatura.

O benzeno ou anel benzênico é considerado o composto fundamental de seus derivados (tolueno, etilbenzeno e xilenos), que possuem o hidrogênio do anel do benzeno substituído por

grupos metil ($-\text{CH}_3$) ou etil ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) segundo BAIRD (1995). A Figura 2 apresenta o anel benzênico e suas variações estruturais feita pela substituição do hidrogênio do anel pelo grupo etil e metil.

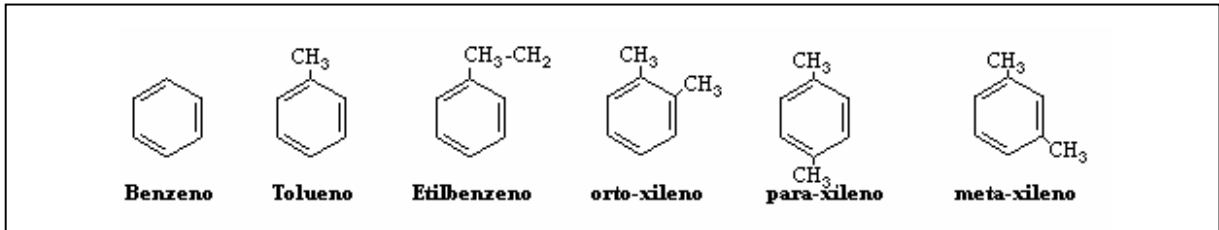


Figura 2 – Anel benzênico e suas formas estruturais

Em geral, as fontes emissoras de tolueno e xilenos são similares às do benzeno (NIELSEN et al., 1997). São fontes de BTEX: veículos automotores (USEPA, 1995 apud GEE e SOLLARS, 1998; KEYMEULEN et al.; 2001); refinarias de petróleo (KALABOKAS et al., 2001); fogões de lenha (CHATTOPADHYAY et al., 1997 apud DEWULF e LANGENHOVE, 1999); incensos (LEE e WANG, 2004); tintas e solventes (GODISH, 1991; WOLKOFF, 2003); resinas de polimento (COSTA e COSTA, 2002); e apartamentos novos, recém-pintados ou com garagem.

Os BTEX são compostos tóxicos, onde o tolueno é comumente encontrado em maiores concentrações que os demais compostos (TOLNAI et al., 2000; KALABOKAS et al., 2001; DE MELO LISBOA e SCHIRMER, 2004). Segundo Phillips et al. (1999 apud COSTA e COSTA, 2002), a exposição ocupacional ao benzeno, tolueno e xilenos provoca alterações no sistema nervoso central atuando como substâncias depressoras, que dependendo da concentração e do tempo de exposição podem causar sonolência, tontura, fadiga, narcose e morte. A exposição crônica de benzeno a níveis ocupacionais causa leucemia em humanos (BAIRD, 1995).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esta dissertação possui como objetivo geral, otimizar um método analítico voltado à quantificação dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no ar de ambientes ocupacionais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para cumprir o objetivo geral desta dissertação, alguns objetivos específicos foram traçados:

- Utilizar a amostragem passiva através do uso de tubo amostradores passivos preenchidos com sólido adsorvente;
- Elaborar um método funcional de análise dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos utilizando um sistema analítico composto por um dessorvedor térmico automatizado e um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector espectrômetro de massas;
- Definir um dentre dois métodos de calibração do sistema analítico utilizado: Injeção Direta e Diluição Estática.
- Aplicar a metodologia em campo para a avaliação das concentrações dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em ambientes ocupacionais diferentes.

3 REVISÃO

3.1 VALORES LIMITES DE TOLERÂNCIA

Segundo Tavares Jr. et al. (2003), a avaliação da qualidade do ar pode ser efetuada a partir de no mínimo dois enfoques: o legal e técnico-científico-social. No aspecto legal são encontradas duas subdivisões: meio ambiente e higiene ocupacional, sendo este último voltado a proteção dos trabalhadores à exposição de poluentes gerados em ambientes ocupacionais ou de trabalho, e que possam comprometer a sua saúde. Para que a avaliação desta exposição não seja praticada de forma subjetiva, são adotados parâmetros ou padrões de qualidade do ar. De acordo com Carvalho et al. (2003), o padrão de qualidade do ar define legalmente um limite máximo para a concentração de um componente atmosférico durante determinado período de tempo que, garanta a proteção da saúde e do bem-estar das pessoas. A elaboração desses parâmetros ou padrões de qualidade deve ser baseada em índices científicos e econômicos, para que haja uma melhor aceitação na aplicabilidade destes (LEEUWEN, 2002).

Segundo Gioda e Aquino Neto (2003a), a complexidade da análise dos poluentes atmosféricos em ambientes ocupacionais dificulta a legislação desse assunto no Brasil. A regulamentação de saúde ocupacional relativa às atividades industriais é uma atividade do Ministério do Trabalho no Brasil, que através do Decreto-Lei nº 5.452 de 1943, foram estabelecidas na NR-15 no anexo nº 11. Esse Ministério baseou seus padrões nos valores limites de tolerância (VLT) publicados pelo “*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*” (ACGIH), não sendo atualizados anualmente como a ACGIH o faz. Os limites de exposição em mg.m^{-3} são baseados em 48 horas por semana no Brasil.

Os “*threshold limit values*” (TLV) ou valor limite de tolerância (VLT) são baseados na experiência industrial, em estudos feitos em humanos, animais; e quando possível, pela

combinação dos dois (ACGIH, 2001). São três as categorias de VLT publicados pela ACGIH, sendo a mais utilizada a “*Time Weighted Average*” (TWA) ou média ponderada pelo tempo. Esta é a concentração limite de determinada substância as quais são desejadas em ambientes de trabalho, correspondendo à média ponderada pelo tempo para uma jornada normal de 8 horas diárias ou 48 horas semanais sem prejuízo a saúde da maioria dos trabalhadores.

A Tabela 1 apresenta os limites dos compostos BTEX sugeridos por órgãos nacionais e internacionais para qualidade do ar em ambientes industriais e não industriais, e as concentrações médias obtidas a partir do levantamento bibliográfico da situação no Brasil feito por Gioda e Aquino Neto (2003a):

Tabela 1 – Limites de BTEX e concentrações médias obtidas no Brasil

Poluente	NR – 15 (ppm) 48 h.sem ⁻¹	Resolução 176 (ppm)*	CONAMA	NIOSH (ppm)	OSHA (ppm)	Faixa de concentrações encontradas no Brasil (ppb)	
						Interno	Externo
Benzeno	1 ~ 2,5 **	NS	NS	0,1	1	0,78 ~ 7,80	0,65 ~ 2,80
Tolueno	78	NS	NS	100	200	55 ~ 775	10 ~ 21,20
Xilenos	78	NS	NS	100	100	4,28 ~ 114	1,37 ~ 3,80

Fonte: Adaptado de Gioda e Aquino Neto (2003a)

Observações: * ambientes internos; ** casos especiais; NS = não sugerido

O etilbenzeno, embora não citado por Gioda e Aquino Neto (2003a), possui seu limite de tolerância definido pela NR –15 como sendo de 78 ppm.

O valor limite de tolerância do benzeno foi excluído do anexo nº 11 da NR–15 pela Portaria nº 3 de 10-03-1994, sendo tratado nesta mesma norma no anexo 13-A. A exclusão do composto benzeno é justificada pela comprovação deste ser um composto cancerígeno, onde sua concentração no ar deve ser nula, exceto para algumas atividades especificadas no anexo 13–A. A avaliação das concentrações de benzeno para verificação da exposição ocupacional e vigilância do ambiente de trabalho é tratada pela Instrução Normativa 01 de 20 de dezembro de 1995 da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho. Nesta são encontradas considerações referentes a estratégias de avaliação da concentração do benzeno no ar.

Após a definição de valores limites de tolerância apropriados de qualidade do ar em ambientes ocupacionais, pode se utilizar meios de medição da exposição ocupacional aos poluentes em estudo. Segundo Hallama et al. (1998), esta medição é feita com amostradores de baixo custo que produzem uma média temporal de concentração da exposição do trabalhador.

3.2 AMOSTRAGEM

A maioria dos estudos publicados atualmente relacionados à análise de BTEX no meio ambiente são focadas no desenvolvimento de técnicas de amostragem e de pré-concentração (DEWULF e LANGENHOVE, 1999). Amostragem significa segregar uma porção de matéria, neste caso, o ar e os seus poluentes com o objetivo de coletar os compostos para uma análise imediata ou posterior (GODISH, 1991; AXELROD e LODGE Jr., 1976). A seleção do tipo de amostragem é fundamental para que não sejam gastos excessivos com equipamentos e reagentes, e até mesmo, para economizar tempo. Dados obtidos por equipamentos de amostragem e análise em tempo real são volumosos e podem dificultar a interpretação dos resultados (GODISH, 1991).

As técnicas de amostragem podem ser ativas ou passivas. Cada técnica desta pode concentrar ou não os compostos amostrados. A principal diferença entre a amostragem passiva e ativa é a forma utilizada para transferir o poluente da atmosfera para o meio de coleta (CETESB, 1998). Na ativa são utilizadas bombas de amostragem, enquanto a amostragem passiva é baseada no princípio da difusão de substâncias no ar.

As três técnicas mais comuns de amostragem de poluentes atmosféricos são feitas através da coleta dos poluentes em “*canisters*” de aço inoxidável; em adsorventes sólidos com posterior termodessorção; e “*in situ*” através do método criogênico ou de adsorção (HELMIG, 1999).

Segundo Tolnai et al. (2000), as amostragens de COV para posterior análise cromatográfica podem ser feitas em “*canisters*”, em tubos com adsorventes ativa ou passivamente ou em amostradores de correntes de ar semicontínuos “*online*”. Harrison e Perry (1986) ressaltam que esses amostradores devem ser fabricados com material inerte à amostra para que não ocorram perdas por adsorção nas paredes destes. No caso de hidrocarbonetos voláteis, o vidro, o politetrafluoreto (PTFE) e o aço inoxidável são os mais indicados. Axelrod e Lodge Jr. (1976) apontam que um amostrador eficiente não deve ainda ser influenciado por variações de fatores ambientais como a umidade relativa e temperatura.

A técnica ativa é utilizada tradicionalmente para o monitoramento de poluentes atmosféricos, utilizando equipamentos sofisticados que requerem um suprimento de energia contínuo e pessoal capacitado. Cruz e Campos (2002) apontam para a necessidade de desenvolvimento de métodos de amostragens que não dependam desses fatores e que possibilitem a coleta de amostras em regiões onde tais requisitos não estejam disponíveis, tornando a amostragem passiva um método alternativo simples quando comparada a amostragem ativa, para o monitoramento da qualidade do ar.

3.2.1 Amostragem Passiva

A amostragem passiva tem sido utilizada desde de 1965 no monitoramento da qualidade do ar segundo Godish (1991). A amostragem estática ou passiva utiliza o princípio da difusão para a transferência dos poluentes do ar para um meio de coleta; a sedimentação de partículas pesadas em um contêiner; ou a impactação de partículas em papel adesivo.

Segundo Zabiegala et al. (2002), a mais importante aplicação da amostragem passiva é na avaliação da QAI. Chen e Pawlisyyn (2003) e Chen et al. (2003) aplicaram a técnica passiva de

extração com seringa, para a avaliação das concentrações de BTEX em diferentes ambientes internos: escritório, laboratório de manipulação de solventes, laboratório instrumental, loja, depósito e posto de abastecimento de combustível.

O monitoramento da exposição ocupacional pode ser efetuado de 2 formas segundo Álvares Jr. et al. (2002). O ambiente de trabalho pode ser monitorado com a utilização de amostradores fixos em pontos espalhados pelo local de trabalho, ou através da fixação dos amostradores diretamente no trabalhador. Para uma análise efetiva da exposição ocupacional, é aconselhado que ambas sejam realizadas e os resultados analisados e comparados.

As principais vantagens do método passivo são: simplicidade, baixo custo, independente de energia elétrica e maior aceitação no monitoramento individual (CRUZ e CAMPOS, 2002). O baixo custo deste amostradores permite ainda, como exemplificado por Bates et al. (1997), o mapeamento da poluição atmosférica em cidades de médio porte com 250.000 habitantes, onde são necessários 100 pontos de amostragem em paralelo.

Segundo Zabiegala et al. (2002), Yamamoto et al. (2002), Sunesson et al. (1998) e Krupa e Legge (2000), este tipo de amostragem possui uma ótima correlação com as técnicas ativas, mesmo em tempos de amostragem diferentes.

Cruz e Campos (2002) apontam as seguintes desvantagens do uso deste método: não são fornecidas concentrações instantâneas, não são distinguidos episódios transitórios de baixas ou altas concentrações em um dado período, os amostradores não são disponibilizados comercialmente para um grande número de componentes atmosféricos, não são permitidas alterações das taxas de amostragens (sem que haja alteração física ou química do amostrador) e não possuem sensibilidade quando expostos por curto período. Outra desvantagem importante apontada por Cao e Hewitt (1993b) é a ineficiência deste tipo de amostragem para compostos muito leves ($C \leq 3$).

Porém com a otimização da técnica passiva, os longos tempos de amostragem (que podem variar de 7 a 30 dias) estão sendo encurtados segundo Godish (1991).

A amostragem passiva de determinado poluente do ar é realizada pela coleta desses por absorção química ou adsorção física em um meio que, subsequente, pode ser examinado por métodos óticos não-destrutivos, ou extraído ou desorvido para quantificar o poluente de interesse como apropriado. Há sistemas onde a mudança de coloração visível do meio reativo é comparada a uma escala de cores para determinar a concentração (KRUPA e LEGGE, 2000). Os equipamentos utilizados para fazer essas coletas passivas são chamados de monitores, dosímetros ou amostradores passivos.

3.2.2 Amostradores Passivos

Os amostradores passivos são dispositivos capazes de coletar compostos gasosos ou vapores da atmosfera, a uma taxa controlada por processos físicos, tais como difusão e permeação, não envolvendo o movimento ativo do ar através do amostrador (BROWN, 1984 apud CRUZ e CAMPOS, 2002).

Os amostradores passivos fornecem apenas dados cumulativos de um tempo de exposição integral, não indicando possíveis flutuações das concentrações durante o período de amostragem (COX, 2003). Estes dispositivos são geralmente projetados para medir concentrações em nível de ppm durante um período de 8 horas em ambientes de trabalho. No entanto, para aplicações em ambientes internos, o limite de detecção da técnica deve ser menor que 1 ppb para os compostos alvos (BATES et al., 1997; YAMAMOTO et al., 2000, DAISEY et al., 1994, OTSON et al, 1994 citados por YAMAMOTO et al., 2002).

As principais vantagens apresentadas por esse tipo de amostrador são seu tamanho e peso reduzidos, baixo custo, facilidade de ser instalado e operado (GUARDANI e MARTINS, 2000; *PerkinElmer*, 2000).

Devido a essas vantagens, suas principais aplicações são voltadas à: avaliação da exposição humana a poluentes e seus efeitos sobre a saúde (KRUPA e LEGGE, 2000); rede de monitoramento de poluentes em escala regional (CETESB, 1998); desenvolvimento e validação de modelos de dispersão atmosféricos (COX, 2003); validação de modelos de poluição fotoquímica (MOSCHONAS e GLAVAS, 1997); e avaliação da qualidade do ar em estudos de longa duração (HANGARTNER, 2000).

Na avaliação da exposição individual a compostos tóxicos, os amostradores passivos podem ser presos externamente na roupa e próximo ao rosto de pessoas para a análise de exposição a compostos tóxicos (NIELSEN et al., 1997), enquanto na avaliação de ambientes internos, estes devem ser posicionados na altura da zona de respiração dos indivíduos expostos, a uma altura média de 1,5 metros, segundo o realizado por Zabiegala et al. (2002).

3.2.2.1 Princípio de funcionamento

A difusão é o fluxo de massa espontâneo de um composto ao longo de um gradiente de concentração (MEININGHAUS e UHDE, 2002). A maioria dos amostradores passivos depende da difusão do poluente através de uma camada de ar parada ou estagnada, e sua subsequente fixação em um meio de coleta. Quando um meio coletor efetivo é utilizado, a concentração do poluente atmosférico no limite da superfície do adsorvente é nula, formando assim um gradiente de concentração na camada de ar estagnada. Cada poluente tem um único coeficiente de difusão no ar, e sendo assim, é transportado para a superfície coletora com uma velocidade dependente de sua concentração no ambiente (HARRISON e PERRY, 1986).

O meio coletor ou fixador mais utilizado na amostragem passiva são sólidos que possuem capacidade de adsorver os poluentes atmosféricos (CRUZ e CAMPOS, 2002). A Figura 3 ilustra o processo de movimento dos poluentes do ar até atingirem o adsorvente.

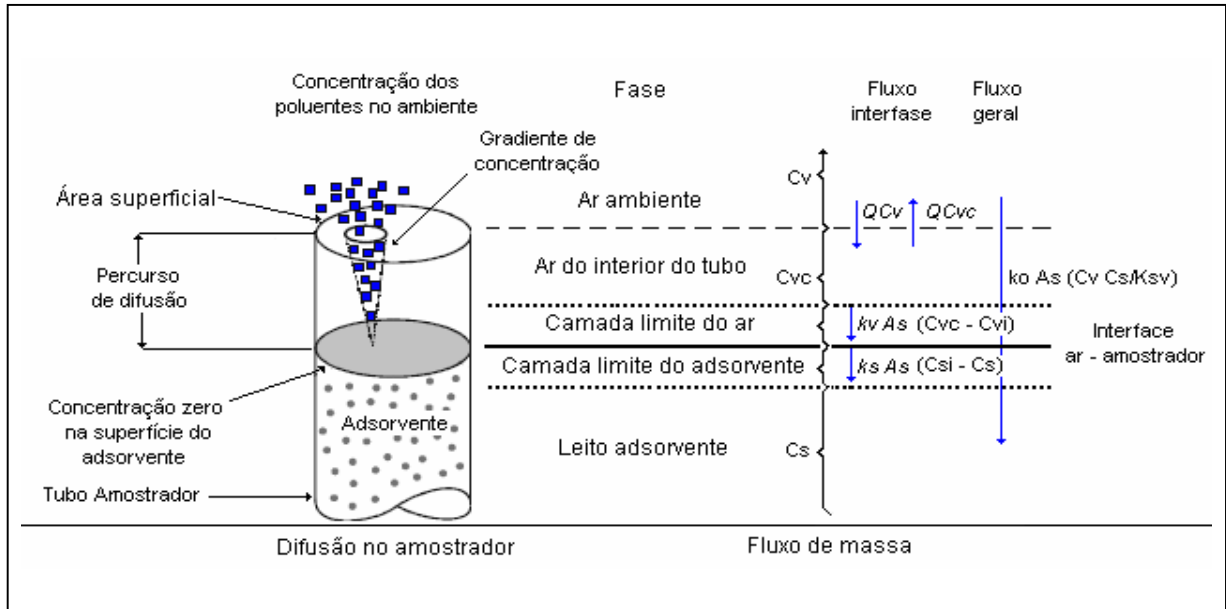


Figura 3 – Fenômeno de difusão em um amostrador
Fonte: Adaptado de *PerkinElmer* (2000) e *Bartkow et al.* (2005)

A Equação 1 demonstra o princípio da difusão na transferência do gás em um tubo, descrito pela primeira Lei de Fick, quando há um gradiente de concentração em equilíbrio dinâmico (GUARDANI e MARTINS, 2000; PALMES e LINDEMBOOM, 1979):

$$J = - D.A \frac{dC}{dX} \quad (1)$$

onde:

J = taxa de transferência de massa ($\mu\text{g.h}^{-1}$)

A = área da seção transversal do percurso de difusão (m^2)

D = coeficiente de difusão ($\text{m}^2.\text{h}^{-1}$)

dC/dX = coeficiente instantâneo de mudança na concentração ao longo do percurso ($\mu\text{g.m}^{-4}$)

O sinal negativo indica que a concentração do analito decresce na direção da difusão. Se a Lei de Fick for escrita em função da massa amostrada e do tempo de amostragem, e considerando

a mudança de concentração ($C - C_0$) ao longo do comprimento total do percurso de difusão ($X - X_0 = L$), a Equação 1 é transformada na Equação 2:

$$\frac{m}{t} = D.A \frac{(C - C_0)}{L} \quad (2)$$

onde:

m = massa total coletada (μg)

t = tempo de amostragem (h)

C = concentração externa ao amostrador do poluente ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

C_0 = concentração do poluente na superfície de coleta ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

L = comprimento do percurso de difusão (m)

Se um meio de coleta efetivo for utilizado, a concentração do poluente na superfície do coletor (C_0) pode ser assumida como zero, reduzindo a Equação 2 na Equação 3:

$$m = \frac{D.A}{L} . C.t \quad (3)$$

Segundo Cao e Hewitt (1991 citado por CRUZ e CAMPOS, 2002), na prática, a suposição anterior nunca é verdadeira. Contudo o erro resultante dessa aproximação será muito pequeno e pode ser ignorado em aplicações dos amostradores passivos para a determinação de baixas concentrações de gases ou vapores em ambientes externo e interno. WANIA et al.(2003) aponta que o sorvente deve garantir a desigualdade de concentração entre a camada limite do adsorvente e a fase gasosa.

Na Equação 3, a expressão $D.A/L$ é definida como a taxa de amostragem, que pode ser calculada teoricamente a partir do coeficiente de difusão e da geometria do amostrador. O cálculo teórico dessa taxa pode prever precisamente as taxas de amostragem segundo Palmes e Lindemboom (1979). Esta possui a mesma unidade ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$) do fluxo de ar em amostradores ativos que utilizam bombas de sucção. Rearranjando a Equação 3 teremos a Equação 4:

$$C = \frac{m.L}{D.A.t} \quad (4)$$

São cinco os fatores apontados por Cruz e Campos (2002) que afetam a medida da concentração (C) do gás ou vapor no ar. Dois desses fatores (A e L) são parâmetros físicos relacionados com a geometria do amostrador e são independentes do analito, enquanto D é uma propriedade específica de determinado gás ou vapor, sendo independente da forma do amostrador.

Segundo Chen e Pawliszyn (2003), um amostrador passivo ideal deve obedecer três requisitos:

- Evitar o equilíbrio entre a concentração do analito do ar e na camada limite do adsorvente ou o decréscimo da taxa de amostragem com o passar do tempo de amostragem;
- Responder proporcionalmente as mudanças da concentração do analito na face do equipamento. Tempos de até 15 segundos para esta resposta é aceitável;
- Obedecer a uma velocidade facial mínima, evitando com que a camada limite criada no percurso de difusão do tubo seja aumentada, reduzindo a quantidade de analito adsorvida. Quanto menor a seção transversal do amostrador, menor velocidade facial é necessária.

Para que haja o fluxo de massa ao longo do percurso de difusão entre a atmosfera estudada e o leito adsorvente do amostrador, é necessária a escolha adequada do adsorvente que amostra qualitativamente e quantitativamente os poluentes estudados. A escolha de um adsorvente para os compostos de interesse depende de propriedades químicas dos compostos a serem amostrados e a sua subsequente análise. Um adsorvente ideal deve ser capaz de amostrar eficientemente grandes

volumes de ar poluído sem sobrecarregar sua superfície, não decompor ou polimerizar a amostra (principalmente em altas temperaturas), não contribuir com interferências (geração de subprodutos) e não possuir afinidade com a água (DEWULF e LANGENHOVE, 1999; HARRISON e PERRY, 1986; SUNESSON et al., 1995).

3.2.3 Adsorção

A adsorção pode ocorrer na interface entre duas fases distintas: gás-sólido e líquido-sólido. Partículas sólidas e líquidas de dimensões muito pequenas possuem uma película superficial de gás, a qual é mantida devido à ação de forças elétricas de atração ou pelas condições de valência química originadas na camada superficial das moléculas (MACINTYRE, 1990). A adsorção de gases da atmosfera é um fenômeno de superfície onde as moléculas de gás são concentradas e ligadas pela atração intermolecular a uma camada de superfície de uma fase coletora. Sob condições de equilíbrio a uma temperatura constante, o volume de gás adsorvido na fase coletora é proporcional à pressão parcial do gás representado por isotermas de adsorção de Freundlich. A adsorção, por ser um fenômeno de superfície, é dependente da área superficial do material adsorvente (HARRISON e PERRY, 1986). Os materiais adsorventes são sólidos altamente porosos com elevada área superficial, segundo Paulus e Thron (1976). Determinados sólidos, como o carvão ativado e a sílica gel, têm a capacidade de adsorver grandes quantidades de compostos gasosos devido às suas grandes áreas superficiais.

A reutilização dos adsorventes, o custo baixo destes materiais e a baixa ou nula perda de compostos amostrados (quando utilizados adequadamente) são algumas vantagens desta técnica (HARRISON e PERRY, 1986; DABROWSKI, 2001).

A amostragem por adsorção em sólidos é muito aplicada a uma grande quantidade de gases orgânicos (GODISH, 1991; COPPI et al., 1987; AXELROD e LODGE Jr.; 1976), inclusive COV (CAO e HEWITT, 1993a). O uso de sólidos adsorventes para a sorção física dos COV é mais apropriado, pois permite a recuperação de 100% dos poluentes adsorvidos (FOLEY et al., 2001). O uso de sólidos adsorventes permite amostrar grandes volumes de ar quando comparada as amostragens por criogenia ou absorção (HESKETH, 1994). Esta técnica deve levar em consideração a polaridade dos analitos alvos (DEWULF et al., 2002). O carvão ativado, por exemplo, é apolar e possui portanto, alta afinidade por compostos orgânicos, não sendo afetado pela presença de vapor de água no ambiente (HARRISON e PERRY, 1986).

A retenção de umidade, difusão reversa, especificidade, formação de subprodutos e a isomerização são alguns dos fatores que devem ser conhecidos e controlados, evitando problemas na amostragem (AXELROD e LODGE Jr., 1976; OSHA, 2003; CAO e HEWITT, 1994). Cao (1991 citado por WANIA et al., 2003) recomenda ainda que os sorventes utilizados na amostragem passiva possuam volume de retenção maior do que $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

3.2.3.1 Adsorventes de carbono

Os adsorventes de carbono são considerados apolares quando comparados aos adsorventes inorgânicos (não retendo água). Estes promovem uma adsorção mais forte de substâncias apolares que nos adsorventes de polímeros orgânicos, sendo mais eficiente na amostragem de compostos muito voláteis (HESKETH, 1994). Zabiegala et al.(2002) utilizaram o carvão ativado (40/60 mesh, área superficial específica de $35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) em tubos adsorventes para a amostragem passiva e ativa de COV. A utilização de adsorventes como “*graphitized carbon black*” e peneiras moleculares de carvão são muito utilizados no monitoramento de COV no ar em níveis de parte por bilhão (CLEMENT et al., 2000 apud WU et al., 2003).

Segundo a *SigmaAldrich* (2004), o *Carbotrap*TM pode ser aplicado para uma ampla faixa de compostos orgânicos (hidrocarbonetos do C₅ ao C₁₂), especialmente para compostos com ponto de ebulição maior que 75°C (WOOLFENDEM, 2000). Este possui uma área superficial de 100 m².g⁻¹ e granulometria de 20/40 e 40/60. Esta granulometria baixa previne altas quedas de pressão no tubo adsorvente na amostragem ativa. O seu caráter hidrofóbico diminui interferência da água na amostragem. Cao e Hewitt (1993a) constataram que os hidrocarbonetos benzeno, tolueno, *p*-xileno e *o*-xileno são dessorvidos completamente do *Carbotrap*TM sem haver perdas por adsorção irreversível ou por decomposição.

Foley et al. (2001) ressaltam a boa estabilidade de amostras de HC durante o armazenamento em *Carbotrap*TM, sendo que Doskey et al. (1996) aponta como sendo o fator mais crítico no armazenamento das amostras em *Carbotrap*TM não é a temperatura ou o tempo, e sim a contaminação do adsorvente pelo ar ambiente.

3.2.3.2 Adsorventes minerais ou inorgânicos

No grupo dos adsorventes minerais ou inorgânicos podem ser incluídas a sílica-gel, a alumina, o *Florisil*[®] e as peneiras moleculares. Estes são considerados mais polares que os adsorventes orgânicos polimerizados, sendo mais eficiente na coleta de compostos polares. Porém são mais susceptíveis à umidade, perdendo a sua capacidade de adsorção rapidamente. Conseqüentemente, o uso deste material diretamente na análise de traços de compostos no ar fica prejudicado (HESKETH, 1994).

3.2.3.3 Adsorventes de polímeros orgânicos

Os adsorventes de polímeros orgânicos apresentam características importantes como a de não sofrer interferência da umidade (LÖVKVIST e JÖNSSON, 1984), de poder ser utilizado para coleta de grandes volumes de ar e de não possuir sítios ativos que possam causar a adsorção irreversível de certos compostos polares. Segundo Hesketh (1994), a maior desvantagem deste polímero é a sua incapacidade de capturar compostos como o cloreto de vinila, e certos solventes polares, como o metanol e a acetona.

O *Tenax*[®] é um polímero poroso apolar composto por 2,6-difenil-*p*-fenilenóxido, sendo mais comumente usado na dessorção termal de poluentes atmosféricos. Este apresenta baixos níveis de branco, alta estabilidade termal, baixa adsorção de água e é aplicável a uma vasta gama de compostos. Foi reconhecido por Walling (1992 apud SUNESESSON et al., 1995) que os compostos tolueno e benzeno são subprodutos formados durante a dessorção térmica do adsorvente *Tenax*[®]. Porém foi encontrada nos brancos, valores menores do que 1% em relação ao amostrado, sendo então negligenciados pelo pesquisador.

O grupo dos *Tenax*[®] é formado basicamente pelos *Tenax*[®] TA, *Tenax*[®] GR e *Tenax*[®] GC. O *Tenax*[®] TA foi utilizado com sucesso no monitoramento de COV por Kalabokas et al. (2001) em uma refinaria de petróleo, por Lin (2001) em indústrias de fibras sintéticas, por Zabiegala et al. (2002) em apartamentos e por Wu et al. (2003) em ambientes de trabalho.

Em geral, o *Tenax*[®] TA e o *Tenax*[®] GR são mais precisos do que o *Carbotrap*[™] para hidrocarbonetos muito voláteis (com cinco ou menos carbonos) de acordo com Cao e Hewitt (1994). O *Tenax*[®] GR (60/80 mesh; área superficial específica de 20~100 m².g⁻¹) é formado por uma matriz de *Tenax*[®] composta por 23% de carvão grafitizado. O *Tenax*[®] GC possui área superficial de 20 m².g⁻¹, possuindo caráter hidrofóbico, estabilidade em altas temperaturas

(350°C), permitindo que as substâncias aderidas possam ser eluídas rapidamente deste por aquecimento. Sua relativa baixa seletividade permite não reter moléculas pequenas, excluindo assim, solventes como o metanol (MORGAN e BRADLEY, 1984).

O *Tenax*[®] TA reduz a presença de impurezas nos valores do branco, especialmente para compostos aromáticos, sendo assim, melhor do que o *Tenax*[®] GC. Patil e Lonkar (1992) não encontraram diferenças significantes entre as taxas de recuperação do adsorvente *Tenax*[®] TA com diferentes granulometrias (20/35, 35/60, 60/80 mesh). Segundo Cao e Hewitt (1993b), os adsorventes *Tenax*[®] TA e GR apresentaram menor formação de subprodutos durante o armazenamento de amostras do que no *Carbotrap*[™].

Copolímeros de estireno-divinilbenzeno (XAD-2) foram utilizados eficientemente por Wania et al. (2003) na amostragem de poluentes orgânicos persistentes (POP) no ar.

O *Chromosorb*[®] 106 (60/80 mesh e área específica superficial de 800 m².g⁻¹) não é indicado por Cao e Hewitt (1994) na análise passiva de COV em ambientes com baixas concentrações dos poluentes. O *Chromosorb*[®] 106 é formado por poliestireno “*cross-linked*” e recomendado por Brown (1996 apud SUNESESSON et al.,1998) e Cao e Hewitt (1993b) na amostragem de vapores muito voláteis e polares encontrados em ambientes de trabalho.

Segundo COPPI et al.(1987), a aplicação de polímeros porosos de estireno como o *Porapak*[®] Q (80/100 mesh) e os *Chromosorb*[®] 101, 102 (60/80 mesh) e 103 em análises atmosféricas tem diminuído devido ao seu caráter reativo.

3.2.4 Parâmetros que Afetam a Amostragem e o Armazenamento

Além de uma escolha correta do adsorvente, o desenvolvimento de um método de amostragem em suporte sólido necessita da compreensão dos parâmetros que afetam as etapas de

amostragem, de transporte e recuperação da amostra. Os principais fatores que são estudados e reconhecidamente importantes em estudos da poluição do ar por compostos voláteis a níveis de ppb são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais variáveis de que afetam a eficiência de amostragem e armazenamento dos poluentes atmosféricos em suportes sólidos

Etapa	Variável
Amostragem	Dimensões do tubo de amostragem Volume de amostragem Taxa e tempo de amostragem Concentração do poluente Temperatura Umidade Velocidade facial
Armazenamento	Tempo de armazenamento Temperatura Contaminação durante o transporte e armazenamento Formação de subprodutos

Fonte: Adaptado de Fernandez (1997)

Os tubos amostradores são construídos em material inerte e rígido, como o aço inoxidável. Neste, deve haver espaço para dispor o sólido adsorvente, formando o leito adsorvente. A Figura 4 exibe os componentes de um tubo de amostragem passiva e algumas de suas dimensões.

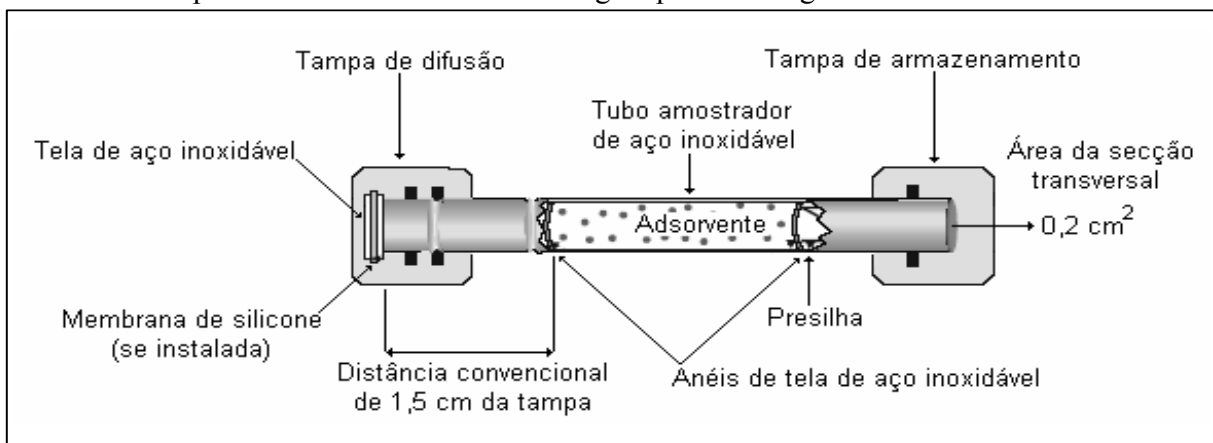


Figura 4 – Tubo de aço inoxidável adaptado para a amostragem passiva

Fonte: PerkinElmer (2000)

As dimensões dos amostradores vendidos comercialmente (marcas *Supelco* e *PerkinElmer*, por exemplo) são fixas e adaptadas aos equipamentos de termodessorção, utilizados na extração térmica dos analitos do leito adsorvente. Porém, a geometria do amostrador deve garantir que a difusão seja o principal fenômeno de transporte do poluente até o leito adsorvente, evitando a

ação dos ventos e por consequência, a variação na taxa de coleta pela modificação do tamanho do percurso de difusão, que fica entre a extremidade aberta do tubo e o leito adsorvente (CETESB, 1998; WANIA et al., 2003). Um aumento do percurso de difusão diminui a quantidade de analito amostrado passivamente, aumentando a taxa de recuperação dos analitos adsorvidos (HALLAMA et al., 1998). O uso de tampas vazadas protegidas por telas de aço inoxidável evita a turbulência e a deposição de material particulado no interior do tubo. Quando os amostradores são protegidos por um abrigo, este deve possuir aberturas suficientes para que haja uma eficiente troca de ar com o ambiente (WANIA et al., 2003).

O volume de amostragem utilizado deve reter quantidade suficiente do poluente para a sua análise. Portanto, a quantidade de analito coletada é função direta da taxa de amostragem e a duração da mesma (GODISH, 1991). O volume de amostragem deve reter quantidade de analito suficiente, evitar perdas de amostra pelo sobrecarregamento ou saturação do leito adsorvente com o analito amostrado. Este volume é denominado de “*breakthrough*”. Este é definido por Morgan e Bradley (1984) e Foley et al. (2001) como o volume de uma amostra gasosa que passa por um leito adsorvente antes que dada fração do analito seja eluído do adsorvente. Esta fração é especificada pelo “*Instituto Nacional de Seguridad e Higiene em el Trabajo*” (INSHT, 2004) e pelo método da EPA TO-15 (1999) como sendo de 5% da concentração de entrada do analito. Mastrogiacomo et al. (1994) e Peters e Bakkeren (1994 citados por TOLNAI et al., 2000) sugerem que o volume de sobrecarregamento de hidrocarbonetos voláteis orgânicos em adsorventes de carbono seja na ordem de $0,01\sim 1\text{ m}^3\cdot\text{g}^{-1}$ de adsorvente. Em uma amostragem de diversos analitos, é recomendado por Doskey et al. (1996) que seja respeitado o volume de sobrecarregamento do analito mais volátil. Esta medida faz com que sejam minimizadas as perdas dos demais analitos da mistura.

A taxa de amostragem é a velocidade em que o analito é transportado da atmosfera até o leito adsorvente do tubo amostrador. Na amostragem ativa de poluentes, essa taxa pode ser medida com uso de bolômetros, rotômetros, medidores mássicos termais e medidores de fluxo de alta precisão. Axelrod e Lodge Jr. (1976) ressaltam a importância de manter a taxa de amostragem constante para não haver alterações no volume de ar coletado. Esta observação é válida tanto para a amostragem ativa como na passiva.

Na amostragem passiva, é possível calcular teoricamente a taxa de amostragem (BROWN et al., 1981 apud CAO e HEWITT, 1994). Porém, Harrison e Perry (1986) recomendam métodos práticos para o cálculo das taxas de amostragem ideais, expondo o amostrador em atmosferas contendo concentrações conhecidas de poluentes e possíveis interferentes. A taxa de amostragem de poluentes orgânicos em amostradores passivos segundo Wania et al.(2003) deve ser controlada pela difusão molecular e ser independente da velocidade do vento. A turbulência causada por altas velocidades de vento sobre o amostrador pode implicar em uma diminuição do percurso de difusão, causando assim, uma avaliação superestimada das concentrações ambientais. Essa influência pode ser diminuída com o aumento da relação entre o comprimento e a área (CETESB, 1998). O aumento desta razão diminui a taxa de amostragem passiva de acordo com Cao e Hewitt (1994).

Zabiegala et al.(2002) apontam que as baixas taxas de amostragem de amostradores passivos podem ser vistas como uma desvantagem pelo longo tempo utilizado na amostragem. Porém, esta característica facilita a determinação das concentrações dos VLT de poluentes atmosféricos, uma vez que amostras de 8 horas podem ser coletadas sem a saturação do leito adsorvente do amostrador. Bates et al. (1997) apontam que períodos grandes de amostragem (7 dias por exemplo) não garantem uma adequada amostragem de compostos como o benzeno, onde

este pode sofrer efeitos de competitividade com outros hidrocarbonetos aromáticos, havendo perda quantitativa deste composto.

É salientado por Woolfendem (2000) que a maioria das taxas de amostragem difusivas são aplicáveis para 20°C, podendo variar pouco com a temperatura, decrescendo 0,2% por °C aumentado.

Sunesson et al.(1998) observam que para tubos amostradores passivos, a pequena área transversal e o grande percurso de difusão podem não responder rapidamente à mudança de concentrações dos poluentes, sendo obtido resultados mais baixos no monitoramento pessoal que em aplicações de campo, onde neste último, os amostradores ficam em pontos fixos, sofrendo menos com a variação de concentração de poluentes no ar. É notado por Wania et al.(2003) que a variação das concentrações atmosféricas de poluentes podem ser menor em ambientes internos do que em externos. O efeito da concentração do gás ou vapor na atmosfera sobre a taxa de amostragem é dependente do meio de coleta utilizado. Quando a coleta é feita por adsorção em um meio sólido, é verificado uma diminuição da taxa de amostragem com o aumento da concentração do contaminante na atmosfera devido à reversibilidade do processo de adsorção (HARRISON e PERRY, 1986).

A adsorção de moléculas gasosas em um sólido adsorvente resulta na liberação de calor (FOLEY et al., 2001), portanto é um fenômeno dependente da temperatura ambiente de coleta. A eficiência de amostragem e armazenamento pode ser otimizada pela diminuição da temperatura, especialmente para gases que possuem baixo ponto de ebulição (HARRISON e PERRY, 1986). Porém, Palmes e Lindenboom (1979) observaram que para o intervalo de 5°C a 25°C ocorreram pequenas variações na taxa de amostragem (0,8%). Guardani e Martins (2000) negligenciam esta variação na aplicação prática.

O vapor de água está presente em níveis altos em ambientes externos (a saturação do vapor de água a 20°C é 17.3 g.m⁻³ ou 2,3%), excedendo a concentração dos poluentes em estudo em até 10⁸ vezes (PENG e BATTERMAN, 2000). A umidade do ar tecnicamente chamada de umidade relativa é definida por Righetto (1998) como a relação entre a massa de vapor de água existente em um certo volume de ar e a massa de vapor de água máxima que esse volume de ar pode conter expressa em porcentagem. A umidade do ar pode condensar água nos poros de materiais adsorventes, influenciando assim, os processos de transporte de massa pela dissolução dos compostos e cobrindo locais de sorção que normalmente estão disponíveis para os compostos orgânicos (MEININGHAUS e UHDE, 2002). Esta também afeta a difusão das moléculas de gases, porém gera uma interferência menor (GUARDANI e MARTINS, 2000).

A alta umidade do ar pode provocar saturação do adsorvente hidrofílico antes do tempo estimado de amostragem. Em contrapartida, adsorventes hidrofóbicos não apresentam esta diminuição com a presença de umidade (CRUZ e CAMPOS, 2002). A minimização dos efeitos da umidade pode ser feita na amostragem através do uso de sais higroscópios no leito adsorvente ou na análise, durante a injeção da amostra no instrumento analítico através da transferência dos analitos para uma armadilha adsorvente hidrofóbica (DEWULF e LANGENHOVE, 1999). Uma vez não tomada qualquer medida de minimização de água durante a amostragem ou dessorção, pode causar o congelamento da água em armadilhas frias no interior de equipamentos termodesorvedores, resultando em tempos de retenção instáveis e pobre separação dos analitos no início da análise cromatográfica (SUNESSON et al., 1995).

A velocidade facial é referente à velocidade com que o ar que passa sobre a abertura do amostrador. Essa possui maior destaque entre os amostradores passivos, uma vez que baixas velocidades podem aumentar o percurso de difusão dos gases, subestimando as concentrações do ar, enquanto que em altas velocidades ocorre o processo inverso (CAMPBELL et al., 1994,

citado por COX, 2003; CHEN et al., 2003). Estas alterações podem ocorrer pela ação de ventos (WANIA et al., 2003). Para evitar que isso ocorra, os amostradores vendidos comercialmente possuem protetores ou coberturas pequenas acoplados a uma ou mais barreiras de difusão, formadas por membranas por exemplo (KRUPA e LEGGE, 2000).

O período de tempo entre a coleta da amostra e a sua análise é um fator importante de influência na qualidade dos dados. Quanto maior for o tempo de armazenamento, maiores as possibilidades de perda ou quebra do contêiner, de contaminação da amostra e de perdas devidas à sorção ou reações químicas (AXELROD e LODGE Jr., 1976). O efeito de decomposição durante o armazenamento aumenta para compostos de baixa volatilidade. Hallama et al.(1998) atribuíram o aparecimento de picos adicionais (ruídos) no cromatograma à decomposição do analito durante o armazenamento. Porém para HC, Tolnai et al.(2000) obtiveram uma recuperação total dos compostos adsorvidos após uma semana de armazenamento. Segundo Cruz e Campos (2002), amostradores passivos devem ser carregados em recipientes inertes, vedados e em baixas temperaturas, evitando a perda por decomposição ou volatilização da amostra. Para análise dos efeitos da contaminação das amostras nos recipientes de transporte, Keymeulen et al. (2001) armazenou tubos condicionados e fechados durante as campanhas de amostragem de seu experimento. Estes foram analisados posteriormente para checar possíveis contaminações das amostras durante o transporte. A formação dos subprodutos derivados do próprio adsorvente (sem contaminação externa do leito do tubo amostrador) pode ser minimizada pela redução dos períodos de amostragem e armazenamento (CAO e HEWITT, 1993b).

3.3 ANÁLISE DE BTEX ATRAVÉS DE MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS

A análise de compostos orgânicos pode ser justificada devido à toxicidade destes e/ou pela participação dos hidrocarbonetos em reações fotoquímicas produtoras de ozônio atmosférico e de outros oxidantes (HARDING e SCHLEIN, 1971 apud ALTSHULLER, 1976).

Qualquer método de análise de substâncias orgânicas deve obedecer no mínimo três requisitos. O primeiro é que este deve ser o mais sensível possível, podendo ser necessária a pré-concentração da amostra. O segundo requisito é referente à capacidade de detectar e quantificar uma ampla gama de substâncias, em contraste com métodos específicos. O terceiro requisito apontado é que os equipamentos devem ser relativamente baratos e robustos – onde algumas características da matriz são mudadas, mas os resultados são mantidos. Segundo Morgan e Bradley (1984), a adsorção de poluentes em adsorventes compostos por polímeros, a posterior dessorção térmica, a separação dos compostos por cromatografia gasosa e o uso do detector espectrômetro de massas atende os três itens apontados.

A análise de poluentes no meio ambiente é um sofisticado ramo da química analítica em que diversas técnicas são aplicadas, requerendo metodologias rápidas, modernas e capazes de detectar poluentes em baixas quantidades em um curto período de tempo e com uma alta precisão (DABROWSKI, 2001). Instituições e organizações como OMS, “*National Institute for Occupational Safety and Health*” (NIOSH), “*Occupational Safety and Health Administration*” (OSHA), “*Health Safety Executive (HSE)* e EPA fornecem métodos para a quantificação de BTEX no ar, sendo o uso destes válidos no Brasil, segundo a Norma Regulamentadora nº 15. Das instituições citadas, apenas a EPA não possui métodos específicos para a quantificação dos BTEX em ambientes internos, uma vez que seus métodos são voltados a análise em ambientes abertos.

Para a validação de métodos analíticos é necessário o estabelecimento do limite de detecção, limite de quantificação, reprodutibilidade, repetibilidade, precisão, curva de calibração, especificidade e faixa de aplicação. Esta complexidade dificulta a padronização de um único método para a qualificação e quantificação de BTEX no ar ambiente segundo Dewulf e Langenhove (1999). Para a quantificação de poluentes do ar em ambientes internos, é necessário obedecer as seguintes etapas básicas:

- A amostragem dos poluentes;
- A injeção ou transferência destes para o sistema analítico;
- A separação dos compostos;
- A detecção dos compostos separados;
- A calibração do sistema analítico.

De Melo Lisboa e Schirmer (2004) descrevem uma metodologia que segue estes passos, na qual foi utilizada, para a quantificação de tolueno no ar, a dessorção térmica, cromatografia gasosa e detector de espectrometria de massas. Nielsen et al. (1997), Lee e Wang (2004), Wu et al.(2003) e Yamamoto et al.(2003) utilizaram a técnica de amostragem passiva e o sistema DTA-CG-EM para a quantificação de COV (inclusive BTEX) em ambientes externos e internos.

3.3.1 Dessorção Térmica

Para recuperar os compostos retidos em suportes sólidos, o equilíbrio de adsorção é deslocado com a utilização de uma extração por solvente ou por aquecimento segundo Yamamoto et al. (2003). As principais técnicas utilizadas são:

- Extração com o uso de solvente;

- Extração com o uso de fluido supercrítico;
- Dessorção térmica.

A extração com solvente é feita com solventes que possuam afinidade com o analito retido. A retirada dos compostos orgânicos retidos em adsorventes geralmente é feita com solventes orgânicos, como o metanol e diclorometano (YAMASHITA et al., 1993; WALNAI et al, 2003). As desvantagens deste método são o uso de grandes volumes de solventes orgânicos (0,5~1 mL), que além de caros, são tóxicos; necessidade de longos tempos de extração e a possibilidade de ocorrer perda na etapa de concentração do analito. Duas vantagens importantes são apontadas por Baltussen et al.(1999): a primeira é que esta técnica utiliza condições medianas de extração, diminuindo a decomposição dos analitos, e a segunda é que pode ser feita a extração simultânea de compostos polares e apolares, uma vez que utilizado um solvente apropriado.

A extração com fluido supercrítico utiliza procedimentos muito similares ao da técnica de extração com solventes orgânicos comuns. Porém, a dessorção dos analitos é feita com solventes que possuem grande potencial de separação de multicompostos, chamados de fluidos supercríticos (OURIQUE, 2002). Temperatura e pressão são alguns parâmetros que podem ser modificados durante este procedimento, aumentando a capacidade de extração do fluido.

A recuperação de poluentes adsorvidos em sólidos adsorventes por meio de dessorvedores térmicos é possível devido ao decréscimo do efeito da sorção em altas temperaturas (WANIA et al, 2003). Os instrumentos de dessorção térmica (DT) executam tarefas automáticas, na maioria dos aparelhos, como a dessorção de analitos do cartucho, a concentração (focalização) dos analitos em uma armadilha fria ou criogênica e a injeção da amostra em cromatógrafos gasosos (PENG e BATTERMAN, 2000).

Segundo Queiroz e De Melo Lisboa (2002), quando um método de dessorção está sendo criado, a sua otimização é feita realizando várias análises até a obtenção de resultados confiáveis e estáveis. São três os objetivos analíticos que devem ser almejados no desenvolvimento de um método automatizado de dessorção térmica:

1. A amostra do amostrador deve ser transferida integralmente para a armadilha fria;
2. A armadilha fria deve reter todos os compostos transferidos na primeira dessorção;
3. A dessorção secundária realizada na armadilha fria do dessorvedor térmico deve transferir todos os componentes para a coluna analítica.

Peng e Batterman (2000) e Queiroz et al.(2002) salientam que parâmetros como temperatura, tempo e vazão das dessorções primária e secundária são variáveis do processo de dessorção que devem ser estabelecidos no método para a realização efetiva da análise.

A transferência da amostra do DT para a coluna cromatográfica deve ser realizada rapidamente (DEWULF e LANGENHOVE, 1999). A temperatura da linha de transferência dos analitos do DT para a coluna também é parâmetro importante a ser analisado. A temperatura desta deve ser mantida maior do que os pontos de ebulição dos analitos e das contaminações, garantindo a não condensação dos compostos extraídos do equipamento de dessorção.

Um detalhe importante na dessorção dos tubos apontados por Yamashita et al. (1993) é o sentido da dessorção da amostra no tubo. A dessorção dos compostos pela entrada da amostra não discrimina os compostos dessorvidos, abaixando o limite de detecção da técnica, deixando esta mais sensível.

A eficiência da dessorção térmica em diferentes temperaturas depende da volatilidade do analito e da capacidade de adsorção do adsorvente. É vantajoso sempre utilizar a menor temperatura possível na dessorção, evitando assim, a decomposição termal dos compostos retidos

nos adsorventes. Em geral, a temperatura mínima de dessorção para uma completa dessorção térmica de HC aumenta com o número de carbonos e com o ponto de ebulição destes (CAO e HEWITT, 1993a).

As principais vantagens da dessorção térmica sobre os métodos de extração com solvente ou com fluido supercrítico são: alta sensibilidade (transferência total dos analitos), baixos limites de detecção (importante especialmente na aplicação da amostragem passiva), eliminação do uso de solventes (como o disulfito de carbono, considerado tóxico e que pode causar interferência nos picos no cromatograma) e grande potencial para a automatização do processo de injeção (HALLAMA et al., 1998).

A automatização desse processo é descrito por Sousa (2002) e Dewulf e Langenhove (1999), pelo funcionamento de um dessorvedor térmico automatizado (DTA) em dois estágios de dessorção: o tubo amostrador é pressurizado e purgado em temperatura ambiente para retirada de oxigênio e água, sendo então aquecido a uma temperatura pré-selecionada durante um tempo pré-definido. Um fluxo de gás hélio leva os analitos desprendidos para a concentração em uma armadilha fria, resfriada por um sistema “*Peltier*”. Após a transferência total da amostra do amostrador para esta armadilha fria, é iniciado o seu aquecimento rápido, onde os analitos são mais uma vez dessorvidos e transferidos para a coluna cromatográfica. A passagem da amostra do dessorvedor térmico para a coluna é feita através de uma linha de transferência aquecida.

Outra vantagem apontada por Baltussen et al. (1999) é a refocalização dos analitos efetuada pela armadilha fria antes da injeção na coluna analítica, garantindo uma injeção de analitos com largura estreita.

Uma desvantagem apontada nesta técnica, por Lökvist e Jönsson (1984), é que a dessorção termal não permite utilizar a mesma amostra mais de uma vez. Porém, como a amostra

integral é transferida para ao equipamento analítico, há um incremento referente a sensibilidade da técnica, abaixando o limite de detecção e o tempo de amostragem. A

A técnica de dessorção térmica para a análise de BTEX em tubos adsorventes no ar é eficiente segundo Keymeulen et al. (2001), justificando o crescimento da utilização desta técnica para a análise de poluentes atmosféricos.

3.3.2 Cromatografia Gasosa

Dentre os métodos modernos de análise química, a cromatografia ocupa um nicho importante no que se refere à separação, identificação (através do tempo de retenção) e quantificação de compostos químicos. As terminologias e simbologias deste importante método de análise foram normatizadas no Brasil por Lanças e McNair (1983). No âmbito da análise da poluição atmosférica, a cromatografia possui um maior destaque, principalmente na análise de COV (HELMIG, 1999; DEWULF e LANGENHOVE, 1999), permitindo a determinação destes em quantidades de sub-nanogramas (PATIL e LONKAR, 1992).

Segundo De Melo Lisboa et al.(2003a) a combinação da cromatografia gasosa (CG), espectrometria de massas (EM) e dessorção térmica automatizada (DTA), é o método instrumental mais indicado para medir as concentrações de poluentes atmosféricos. Essa aplicação possui maior evidência na análise de hidrocarbonetos (GODISH, 1991), inclusive para os BTEX (KEYMEULEN et al., 2001).

A cromatografia é definida por Ciola (1985) como sendo um método físico-químico de separação de analitos de determinada amostra, onde estes são particionados ou distribuídos entre duas fases. Uma fase é chamada de estacionária (FE) e possui grande área superficial, e outra é

chamada de fase móvel (FM), geralmente inerte e que percola através da primeira, carreando os analitos. A FE é disposta em tubos capilares, formando as colunas cromatográficas.

A interação entre a FE e FM deve ser nula. O hélio é muito utilizado como FM, sendo considerado o gás de arraste mais utilizado em cromatografia seguido pelo nitrogênio. O hidrogênio é melhor, porém mais caro (HELMIG, 1999; DEWULF et al., 2002).

Em uma análise quantitativa cuidados devem ser tomados em todas as etapas do procedimento, evitando erros durante a etapa de separação dos componentes da amostra no cromatógrafo (GOBATO e LANÇAS, 2001).

Anteriormente à validação de uma técnica ou método analítico, para o uso no monitoramento da qualidade do ar, sua precisão deve ser conhecida. Essa precisão é definida como a proximidade do valor medido com o valor real. Este é um conceito relativo, pois as técnicas analíticas para um mesmo gás podem apresentar diferentes graus de precisão (GODISH, 1991). A precisão é uma medida da reprodutividade do método. Segundo Godish (1991), um método analítico ideal deve ser eficiente e preciso.

Outro parâmetro importante a ser conhecido é o limite de detecção da técnica utilizada. Soares (2001) define como limite de detecção a menor concentração do analito da qual podemos estar confiantes de sua medição. O *Codex Alimentarius* (1998 citado por SOARES, 2001) e Currie (1995 apud HUYBRECHTS et al., 2000) definem ainda o limite de detecção como sendo de 3 vezes o desvio padrão do branco da amostra. Kalabokas et al.(2001) determinou o limite de detecção de seu método de análise de BTEX em 0,01 ppb(v/v). Com o conhecimento do limite de detecção é possível definir o limite de quantificação, usualmente 5 vezes o valor do limite de detecção (CODEX ALIMENTARUS, 1998 citado por SOARES, 2001).

Segundo a Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho, através da Instrução Normativa nº 1 de 1995, com a definição do limite de detecção é possível também, estimar concentrações

abaixo do limite de detecção do método, onde estas serão correspondentes à metade do limite de detecção definido.

Ainda segundo Soares (2001), a obtenção de resultados confiáveis segue algumas etapas que devem ser incluídas em qualquer programa de controle e segurança de qualidade analítica: uso de métodos analíticos validados; confirmação da identificação do composto de interesse; escolha de métodos de quantificação adequados; emprego de amostras de referência; e testes de recuperação na rotina de controle de qualidade. A *International Standardization Organization* (1990 apud SOARES, 2001) define material de referência como um material ou substância na qual uma ou mais propriedades estão suficientemente estabelecidas para serem usados para a calibração de um instrumento ou avaliação de um método analítico. Para o controle rotineiro da qualidade dos resultados analíticos, o laboratório pode criar seus próprios materiais de referência, no entanto na validação de um método, é necessária a utilização de material de referência certificado.

Hallama et al. (1998) estimaram os erros aleatórios (incertezas) em cerca de 3,4% para a geração de atmosferas padrão, 3,0% para a amostragem ativa, 5,0% para a amostragem passiva e 3,1% para a análise utilizando termodesorção. O total de incerteza da seqüência completa fica de 5,5% para amostragem ativa e de 6,8% para a amostragem passiva.

3.3.2.1 Colunas Cromatográficas

Nas colunas ocorre a separação dos compostos de uma amostra, eluindo geralmente os compostos mais voláteis por primeiro. A separação ocorre devido a uma seqüência de estágios de partição ou adsorção dos componentes da amostra entre as duas fases imiscíveis: estacionária e móvel (CIOLA, 1985).

As colunas mais comumente utilizadas na análise de poluentes atmosféricas são as capilares, de diâmetro interno igual a 0,23 e 0,53 mm, com espessura da FE de 1 a 5 μm , e com 30 e 50 metros de comprimento. Para a detecção por espectrômetro de massas, são preferíveis colunas com diâmetro interno menor ou igual a 0,32 mm para que um fluxo de no máximo 2~3 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ entre no analisador (HELMIG, 1999). A fase líquida mais utilizada para compostos orgânicos é composta por (5%-fenil)-metilpolisiloxano de caráter apolar. Esta fase apresenta boa separação dos analitos alvos, são menos susceptíveis a ação de oxidantes e da água da amostra, durando mais do que com FE polar (HELMIG, 1999).

Algumas vezes, a coluna de cromatografia não consegue separar compostos como o *m* e *p* xileno, sendo necessária a determinação e quantificação destes compostos em conjunto (HUYBRECHTS et al., 2000; KEYMEULEN et al., 2001).

3.3.3 Detectores

A cromatografia gasosa é um poderoso método de separação de compostos, onde detectores são utilizados para a confirmação das identidades de determinada amostra. A identidade de um composto pode ser confirmada através de características físicas e químicas, tais como (SOARES, 2001):

- Espectro ultravioleta;
- Espectro infravermelho;
- Ionização de chamas;
- Detectores em série (EM *tandem*);
- Detector ultravioleta/visível ou de fluorescência;
- Espectro de massas.

A análise de BTEX através de detectores ópticos é insatisfatória, segundo Barrefors (1997, citado por DEWULF e LANGENHOVE, 1999). A análise de COV por cromatografia gasosa com coluna capilar envolve, comumente, detectores do tipo espectrômetro de massas. Levando em conta a sua seletividade, sensibilidade e sua capacidade de fornecer informação estrutural, esses detectores são conectados em série ou em paralelo a outros detectores na saída da coluna cromatográfica, obtendo assim, o máximo de informações sobre determinada amostra (DEWULF et al., 2002).

O espectrômetro de massas ioniza as moléculas e separa íons de acordo com a razão massa/carga (m/z) e fornece um histograma das abundâncias relativas de íons individuais com diferentes razões m/z geradas por um composto em condições especificadas. Através desse processo é obtido um padrão de fragmentação característico e informações sobre as características estruturais do composto (SOARES, 2001). A fragmentação de massas é uma técnica de alta sensibilidade e seletividade a qual permite determinar, quantitativamente, traços de compostos, mesmo em amostras com alto teor de hidrocarbonetos (JONSSON e BERG, 1980).

Depois de obtido um bom espectro de massa para cada composto, a identificação pode ser realizada através da análise do espectro e pela pesquisa na biblioteca NIST. Esta biblioteca possui mais de 65.000 espectros de compostos puros, os quais são comparados com os espectros de massa obtidos, gerando uma lista dos compostos mais prováveis (DE MELO LISBOA et al., 2003a). O estudo do espectro obtido pela análise dos fragmentos deve ser feita após a obtenção da listagem dos compostos mais prováveis, aumentando assim, a possibilidade de a espécie indicada pela biblioteca ser real (SOUSA, 2002).

3.4 MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ANALÍTICO

Para a quantificação das concentrações de poluentes no ar, o analista deve estabelecer a correlação entre o sinal do detector e a quantidade do componente de interesse, no caso de métodos cromatográficos instrumentais (SOARES, 2001). A relação entre o sinal e concentração de determinado poluente no ar é denominada calibração. Calibrar, geralmente, significa comparar um valor de referência constante (massa ou concentrações) de correspondência única com as massas ou concentrações reais (AXELROD e LODGE Jr., 1976; GODISH, 1991). A calibração relaciona uma grandeza de saída com uma grandeza de entrada, para determinado sistema sob condições definidas (ARAÚJO et al., 2002), onde na calibração de um sistema analítico de poluentes atmosféricos, as grandezas de entradas são as quantidades ou concentrações de espécies químicas, enquanto as grandezas de saídas são as respostas (pico em um cromatograma ou espectro) do sistema referente.

A calibração de equipamentos de amostragem e análise de poluentes atmosféricos é uma etapa fundamental do monitoramento do ar, garantindo assim que os dados obtidos pelos amostradores representem a concentração real do composto (HESKETH, 1994). A calibração de instrumentos é feita com a construção de curvas de calibração. Segundo Soares (2001), a elaboração de uma curva de calibração é uma das etapas mais simples de uma análise, porém, a exatidão dos resultados repousa na confiabilidade da curva elaborada. A preparação e diluição das soluções padrões e das amostras são, geralmente, as maiores causas de erros. Segundo Godish (1991), o aumento da precisão e validade dos dados analisados está ligada à prática de calibração periódica dos instrumentos analíticos.

Segundo Araújo et al.(2002), na maioria dos casos é desejado uma equação da reta linear. Quando esta não representar a curva obtida, a função da reta deve ser ajustada a uma equação

mais representativa da curva de calibração. Um aspecto frequentemente discutido entre analistas é o número de pontos necessários em uma curva de calibração. Os estatísticos Caulcutt e Boddy (1983 apud SOARES, 2001) demonstraram que mais de 6 pontos em curva de calibração é desnecessário.

Nos últimos anos, o desenvolvimento de instrumentos de alta sensibilidade e precisão aumentaram os problemas relacionados à calibração dos mesmos. O avanço dos limites de detecção de muitos métodos analíticos e a demanda de medições em baixas concentrações de gases tóxicos tem aumentado a necessidade de preparação de padrões acurados em baixos níveis para a calibração (NAMIESNIK, 1984; BARRAT, 1981 citado por KONIECZKA et al., 1991).

O conhecimento da faixa de massa das substâncias que serão amostradas é essencial no preparo das soluções padrão, a qual dependerá da concentração atmosféricas dos compostos estudados, do tempo e da vazão empregadas na amostragem (SOUSA, 2002).

3.4.1 Injeção Direta

Essa técnica de calibração consiste basicamente na injeção de diferentes alíquotas de soluções-padrão líquida, com concentração dependente do ambiente estudado, no leito adsorvente.

Para uma melhor distribuição do composto no sólido adsorvente é comum utilizar uma vazão de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar puro, durante algum tempo, no interior do amostrador. OSHA (2003) recomenda um tempo de purga com ar puro de 10 segundos, a uma vazão de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Figura 5 ilustra o processo de Injeção Direta de soluções-padrão líquida em um tubo amostrador:

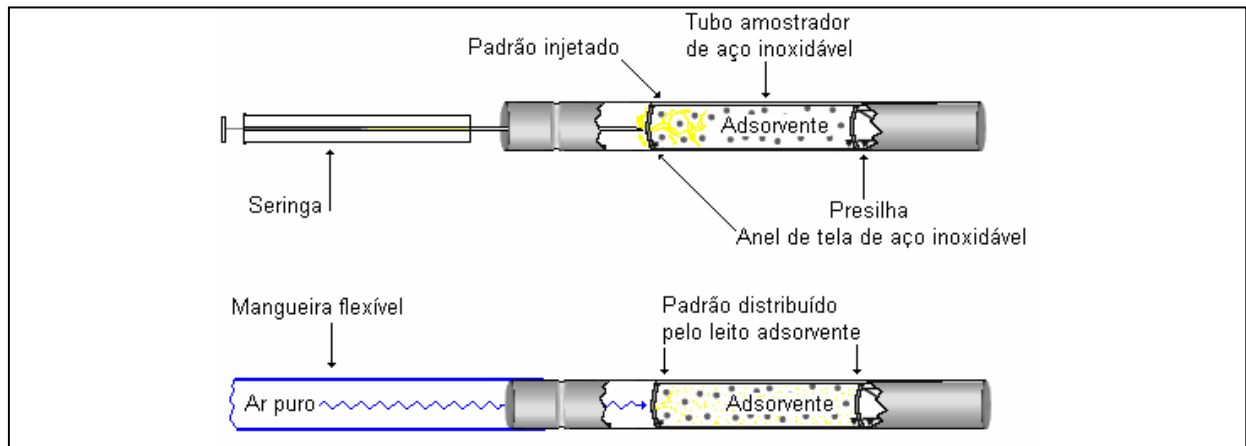


Figura 5 – Injeção direta de uma solução padrão em cartucho adsorvente

A injeção do padrão no estado gasoso é preferida. Cao e Hewitt (1993a) recomendam o uso de uma seringa do tipo “*gas-tight*” (especial para gases), otimizando a distribuição do analito padrão sobre o leito adsorvente. Vapores de solventes podem ser gerados pelo bombeamento da mistura líquida padrão em um gerador de vapor, por onde passa uma corrente de ar. Esse gerador de vapor é constituído por um tubo de vidro de 10 cm que fica dentro de um tubo de aço inoxidável coberto com uma fita de aquecimento. Os vapores de solventes são bombeados lentamente para dentro do tubo de vidro aquecido evitando assim, a condensação do analito nas paredes deste (OSHA, 2003).

Sunesson et al.(1998) utilizou esta técnica de calibração com a injeção de diferentes concentrações do composto de interesse diretamente no cartucho, purgando-os em seguida com um fluxo de hélio de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ durante um minuto.

Kalabokas et al.(2001) preparou soluções padrões em metanol contendo quantidades conhecidas de analito. Para cada solução-padrão preparada, $1 \mu\text{L}$ (microlitro) foi injetado diretamente em cartuchos adsorventes, sendo o metanol polar removido por um fluxo de hélio puro por 3 minutos, com um fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As quantidades injetadas de cada substância variou entre 5 e 40 ng. Jönsson e Berg (1980) calibraram um sistema CG-EM para quantificar

benzeno através da Injeção Direta. O padrão foi preparado em dissulfeto de carbono (CS_2) como solvente e o limite de detecção desta técnica atingiu 1,5 nanogramas (ng).

NIOSH (1996) e Nielsen et al.(1997) recomendam que em soluções-padrão líquidas, compostos altamente voláteis devem ser dissolvidos em um solvente menos volátil, como o metanol.

A injeção de padrões líquidos no cromatógrafo é uma calibração aproximada do sistema, por esta não ser uma técnica de calibração gasosa, e sim líquida (DEWULF e LANGENHOVE, 1999) e por não avaliar a amostragem, segundo Crist e Mitchell (1986). Para simular a etapa de amostragem durante a calibração de um sistema analítico, são utilizados sistemas de geração de atmosferas, calibrando assim, todas as etapas do processo de quantificação de poluentes no ar.

3.4.2 Sistemas de Geração de Atmosferas

A preparação de precisos, reprodutíveis e controlados padrões de poluentes gasosos ou vapores ao nível de ppm (v/v) ou ppb (v/v) é essencial nas ciências do meio-ambiente e da saúde ocupacional (BARRAT, 1981 apud KONIECZKA et al., 1991). As atmosferas padrões precisas são muito usadas em testes de exposição de organismos vivos a poluentes atmosféricos ou na calibração de instrumentos analíticos (AXELROD e LODGE Jr., 1976; GODISH, 1991). Misturas gasosas podem ser utilizadas na determinação de volumes de sobrecarregamento para alguns copolímeros de estireno em cartuchos adsorventes (COPPI et al.,1987).

O desenvolvimento de métodos de amostragem e análise para COV no ar requer o uso de padrões gasosos fidedignos, e que, particularmente, simule as condições ambientais da atmosfera a ser estudada (KOZIEL et al., 2004). Dewulf et al.(2002) aponta um aspecto essencial para uma

análise de COV de alta qualidade: a disponibilidade de misturas gasosas para calibração do cromatógrafo gasoso.

Os padrões gasosos de um ou vários compostos (multicomponentes) são produzidos em diferentes concentrações de compostos a serem quantificados, sendo utilizados na verificação da faixa dinâmica de linearidade dos detectores empregados no método analítico cromatográfico (NAMIESNIK, 1984).

Muitos métodos têm sido desenvolvidos para a geração de padrões gasosos com boa exatidão. Em geral, estes métodos podem ser divididos em duas categorias: estáticos e dinâmicos (KONIECZKA et al., 1991). Ambos possuem qualidades e limitações que devem ser avaliados conforme a aplicação (AXELROD e LODGE Jr., 1976). Segundo Namiésnik (1984), métodos estáticos são baseados na introdução de quantidades conhecidas de componentes individuais (gás diluente e componentes a serem medidos) na forma de gás ou líquido em um recipiente de volume conhecido, enquanto os métodos dinâmicos (contínuos) são baseados no fluxo contínuo de componentes (em quantidades controladas por instrumentos apropriados) em uma câmara ou um tubo onde a mistura ocorre. Métodos de diluição podem ser utilizados na geração de padrões gasosos, com grande variedade COV em diferentes concentrações, partindo de compostos líquidos puros ou de misturas gasosas certificadas (DEWULF e LANGENHOVE, 1999).

Segundo Axelrod e Lodge Jr.(1976), a atmosfera ou gás padrão produzido deve ser similar à encontrada na atmosfera do ambiente analisado. Como é impossível prever todos os fenômenos que ocorrem em uma atmosfera real, é necessário trabalhar inicialmente com sistemas simplificados para isolar os efeitos de poluentes puros ou misturas simples, para depois trabalhar em sucessivos progressos, até o alcance de sistemas controlados de misturas complexas.

Esses progressos podem ser obtidos através do controle simples de temperatura, umidade, pressão dentro das câmaras de geração de atmosferas e em alguns passos durante a amostragem.

Gorlo et al.(1997) ressaltam a importância da utilização da mesma temperatura de amostragem para o gás padrão e para a amostra real de campo.

A utilização de ar de diluição ao invés de gases sintéticos aproxima as condições geradas na atmosfera padrão com a encontrada em campo segundo Wolkoff (1999).

A umidade do padrão pode ser criada injetando uma corrente gasosa de ar saturada com água (LÖVKVIST e JÖNSSON, 1984) através de um borbulhador com regulagem de temperatura (BERTONI et al., 1981) ou por métodos mais sofisticados, com a utilização de sistemas de controle de umidade e temperatura equipados com controlador mássico (OSHA, 2003).

O armazenamento em longos períodos dos padrões gerados não é recomendado devido às modificações que podem ocorrer sobre o gás gerado. Para diminuir o decréscimo da perda pelo efeito de adsorção das paredes, Paule (1972 citado por NAMIÉSNIK, 1984) recomenda a lavagem das paredes do contêiner com ácido nítrico, seguido por água destilada e purga de oxigênio.

O material do contêiner deve ser o mais inerte possível ao padrão gerado, evitando possíveis modificações. Afshari et al.(2003), desconsiderou o uso de placas de vidro para medir taxas de emissão de COV de tintas, por este material possuir grande capacidade de adsorção quando comparado ao aço inoxidável.

3.4.2.1 Métodos estáticos

Métodos estáticos são úteis na preparação de atmosferas-padrão com concentrações menores que 1 ppm (NAMIÉSNIK, 1984). O preparo de misturas gasosas padrão por métodos estáticos para calibração essencialmente envolve a diluição de uma massa conhecida de gás poluente com um volume conhecido de ar, ou outro gás diluidor, a uma temperatura e pressão

fixas (HARRISSON e PERRY, 1986; AXELROD e LODGE Jr., 1976; HESKETH, 1994). Misturas de vapores orgânicos padrão podem ser preparadas utilizando o método da garrafa de diluição estática (MORRIS et al., 1983; 1990 citado por CAO e HEWITT, 1993a).

O volume do contêiner onde o padrão gasoso será gerado deve ser o maior possível, sendo recomendado um volume próximo a 200 L segundo Harrison e Perry (1986). Padrões gerados em grandes volumes não são muito alterados pela retirada da amostra (diminuição da pressão parcial e da concentração) ou por possíveis perdas na parede do recipiente utilizado.

A principal vantagem deste método é não necessitar de aparatos complexos em relação aos sistemas dinâmicos. As desvantagens estão na necessidade de eliminação dos efeitos de adsorção e condensação nas paredes dos contêineres (preliminarmente condicionado) e erros associados à introdução de pequenas quantidades de interferentes no gás diluente (NAMIESNIK, 1984).

Crist e Mitchell (1986) preparam padrões gasosos para a calibração do sistema analítico composto por CG/EM, onde as soluções líquidas padrões eram volatilizadas e agitadas, sendo obtido um padrão gasoso uniforme.

São dois os tipos principais de sistemas estáticos: paredes flexíveis e rígidas (AXELROD e LODGE Jr., 1976). Em sistemas estáticos de parede flexíveis, os padrões gasosos são preparados em cilindros de metal, garrafas de vidro e contêineres de plástico (NAMIESNIK, 1984). Contêineres rígidos têm a vantagem de proporcionar a instalação de ventiladores para uma rápida mistura dos analitos líquidos, que podem ser injetados através de uma microseringa ou por seringa especiais para gases (HARRISSON e PERRY, 1986). A vantagem de recipientes rígidos é que não há alterações do volume do sistema na injeção e retirada de padrões do seu interior (AXELROD e LODGE Jr., 1976).

As desvantagens estão nos problemas de sorção de analitos nas paredes dos contêineres, no tempo gasto para o equilíbrio e homogeneização do gás padrão gerado (AXELROD e LODGE Jr., 1976).

O mais simples exemplo de contêiner rígido utilizado é a seringa. A amostra de gás é colocada dentro da seringa, parcialmente cheia, para depois inserir o gás diluidor, completando-a até o volume desejado. O conteúdo pode ser injetado no sistema a ser testado. Nesse procedimento o volume morto da agulha deve ser considerado no volume total do gás teste contido na seringa (AXELROD e LODGE Jr., 1976).

Um sistema de geração de padrões gasosos deve possuir, segundo De Melo Lisboa e Schirmer (2004): garrafa de vidro (limitando o sistema e onde a atmosfera pode ser controlada); septo (permitindo injetar padrões líquidos com uma seringa); bomba de vácuo (para a retirada de ar da garrafa); manômetro (medição do vácuo); entrada com registro (para a entrada de ar diluente); e de uma saída com registro (para a retirada e uso do padrão gasoso gerado).

De Melo Lisboa et al.(2003b) utilizaram um sistema de diluição estática para produzir uma atmosfera padrão de tolueno. Esta foi utilizada posteriormente na construção de uma curva de calibração para a quantificação desse composto no ar através de um sistema analítico DTA-CG-EM. Os cinco pontos foram obtidos variando a massa adsorvida no adsorvente em tempo diferentes. A mudança de concentração dentro da garrafa não foi analisada.

3.4.2.2 Métodos dinâmicos

Se uma taxa de fluxo constante de gás padrão e de ar diluidor é aplicado em um sistema, este é chamado então de dinâmico. Sistemas dinâmicos são utilizados para estudos de estabilidade de instrumentos analíticos, quando é desejável que o volume de gás teste produzido

seja ilimitado e no preparo de misturas reativas ou de compostos que tornam o seu armazenamento impossível (NAMIESNIK, 1984).

Métodos de injeção são utilizados na preparação de misturas padrão de líquidos de várias volatilidades em um gás diluente. O componente é injetado em uma corrente de gás diluente manualmente através de microseringa, seringa motorizada ou bomba de injeção. A precisão e reprodutibilidade de preparação da mistura e da concentração do componente a ser medido é dependente da maneira de como é feita esta injeção. A aceleração do preparo da mistura pode ser feita através do aquecimento do recipiente ou pela injeção do líquido em uma corrente gasosa de gás inerte fraca (NAMIESNIK, 1984). A Figura 6 mostra o esquema do aparato utilizado nessa técnica.

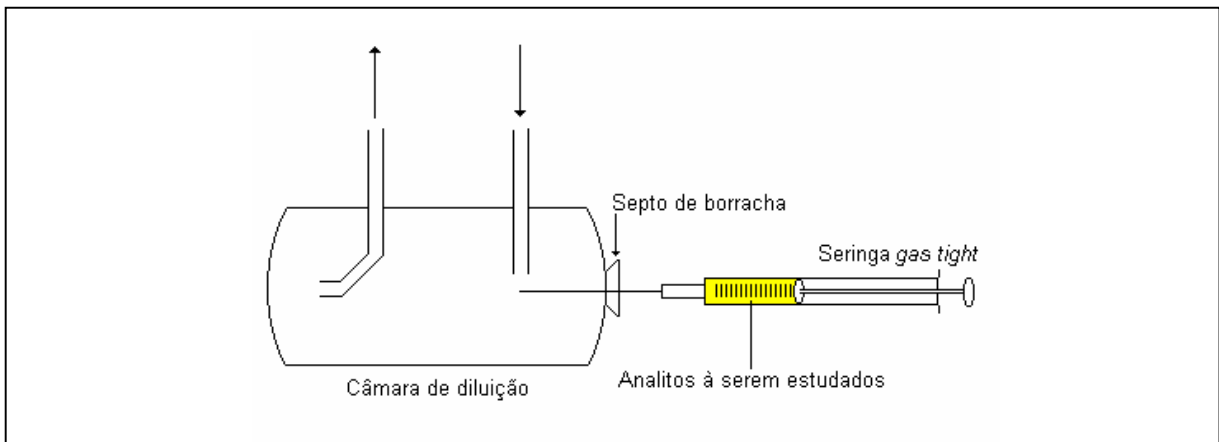


Figura 6 - Técnica de diluição dinâmica por injeção
Fonte: Adaptado de Namiésnik (1984)

Além da injeção, os padrões podem ser inseridos no sistema através de técnicas evaporativas, eletrolíticas e químicas. Gorlo et al.(1997) e Konieczka et al.(1991) utilizaram métodos dinâmicos para a geração de gases padrão por permeação e por decomposição termal de uma superfície de sílica gel, respectivamente.

Namiésnik (1984) relata a variação de um método de geração de atmosferas-padrão que utiliza características de métodos estáticos e dinâmicos, concomitantemente. Este utiliza o método estático em uma câmara simples e o dinâmico preparando misturas gasosas padrão com

um suprimento contínuo de gás diluente. Utilizando o método de diluição exponencial (EDM do inglês, “*exponential dilution method*”), uma mistura gasosa é gerada decrescendo sua concentração exponencialmente com o tempo. Uma quantidade de compostos puros líquidos ou gasosos são introduzidos em um frasco de volume conhecido, equipado com um agitador magnético, por onde o gás diluente passa por uma taxa de fluxo constante. Este método é especialmente útil para a calibração de detectores acoplados a CG e analisadores de gás contínuos. O EDM pode aplicado na geração de misturas multicomponentes após algumas modificações. A Figura 7 ilustra um sistema básico de EDM para produção de gases padrão em diversas concentrações.

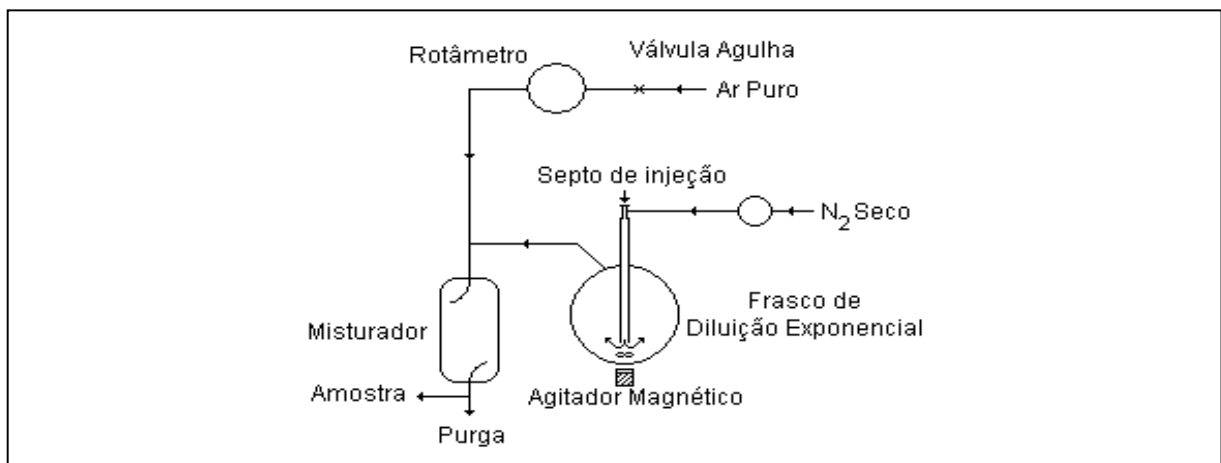


Figura 7 - Técnica de diluição exponencial
Fonte: Adaptado de Namiésnik (1984)

A Equação 5 descreve a concentração final de determinada massa injetada em um tempo especificado (HARRISON e PERRY, 1986):

$$C = C_o \cdot \exp\left(-\frac{Q \cdot t}{V}\right) \quad (5)$$

onde:

C_o = concentração inicial

Q = taxa volumétrica de fluxo no frasco a pressão (1 atm)

V = volume efetivo do frasco de diluição

t = tempo passado após a injeção

O gás efluente é então misturado com um fluxo diluente constante para se obter uma mistura de concentração baixa. A composição é variada de maneira conhecida. Pela escolha de taxa de fluxos e volumes, misturas precisas na ordem de ppm podem ser preparadas. Por exemplo, com um balão de diluição exponencial de 10 L e um fluxo de carreador e diluidor de 0,05 e 10 mL.min⁻¹ respectivamente, uma atmosfera artificial de 1 ppm decairá para 0,86 ppm em 140 minutos.

No EDM, a garrafa de diluição pode ser vista como um reator de mistura completa, onde há uma entrada e saída de concentração constante, caracterizando um estado estacionário de diluição no interior da garrafa (WEBER e DiGIANO, 1996).

Algumas variações do volume do composto introduzido, temperatura, pressão, fluxo do ar diluente e de uma medição imprecisa do tempo podem ser considerados erros aleatórios e de valor constante que devem ser minimizados. No entanto, esse método apresenta vantagens como: versatilidade, baixo custo, não necessita de acessórios adicionais e uma ampla faixa de misturas pode ser gerada (NAMIÉSNIK, 1984).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O preparo de amostras e análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Qualidade do Ar (LCQAr) na unidade de Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas, pertencente ao Laboratório Integrado do Meio Ambiente (LIMA) localizado no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) do Centro Tecnológico (CTC) da Universidade Federal de Santa Catarina, na cidade de Florianópolis/SC.

A injeção dos analitos no sistema analítico foi realizada através de um sistema dessorvedor térmico automatizado (DTA) modelo *Thermodesorber* da marca *PerkinElmer*. As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo gasoso (CG) modelo *Autosystem XL* acoplado a um detector espectrômetro de massas (EM), tipo quadrupolo, modelo *TurboMass* ambos da marca *PerkinElmer*. A Figura 8 mostra o sistema analítico formado pelo DTA-CG-EM.

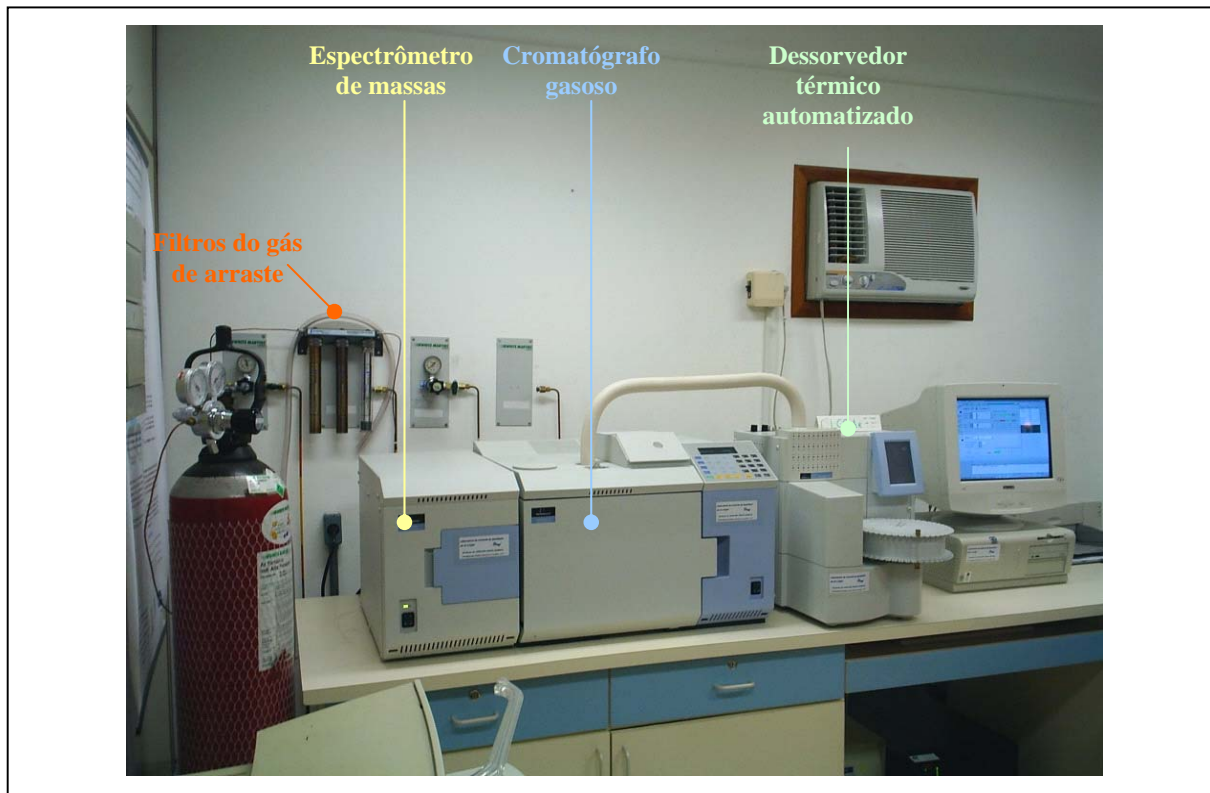


Figura 8 – Foto do sistema DTA-CG-EM utilizado no experimento

O sistema analítico é abastecido por uma linha de ar sintético sob alta pressão fornecido pela *White Martins* com 99,999 % de pureza, utilizado principalmente no sistema pneumático do sistema injetor. O gás de arraste utilizado foi o hélio 5.0 Analítico fornecido pela *White Martins* com 99,999% de pureza. Para garantir que impurezas não entrem na coluna cromatográfica, o hélio passa por um sistema de filtração com três filtros que remove seqüencialmente água, oxigênio, compostos sulfurosos e hidrocarbonetos.

Os amostradores de aço inoxidável utilizados são da marca *PerkinElmer*. As tampas de armazenamento e de difusão são da mesma marca. Os tubos amostradores de aço inoxidável são mostrados na Figura 9:



Figura 9 – Tubos amostradores da *PerkinElmer* utilizados

4.1 METODOLOGIAS UTILIZADAS NA AMOSTRAGEM

A utilização de metodologias analíticas de instituições internacionais como as utilizadas nesta dissertação para a análise de compostos orgânicos voláteis no Brasil é recomendada pela Instrução Normativa nº 1 de 20 de dezembro de 1995 da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho. Esta normatiza a localização dos amostradores, onde as amostras pessoais ou individuais foram feitas na altura da zona de respiração do trabalhador, próximo à lapela do vestuário. Já para as coletas em pontos fixos, os amostradores ficaram na altura média da zona de respiração dos trabalhadores (1,5 m).

Os amostradores passivos foram colocados em locais prováveis de altas e baixas concentrações no local de estudo, evitando sub ou super estimação dos resultados, seguindo o utilizado por Sunesson et al. (1998). Nas amostragens passivas individuais, se fosse necessário a saída do local de estudo pelo voluntário que portava o amostrador, era necessário que este fosse retirado e colocado sem tampa em local pré-determinado, segundo metodologia sugerida por Cao e Hewitt (1993b). Foram realizadas amostragens de uma e oito horas nos estudos de campo.

Foi necessária também a aplicação de metodologias de preparo de tubos adsorventes e cálculos das taxas de amostragem passiva para os BTEX.

4.1.1 Preparo dos Tubos Adsorventes

Os tubos adsorventes de aço inoxidável foram montados conforme o *PerkinElmer Thermal Desorption Data Sheet* nº 17. O adsorvente deve ser acomodado formando um leito de 6 cm dentro do tubo de aço inoxidável que possui 9 cm de comprimento. A quantidade de sólido adsorvente não é decisivo na amostragem passiva, uma vez que os compostos ficam retidos nos

primeiros milímetros do leito de adsorção. Uma quantidade de 200 mg de adsorvente foi utilizada por Nielsen et al. (1997) no monitoramento de BTEX, sendo esta quantidade utilizada neste experimento.

O adsorvente escolhido para amostragem passiva de BTEX foi o *Carbotrap*[®], que possui uma granulometria de 20-40 *mesh* e área superficial de 100 m².g⁻¹, sendo estas características recomendadas pelo método TO - 17 da EPA de 1999. Segundo o fabricante, este adsorvente possui um caráter hidrofóbico e não-poroso, permitindo uma dessorção térmica eficiente (100%) e atuação exclusiva de forças de dispersão de London (*Sigma Aldrich*, 2004).

4.1.2 Condicionamento dos Cartuchos

Após a formação de um leito adsorvente em um tubo amostrador, é necessário uma termodessorção do amostrador com condições mais rígidas. WU et al. (2003) condicionou seus cartuchos durante três horas a 350°C utilizando gás nitrogênio (>99,999%) a um fluxo de 120 mL.min⁻¹. Cao e Hewitt (1993b) prepararam tubos de difusão da *Perkin Elmer* com 0.2 g de *Carbotrap*[®], condicionando-os por 16 horas com hélio com fluxo de 35 mL.min⁻¹ em temperatura de 350°C.

O condicionamento extremo foi feito neste estudo no modo “*Tube Conditioning*” no DTA em condições extremas de temperatura de 350°C (máximo suportado pelo adsorvente), vazão de hélio (100 mL.min⁻¹) e tempo de 2 horas, de acordo com o preconizado pelo método TO – 17 da EPA (1999). Este método garante que o nível do branco não seja maior do que o equivalente a 10 ng de qualquer um dos compostos estudados. Se este nível de branco for ultrapassado, repete-se a termodessorção rígida (HSE, 1997).

O condicionamento de rotina, realizado quando necessário (anteriormente a uma amostragem, por exemplo, após um longo período de armazenamento dos tubos), foi realizado no DTA utilizando os parâmetros mostrados no Quadro 1, sendo estes parâmetros baseados em condições ótimas de dessorção para o *Carbotrap*[®] investigadas por Cao e Hewitt (1993a).

Quadro 1 - Parâmetros utilizados no condicionamento de rotina dos tubos de amostragem

Temperaturas (°C)		Tempo (min)		Pneumática (mL.min ⁻¹)	
Válvula	200	Purga inicial	1	Dessorção primária	100
Dessorção primária	320	Dessorção primária	15	<i>Inlet split</i>	-
Modo de operação do DTA		<i>Tube Conditioning</i>			

4.1.3 Armazenamento das Amostras

Após a amostragem, cada tubo amostrador era tampado, envolvido com uma folha de alumínio limpa (PENG e BATTERMAN, 2000). As amostras eram mantidas em recipiente de vidro limpo e selado com filme plástico (WU et al., 2003).

Dois tubos foram utilizados como branco em cada batelada de amostras, sendo mantidos fechados no recipiente durante o transporte e armazenamento dos tubos. Estes foram destampados no local da amostragem, retampados logo em seguida e armazenados no recipiente de armazenagem novamente (WANIA et al., 2003).

4.1.4 Determinação da Taxa de Amostragem Passiva

A taxa de amostragem passiva pode ser determinada teoricamente e experimentalmente. Segundo o *PerkinElmer Thermal Desorption Data Sheet* nº 11, as taxas de amostragem ideais ou teóricas podem ser calculadas em mL.min⁻¹ (U_m) e ng.ppm⁻¹.min⁻¹ (U_p) utilizando as Equações 6 e 7 respectivamente:

$$U_m = \frac{60 \times D_{ar} \times A}{Z} \quad (6)$$

$$U_p = \frac{60 \times D_{ar} \times A \times PM}{24,45 \times Z} \quad (7)$$

onde:

- D_{ar} = coeficiente de difusão do composto no ar ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 A = área da seção transversal do percurso de difusão (cm^2)
 Z = comprimento do percurso de difusão do tubo (cm)
 PM = peso molecular do composto (g)

Os coeficientes de difusão (D_{ar}) dos compostos estudados podem ser calculados ou encontrados na literatura (LUGG, 1968). Fuller (1966 apud SCHWARZENBACH et al. 1993) sugere o cálculo desse coeficiente através da Equação 8:

$$D_{ar} = \frac{T^{1,75} \times \left[\left(\frac{1}{m_{ar}} \right) + \left(\frac{1}{m} \right) \right]^{1/2}}{P \left[\bar{V}_{ar}^{1/3} + \bar{V}^{1/3} \right]} \quad (8)$$

onde:

- D_{ar} = coeficiente de difusão do composto no ar ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 T = temperatura absoluta (K)
 m = massa molecular do composto orgânico ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 m_{ar} = massa molecular médio do ar ($28,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 P = pressão da fase gasosa (atm)
 \bar{V}_{ar} = Volume molar médio dos gases no ar ($\sim 20,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
 \bar{V} = Volume molar do composto de interesse ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

O cálculo de \bar{V} é feito através da razão entre a massa molecular e a densidade líquida do composto ou através da soma dos volumes de contribuição dos elementos do composto orgânico (Tabela 3) baseados na estrutura química do composto:

Tabela 3 – Estimativa dos coeficientes de difusão volumétrica de moléculas orgânicas

Elemento	Volume de contribuição ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Carbono	16,5
Hidrogênio	2,0
Oxigênio	5,5
Nitrogênio	5,7
Cloro	19,5

A Tabela 3 continua na próxima página

Continuação da Tabela 3

Enxofre	17,0
Anéis aromáticos	- 20,0

Fonte: Adaptado de Fuller (1966) apud Schwarzenbach et al. (1993)

Com o uso da Equação 8 e o conhecimento dos volumes de contribuição dos elementos em compostos orgânicos, foram obtidos os valores de difusão no ar de $0,0905 \text{ cm}^2.\text{seg}^{-1}$ para o benzeno, $0,0797 \text{ cm}^2.\text{seg}^{-1}$ para o tolueno e de $0,075 \text{ cm}^2.\text{seg}^{-1}$ para os compostos etilbenzeno e os três isômeros do xileno.

Lugg (1968) obteve experimentalmente os valores dos coeficientes de 147 compostos orgânicos a 1 atm (760 mmHg) e 25°C , inclusive para os BTEX, mostrados na Tabela 4:

Tabela 4 – Coeficientes de difusão experimentais para os BTEX

Compostos	Média do experimento ($\text{cm}^2.\text{seg}^{-1}$)	Desvio padrão
Benzeno	0,0932	0,149
Tolueno	0,0849	0,114
Etilbenzeno	0,0755	0,076
<i>o</i> -xileno	0,0727	0,036
<i>m</i> -xileno	0,0688	0,101
<i>p</i> -xileno	0,0670	0,040

Fonte: Adaptado de Lugg (1968)

A utilização dos valores experimentais de Lugg (1968) no cálculo das taxas de amostragem dos BTEX é mais precisa, uma vez que há a diferenciação entre os isômeros do xileno, quando comparada ao proposto por Fuller (1966) apud Schwarzenbach et al. (1993).

Valores teóricos dos coeficientes de difusão podem ser utilizados apenas em casos que os coeficientes de difusão não forem encontrados na literatura.

Retomando as equações 6 e 7 foi possível calcular as taxas de amostragem ideais (U_m e U_p) em tubos de amostragem de aço inoxidável da marca *PerkinElmer* com $Z = 1,5 \text{ cm}$ e $A = 0,2 \text{ cm}^2$.

O Quadro 2 mostra as taxas calculadas:

Quadro 2 – Taxas de amostragem ideais calculadas para tubos difusivos da *PerkinElmer*

Compostos	U_m (mL.min⁻¹)	U_p (ng.ppm⁻¹.min⁻¹)
Benzeno	0,7456	2,4436
Tolueno	0,6792	3,0723
Etilbenzeno	0,6040	2,6358
<i>o</i> -xileno	0,5816	2,5381
<i>m</i> -xileno	0,5504	2,4019
<i>p</i> -xileno	0,5360	2,3391

Foram encontradas diferenças entre as taxas de amostragem ideais da literatura e experimentais calculadas, que pode ser explicada devido as diferentes interações físico-químicas existentes entre o sistema analito/adsorvente. A Tabela 5 mostra as taxas de amostragem recomendadas por *PerkinElmer Thermal Desorption Data Sheet* n° 02 para os compostos benzeno, tolueno e xileno:

Tabela 5 – Taxas de amostragem para tubos amostradores *PerkinElmer* para o adsorvente *Tenax*[®]

Compostos	U_p (ng.ppm⁻¹.min⁻¹)	Tempo de exposição válido
Benzeno	1,3	8 horas
Tolueno	1,7	8 horas
Xileno	2,4	8 horas

Fonte: Adaptado de *PerkinElmer Thermal Desorption Data Sheet* n° 02

Há grande dificuldade em se encontrar taxas experimentais para os diversos sistemas analitos/adsorventes, justificando o uso de taxas de amostragens ideais. As determinações de taxas experimentais de amostragem difusiva podem apresentar erros, salvo quando utilizados métodos de exposição dos tubos em câmaras com atmosferas precisamente conhecidas e com fatores como temperatura, umidade, e perdas por adsorção bem monitoradas.

4.1.5 Cálculo da Concentração Atmosférica dos BTEX

Com o conhecimento da massa adsorvida do analito no adsorvente e as taxas de amostragem (U_m e U_p), pode-se calcular a concentração do composto no ar em mg.m⁻³ e ppm

através das Equações 9 e 10 respectivamente (*PerkinElmer Thermal Desorption Data Sheet* nº 11):

$$\text{Conc (mg.m}^{-3}\text{)} = \frac{\text{Massa do analito encontrada (ng)}}{U_m \times \text{Tempo de amostragem (min)}} \quad (9)$$

$$\text{Conc (ppm)} = \frac{\text{Massa do analito encontrada (ng)}}{U_p \times \text{Tempo de amostragem (min)}} \quad (10)$$

4.2 MÉTODOS UTILIZADOS NA ANÁLISE DOS BTEX

Para análise das amostras dos tubos amostradores foi utilizado o sistema composto pelo dessorvedor térmico automatizado, cromatógrafo gasoso e o espectrômetro de massas. Os parâmetros utilizados na análise das amostras por este sistema foram os mesmos utilizados na calibração do sistema analítico.

Foi necessário o levantamento e aplicação de três métodos na análise dos BTEX, um para cada equipamento do sistema analítico. Os métodos aplicados são baseados em pesquisas de outros pesquisadores, onde algumas alterações foram feitas durante o experimento.

Para garantir a qualidade dos resultados obtidos do método proposto das etapas de amostragem, foi verificado o branco do tubo amostrador conforme o mencionado no método TO-17 (1999). A verificação do branco foi realizado com uma corrida em branco (corrida sem a adição de analito) anteriormente à análise de amostras. Se os níveis de branco do tubo apresentassem valores superiores às respostas esperadas dos analitos de interesse, uma purga da armadilha fria poderia ser realizada limpando conseqüentemente o sistema injetor de amostras,

até haver a diminuição dos picos a níveis aceitáveis, conforme o aplicado por Moschonas e Glavas (1997). Em ambientes onde são encontradas baixas concentrações dos compostos alvos, Cao e Hewitt (1993b) afirmam que os amostradores passivos podem ser imprecisos, salvo quando os valores da amostra em branco estão abaixo do nível de sub-nanogramas para o adsorvente *Carbotrap*[®]. Havendo níveis de branco acima do descrito, são necessários a revisão dos procedimentos de armazenamento e o condicionamento.

4.2.1 Método de Dessorção Térmica

A dessorção térmica para análise dos BTEX adsorvidos nos tubos amostradores foi realizada no DTA nas seguintes condições mostradas no Quadro 3:

Quadro 3 - Parâmetros utilizados na dessorção térmica automatizada dos BTEX

Temperaturas (°C)		Tempo (min)		Pneumática (mL.min ⁻¹)	
Válvula	200	Purga inicial	1	Dessorção primária	100
Dessorção primária	325	Dessorção primária	10	<i>Inlet split</i>	-
Inicial armadilha fria	- 30	<i>Hold</i> da armadilha fria	5	<i>Outlet split</i>	20
Final armadilha fria	325	Tempo do ciclo analítico	44	Fluxo de gás hélio na coluna	1,30
Linha de transferência	200				
Modo de operação do DTA	<i>Two stage desorption</i>				
Taxa de aquecimento da armadilha fria	40°C.s ⁻¹				

Inicialmente, foram utilizados “*inlet split*” de 10 mL.min⁻¹, “*outlet split*” de 25 mL.min⁻¹ e “*hold*” da armadilha fria de 3 minutos. Estes parâmetros foram modificados para que uma porção maior de analitos chegasse ao detector, uma vez que tratamos aqui de um tipo de amostragem de baixo volume de coleta.

Os valores das temperaturas e do fluxo gasoso foram retirados do método TO-17 da EPA, enquanto o tempo utilizado e temperatura da linha de transferência foram baseados em Sousa (2002). A purga de 1 minuto com hélio (aproximadamente 300 mL de gás seco) a 20°C, programada anterior a dessorção primária do DTA, permitiu a remoção completa da água

adsorvida em *Carbotrap*[®], mesmo em amostras coletadas em ambientes com 95% de umidade relativa (GAWLOWSKI et al., 2000).

A utilização de dois pontos de “*split*” antes e depois da armadilha fria composta por *Tenax TA* do termodessorvedor também permite a proteção da coluna cromatográfica em amostras com grandes quantidades (dez miligramas) de água, conservando a eficiência da coluna cromatográfica e do detector (*PerkinElmer*, 2000).

Para assegurar o não aparecimento de ruídos em cromatogramas devido ao efeito chamado de memória da armadilha fria do termodessorvedor, foi realizado anteriormente a cada batelada de análises ou semanalmente, o aquecimento da armadilha fria em altas temperaturas segundo o relatado por Hallama et al.(1998). Os parâmetros da purga da armadilha são mostrados no Quadro 4:

Quadro 4 - Parâmetros utilizados na purga da armadilha fria do DTA

Temperaturas (°C)		Tempo (min)		Pneumática (mL.min ⁻¹)	
Válvula	200	Hold da armadilha fria	5	Dessorção primária	100
Armadilha fria	325			Inlet split	10
Modo de operação do DTA				Outlet split	25
				Trap Heat	

4.2.2 Análise Cromatográfica Gasosa

Os parâmetros utilizados na separação dos compostos de interesse foram baseados no *PerkinElmer Environmental Application Note* (2000) e são mostrados no Quadro 5.

Quadro 5 - Parâmetros utilizados na análise cromatográfica

Temperatura do forno	55°C por 5 min, 45°C.min ⁻¹ até 160°C; 6°C.min ⁻¹ até 320°C
Tempo de corrida	34 minutos acrescido de 10 minutos para o esfriamento do forno a temperatura de 55°C

Os compostos *m* e *p* xilenos não são separados em técnicas comumente utilizadas, sendo eluídos juntos na coluna, como observado por Keymeulen et al. (2001). Portanto a quantificação

dos três isômeros de xileno foi feita com o somatório das áreas dos cromatogramas referentes a esses compostos.

Uma coluna de caráter apolar de 30 metros, 0,5 μm de espessura da FE e de 0,25 mm de diâmetro interno da marca Cromacon Ciola do modelo Ciola – 5 (equivalente a 5 – MS) foi utilizada no experimento. Esta possui fase estacionária composta por 5% fenil e 95% metilpolisiloxano, oferecendo segundo o fabricante, até 6000 pratos teóricos por metro de coluna. Na entrada desta foi empregada uma pressão de 15 psi da fase móvel, garantindo que um fluxo de 1,30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de hélio arrastasse os compostos na coluna com uma velocidade linear de 31,18 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. O fluxo utilizado fica próximo ao valor ideal para colunas de 30 metros indicado por *PerkinElmer* (2000).

O uso do programa *TurboMass* - versão 4.1.1 permitiu a realização de uma programação, para que, após cada análise feita fossem realizados automaticamente a localização dos picos nos cromatogramas referentes ao benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m* e *p*-xilenos e *o*-xileno através do tempo de retenção e a integração da área de cada pico e cálculo de sua área. Este procedimento uniformiza a integração dos picos nos cromatogramas.

4.2.3 Detecção por Espectrometria de Massas

Os parâmetros utilizados na detecção dos compostos através da EM foram baseados no *PerkinElmer Gas Chromatography Application Note* (1999) e são mostrados no Quadro 6.

Quadro 6 - Parâmetros utilizados na detecção por EM

Temperatura da linha de transferência	225 °C
Temperatura da fonte iônica	150 °C
Modo	Ionização elétrica (IE) em <i>Full Scan</i> de <i>m/z</i> : 45~200 em 0.40 seg com 0.05 de <i>interscan delay</i>

Os espectros de massas foram comparados aos espectros de compostos disponíveis no banco de dados (NIST 98 *Mass Spectral* - Versão 2.1 associado ao programa *TurboMass* -versão 4.1.1), o qual fornece o nome do provável composto, segundo o descrito por De Melo Lisboa et al. (2003a).

Um “*solvent delay*” de 2 minutos foi utilizado, conforme o proposto por OSHA (2003) na análise de HC, evitando danos irreparáveis no detector de massas como o rompimento do filamento de ionização. Este foi utilizado apenas na análise dos padrões-líquidos devido a grande quantidade de metanol na solução, sendo desativada nas análises das amostras de campo.

4.3 MÉTODOS UTILIZADOS NA CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ANALÍTICO

Para a calibração do método proposto e do sistema analítico utilizado, foram executadas e comparadas duas técnicas de calibração chamadas de Injeção Direta e Diluição Estática.

Para a quantificação e calibração do sistema foram feitas curvas de calibração com 6 pontos em duplicata (SOARES, 2001).

As injeções realizadas nas etapas de preparo de soluções e de calibração foram feitas com o volume morto da seringa, garantindo assim, uma boa reprodutibilidade (TUDURI et al., 2002).

4.3.1 Preparo de Soluções-padrão Líquidas

Para o cálculo das soluções líquidas padrão, são necessários dados físico-químicos fundamentais dos compostos estudados, sendo mostrados na Tabela 6:

Tabela 6 – Principais características físico-químicas dos BTEX

Substâncias	Fórmula empírica	Peso molecular (g)	Densidade específica (g.cm ⁻³) a 20°C	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (mmHg a 25°C)
Benzeno	C ₆ H ₆	78,11	0,88	80,1	95,2
Tolueno	C ₇ H ₈	92,14	0,87	110,6	28,4
Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106,2	0,87	95,0	7,0
<i>o</i> -xileno	C ₈ H ₁₀	106,7	0,88	138,4	6,7
<i>m</i> -xileno	C ₈ H ₁₀	106,7	0,86	138,4	8,4
<i>p</i> -xileno	C ₈ H ₁₀	106,7	0,86	138,4	8,8

Fonte: Retirado de NIOSH *Pocket Guide To Chemical Hazards* (2001) e de ACGHI (2001)

Todas as soluções-padrão foram preparadas com reagentes de grau analítico da marca *Merck*, seguindo a recomendação da HSE (1997), utilizando o metanol como solvente, por este possuir caráter polar, não interferindo em análises através de CG-EM segundo Hollender et al. (2002).

A HSE (1997) sugere o preparo de 2 soluções-padrão líquidas de 10 e 100 µg.mL⁻¹ aproximadamente, para a injeção direta de diferentes alíquotas da solução-padrão nos tubos adsorventes, procedimento este recomendado para a calibração de sistemas analíticos voltados ao monitoramento de ambientes internos.

O preparo da solução-mãe de aproximadamente 100 µg.mL⁻¹ foi realizado com a injeção do analito menos volátil até os mais voláteis em metanol. Para a solução-filha de 10 µg.mL⁻¹, foram introduzidas 5 mL da solução-mãe em balão volumétrico de 50 mL. Após a adição da solução-mãe, o balão foi completado com metanol até atingir o menisco do frasco. Outra solução de concentração igual a 1 µg.mL⁻¹ foi preparada, para que a faixa de abrangência da curva de calibração fosse aumentada, totalizando assim, 9 pontos ao invés dos 6 inicialmente utilizados (considerando que são injetadas alíquotas de 1, 3 e 5 µL de cada solução-padrão).

Outras concentrações de soluções padrão de compostos orgânicos (inclusive benzeno) e modos de preparo foram encontrados na literatura, como o utilizado por Patil e Lonkar (1992) na proporção de 1% (peso/volume), cobrindo uma faixa de 0,04 a 10,0 µg.µL⁻¹, sendo preparadas por diluições em série das soluções-mãe. O *PerkinElmer Thermal Desorption Applications* n° 10

sugere o preparo de uma solução-padrão com a concentração de 1% (peso/volume) variando as alíquotas injetadas no leito adsorventes (0,1 μL a 1 μL).

É importante observar que a manipulação de solventes e compostos como tolueno, etilbenzeno, xilenos (tóxicos e inflamáveis) e benzeno (carcinogênico) foram realizadas em capelas químicas apropriadas, conforme o apontado por Chen et al.(2003).

4.3.2 Técnica de Calibração por Injeção Direta

O princípio do método de Injeção Direta consiste no carregamento de quantidades conhecidas de compostos orgânicos pela injeção de um volume conhecido de uma solução padrão no adsorvente do amostrador. O padrão pode ser injetado na forma líquida ou gasosa (HSE, 1997).

Sousa (2002) utilizou um injetor de amostras, garantindo que o solvente e o analito passem na fase vapor sobre o leito de adsorção. A purga com gás inerte (nitrogênio 5.0) foi feita até a eliminação total do solvente do amostrador durante um tempo estipulado de 5 minutos com vazão de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A HSE (1997) também sugere este procedimento de purga. NIOSH (1996) propõe um método similar de purga, porém utilizando a injeção de alíquotas de gás padrão entre 100 e 500 μL e de padrão líquido de 0,1 a 2 μL . A purga utilizada foi realizada com ar comprimido filtrado a uma vazão de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ durante 2 minutos, um pouco menor quando comparado ao utilizado por Souza (2002).

Outras referências sobre calibração por injeção direta foram encontradas, onde as injeções foram realizadas com uma alíquota não-variável de 1 μL de soluções padrão líquidas, onde a concentração das soluções-padrão variaram. O maior tempo despendido no preparo de soluções-padrão, um maior gasto de solvente e o aumento do erro durante as diluições da solução-mãe

como o executado por Jönsson e Berg (1980), Sunesson et al. (1998), Kalabokas et al. (2001), Piceli et al. (2004) e recomendado pela OSHA (2003), torna este procedimento menos prático e preciso.

Foram realizadas injeções nos tubos adsorventes de alíquotas de 1, 3 e 5 μL das solução-mãe de $100 \mu\text{g.mL}^{-1}$, da solução-filha de $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e da solução-filha de $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$, sendo este procedimento um pouco diferenciado do proposto pela HSE (1997), que recomenda o uso de alíquotas de 1, 2 e 4 μL .

4.3.3 Técnica de Calibração por Diluição Estática

Misturas de vapores orgânicos padrão foram preparados utilizando o método chamado de Diluição Estática (MORRIS et al., 1983; 1990 apud CAO e HEWITT, 1993a). Para o preparo das atmosferas-padrão, foram realizadas injeções de alíquotas de 1, 3, 5, 8, 10 e 12 μL do padrão puro de benzeno, tolueno, etilbenzeno e uma alíquota de 100 μL de uma solução de BTEX de $100 \mu\text{g.mL}^{-1}$. As atmosferas produzidas abrangeram sete diferentes concentrações mostradas no Quadro 7, abrangendo a faixa de $\frac{1}{2}$ a $2\frac{1}{2}$ dos VLT dos compostos estudados (com exceção do benzeno), segundo sugestão do *PerkinElmer Thermal Desorption Applications* nº 9. Estas foram geradas em uma câmara rígida de vidro com 9,2 L de volume (Figura 10), onde haviam duas válvulas para a entrada, saída e realização do vácuo no interior do sistema. Um septo de borracha permitiu a injeção dos analitos no interior da garrafa.

Quadro 7 – Concentrações dos BTEX em ppm das atmosferas-padrão geradas

Compostos	Concentrações das atmosferas em ppm geradas através da injeção de diferentes alíquotas na câmara de diluição						
	1 μl (27°C)	3 μl (27°C)	5 μl (26°C)	8 μl (28°C)	10 μl (27°C)	12 μl (28°C)	100 μl de $100 \mu\text{g.mL}^{-1}$ (27°C)
Benzeno	30,16	90,47	150,29	242,07	301,58	363,10	0,342
Tolueno	25,28	75,83	125,96	202,88	252,76	304,52	0,290
Etilbenzeno	21,83	65,48	108,77	175,17	218,26	262,79	0,250
Xilenos	21,58	64,73	107,52	173,18	215,76	259,77	0,250

As etapas a seguir foram realizadas para gerar cada atmosfera-padrão voltada à calibração do sistema analítico:

1. Purga da câmara com ar comprimido durante 10 minutos com aproximadamente 5 L.min⁻¹ de ar puro;
2. Colocação de dois amostradores abertos com tampa de difusão e um termômetro no interior da câmara;
3. Realização de vácuo de 510 mmHg ou 20 polHg (o que levava aproximadamente 6 minutos) na câmara com a utilização de uma bomba de vácuo da marca *Fisatom* com capacidade de vácuo máximo de 680 mmHg (± 100 mBar de pressão absoluta - 26 polHg);
4. Injeção dos analitos (Figura 10);
5. Normalização da pressão do interior da câmara com o ambiente externo através da entrada de ar comprimido até a indicação do manômetro;
6. Tomada da temperatura do interior da garrafa através de um termômetro de mercúrio localizado no interior da garrafa;
7. Exposição dos tubos durante o período de uma hora na garrafa de diluição (Figura 10);
8. Retirada e fechamento dos tubos amostradores após o intervalo de uma hora.

O ar comprimido utilizado nas purgas e estabilização da pressão da câmara foi filtrado através de um filtro com carvão ativado montado no interior da capela química na saída do ar comprimido, indicado na Figura 10.

A determinação exata do volume do recipiente rígido onde foram geradas atmosferas-padrão foi feita através da medição do peso do contêiner vazio, completando-o em seguida com um líquido de densidade conhecida (água), e pesando-o novamente. O volume é calculado pelo peso do líquido e sua densidade conforme preconizado por Axelrod e Lodge Jr. (1976).

A Figura 10 ilustra a etapa de injeção dos analitos e a amostragem de uma hora realizada com a exposição dos amostradores no interior da garrafa.

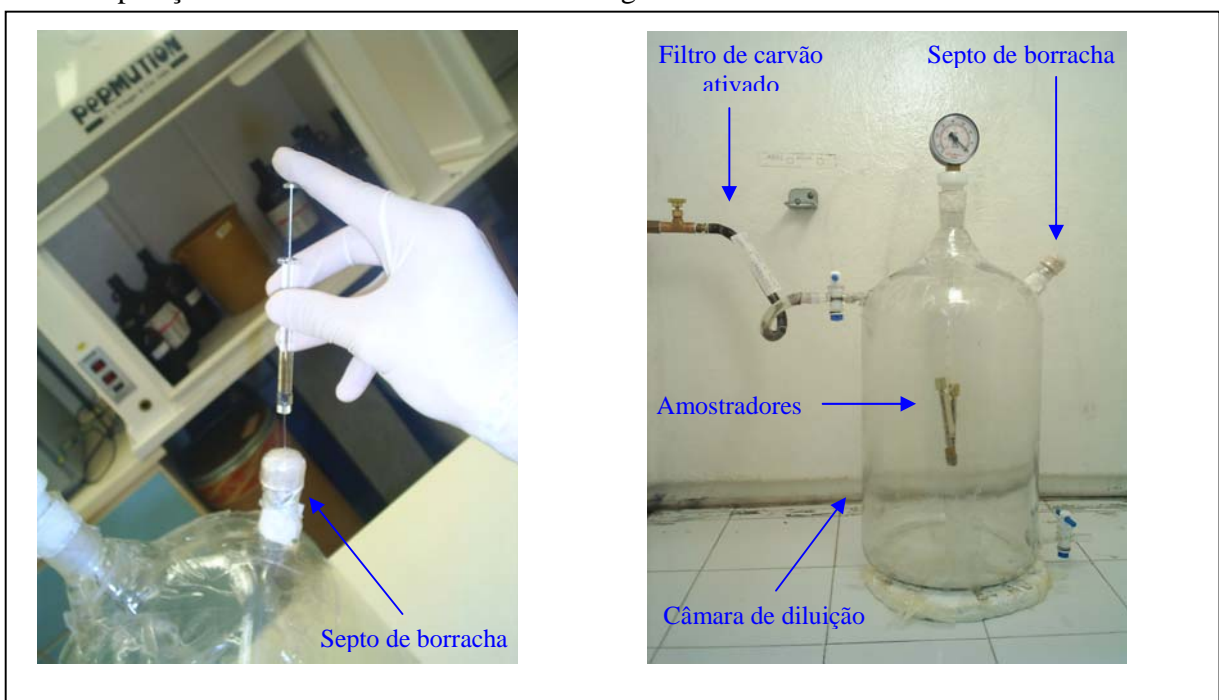


Figura 10 – Etapa de injeção de analitos e amostragem passiva através da Diluição Estática

Para a construção da curva de calibração a partir de atmosferas-padrão, são encontradas algumas modificações do método utilizado, onde são utilizadas 6 amostragens de uma atmosfera com concentração constante através de tempos diferentes de amostragens (TUDURI et al., 2002, DE MELO LISBOA e SCHIRMER, 2004). É importante salientar que a metodologia aplicada por estes autores é voltada à calibração de sistemas analíticos para amostragem ativa, e não passiva, como é o caso desta dissertação.

4.3.4 Critérios de Avaliação dos Métodos Empregados

Os seguintes critérios de qualidade foram aplicados sobre os resultados obtidos, com o objetivo de analisar criticamente os métodos empregados: Injeção Direta e Diluição Estática. O procedimento geral seguido foi baseado em Pimentel e Barros (1995) e é mostrado no fluxograma da Figura 11.

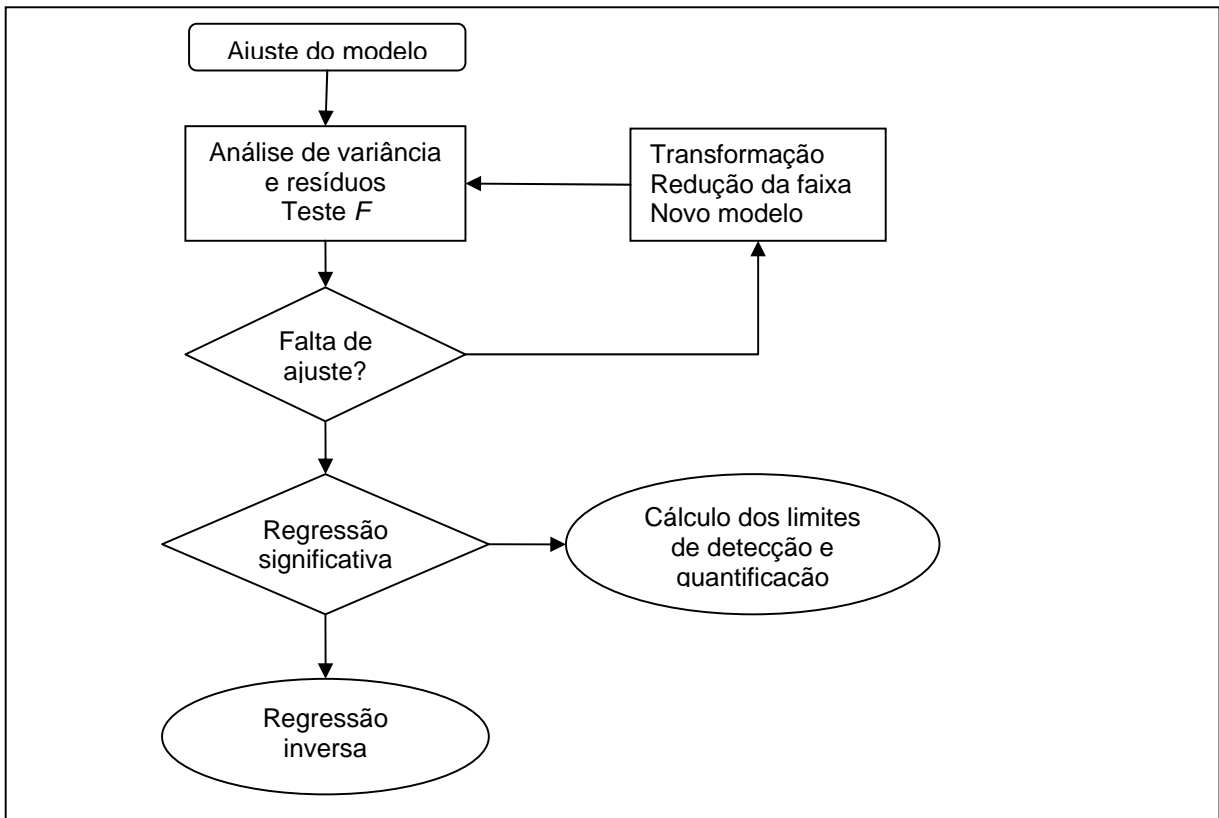


Figura 11 – Fluxograma de aplicação de critérios de qualidade

Os métodos da análise crítica determinados por Pimentel e Barros (1995) auxiliam na interpretação e aplicação de alguns pontos da norma da VDI nº 2449 (1995), facilitando assim, a aplicação e interpretação dos resultados obtidos. Fontes bibliográficas como Vieira (1991), Barbeta (2003) e Ogliari e Andrade (2004) serviram como base teórica de alguns termos utilizados.

Com o desenvolvimento das metodologias de calibração, foram obtidos resultados que foram observados através de gráficos chamados de diagramas de dispersão, onde é apresentada a relação entre as concentrações em ppb para a Injeção Direta e em ppm para a Diluição Estática com as áreas das respostas integradas dos cromatogramas. As concentrações (ppm e ppb) são chamadas de variável explanatória, e são representadas no eixo das abscissas (x), enquanto a resposta é denominada variável dependente, representada no eixo das ordenadas (y). Após a construção dos gráficos, os pontos obtidos foram linearizados e representados por uma equação de regressão linear simples (chamada também de função da calibração), como a mostrada abaixo (Equação 11):

$$y = a + bx \quad (11)$$

onde: y = respostas (áreas nos cromatogramas)
 x = concentrações em ppm ou ppb
 a = coeficiente linear (ponto onde a reta corta o eixo y)
 b = coeficiente angular (o quanto varia a média de y para o aumento de uma unidade da variável x).

Nas quantificações de amostras, a Equação 11 é utilizada reversamente e transformada na Equação 12, onde é possível com as respostas obtidas na análise de uma amostra desconhecida, quantificá-las. Esta é conhecida como função analítica.

$$x = \frac{y - a}{b} \quad (12)$$

No caso de obtenção de respostas nos resultados de campo inferiores aos limites de detecção determinados, foi procedido conforme a Instrução Normativa nº 1 de 20 de dezembro de 1995 da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho, onde a concentração do composto fica sendo igual à metade do valor do limite de detecção estipulado do composto. Os resultados apresentados serão seguidos de suas respectivas discussões no capítulo a seguir.

4.4 AMBIENTES OCUPACIONAIS ESTUDADOS

O método resultante para a quantificação de BTEX no ar através da amostragem passiva, foi aplicado em três ambientes ocupacionais diferentes: refinaria de petróleo, posto de combustível e laboratórios de pesquisas.

Na refinaria de petróleo foram retiradas amostras de dois ambientes fechados que funcionam como escritórios. O primeiro ambiente possuía 20 m² de área onde duas pessoas trabalhavam, sendo esta localizada no meio da planta industrial. O segundo ambiente possuía 80 m² onde 8 pessoas trabalhavam, sendo este localizado mais distante da planta industrial em relação ao primeiro ambiente.

No posto de combustíveis localizado na cidade de Florianópolis/SC, foram realizadas amostragens passivas fixas em pontos distribuídos na área de abastecimento e no interior da loja de conveniência, além de amostragens passivas individuais.

O terceiro ambiente ocupacional estudado foi o Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos (LabCET), localizado no Campus da UFSC, bairro Trindade, na cidade de Florianópolis/SC. Neste são desenvolvidas pesquisas nas áreas de geração, cogeração e conservação de energia, incluindo geração termelétrica e células de combustível; desenvolvimento de novas tecnologias em processos industriais de combustão, com um enfoque em biomassa e gás natural; e motores de combustão interna, com enfoque em escoamentos, transferência de calor e destruição de poluentes. Dentre os experimentos atuais de destaque ambiental, está a utilização de biodiesel para combustão em motores diesel.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da aplicação das seguintes metodologias:

- A dessorção térmica automatizada, bem como a separação e identificação dos compostos foram realizadas segundo o método TO - 17 da EPA (1999), *PerkinElmer Environmental Application Note* (2000) e *PerkinElmer Gas Chromatography Application Note* (1999);
- Método de calibração por Injeção Direta (HSE, 1997);
- Método de calibração por Diluição Estática (De Melo Lisboa et al., 2003b);
- Análise estatística dos resultados obtidos nos métodos de calibração seguindo Pimentel e Barros (1995) para a escolha do método apropriado;
- Determinação dos limites de detecção e quantificação do método de calibração selecionado segundo a norma VDI nº 2449 de 1995;
- Amostragem passiva de BTEX em ambientes ocupacionais com a utilização do método proposto.

5.1 AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS

A análise de amostradores após a dessorção utilizando o recomendado pelo método TO - 17 da EPA (1999) permitiu avaliar a eficiência do processo de termodessorção utilizado. Baixos níveis de ruídos foram encontrados nos cromatogramas, sendo que para os compostos em estudo, esses níveis de ruídos estavam inferiores a 10% das massas e concentrações estudadas. Isso

confere à amostragem passiva e análise de BTEX, uma boa precisão da etapa analítica, especialmente para o adsorvente *Carbotrap*[®], como o observado por Cao e Hewitt (1993b).

Foi realizado também a análise de possíveis contaminações do ar comprimido utilizado nas purgas da Injeção Direta e estabilização da pressão da câmara na Diluição Estática. Este foi filtrado através de um filtro com carvão ativado montado no interior da capela química na saída do ar comprimido, evitando contaminações por hidrocarbonetos provenientes do compressor.

A análise dos brancos realizados após a purga de 2 minutos de ar comprimido, utilizada na distribuição dos analitos na técnica de Injeção Direta, não apresentaram níveis de ruídos que pudessem interferir na análise dos padrões de BTEX, mesmo após a faixa de eluição dos compostos de interesse, que ficou entre 2 e 7,5 minutos.

Para a avaliação do armazenamento dos amostradores entre a amostragem e a análise em laboratório, foram utilizados os brancos de campo. Nas análises realizadas destes amostradores, não foram encontrados detectados contaminantes, permitindo reconhecer a segurança do método utilizado no armazenamento dos tubos amostradores, seguindo o recomendado por Wania et al.(2003).

A rampa de aquecimento do forno seguiu o *PerkinElmer Gas Chromatography Application Note* (1999) e separou bem os compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno, enquanto para os compostos etilbenzeno e *m*- e *p*-xilenos houve uma separação um pouco menos eficiente, o que não interferiu em uma correta integração dos picos desses compostos. Este comportamento era esperado, conforme o retratado anteriormente na pesquisa de Keymeulen et al. (2001).

Na Figura 12 são apresentados os picos referentes à análise de BTEX através do método de separação cromatográfica utilizado. Este cromatograma representa o comportamento geral das análises de BTEX através das técnicas de calibração por Injeção Direta e Diluição Estática. A diferença entre os demais cromatogramas das análises está apenas no aumento ou diminuição das

áreas dos picos, referentes ao aumento ou diminuição da massa dos analitos que foram injetados no sistema analítico. É importante observar que as áreas do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos apresentados no cromatograma são similares, embora os picos possuam diferentes alturas. É verificado também que os isômeros de xileno possuem uma distribuição desigual de áreas, onde era esperado que o pico do *m* e *p*-xilenos equivalesse ao dobro do pico do *o*-xileno. Esta desigualdade é propagada aos demais cromatogramas e pode ser atribuída à composição do padrão puro utilizado.

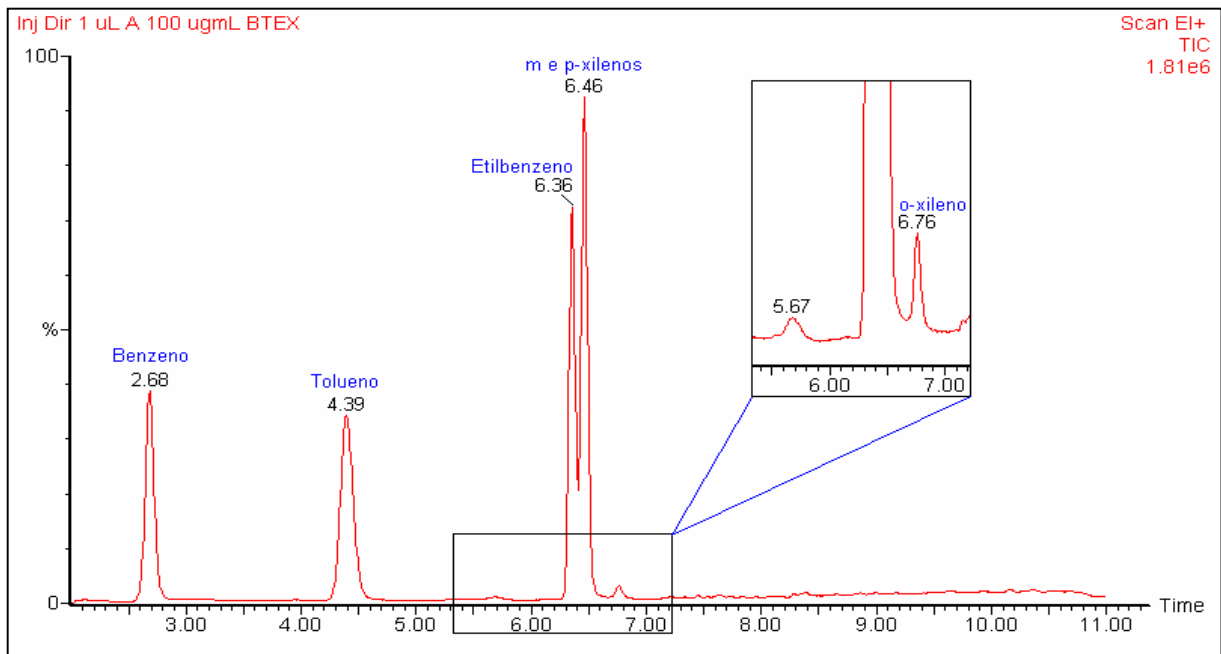


Figura 12 – Separação cromatográfica dos BTEX

Os tempos de eluição dos compostos BTEX da coluna cromatográfica com a aplicação da rampa de aquecimento do forno segundo *PerkinElmer Environmental Application Note* (2000) correspondem, em média, à metade dos valores citados por Sousa (2002), sendo este fato explicado pelo uso de uma rampa menos tênue, com taxa de aquecimento maior e uma temperatura inicial de 55°C. Os tempos de eluição dos compostos estudados não apresentaram variações consideráveis entre as análises, ficando em minutos para o benzeno entre 2,68 e 2,69;

para o tolueno entre 4,39 e 4,46; para o etilbenzeno entre 6,34 e 6,42; para o *m* e *p*-xilenos entre 6,46 e 6,51; e para *o*-xileno entre 6,74 e 6,76, respectivamente.

Para a calibração do sistema, a identificação de BTEX pela espectrometria de massas (*PerkinElmer Environmental Application Note*, 2000) apresentou resultados superiores a 95% para os ajustes direto (FOR) e reverso (REV), representando assim, um ajuste perfeito entre o espectro encontrado e o contido na biblioteca de pesquisa de espectros (NIST). Nas análises de campo, os ajustes FOR e REV não apresentaram bons resultados (inferiores a 70% em algumas amostras), o que levou a confirmação dos compostos através da observação dos tempos de eluição e do espectrograma dos picos obtidos. É notado que o conhecimento dos tempos de eluição dos compostos pela análise de amostras conhecidas (ou padrões), permite confirmar a identidade da substância, mesmo em amostras desconhecidas, pois é um parâmetro que sofre pouco desvio, salvo quando são modificados parâmetros no sistema analítico, como por exemplo, a rampa de aquecimento.

O pico de *m* e *p*-xilenos por ser único, foi identificado como sendo apenas de *m*-xileno. O pico do composto *o*-xileno foi identificado como sendo também de *m*-xileno. O pico do *o*-xileno não foi corretamente identificado, pois a faixa utilizada de *Scan* (45~200) acabou excluindo o fragmento de *m/z* igual a 15, o que diferenciaria este composto de seus outros dois isômeros. Para a confirmação da eluição dos picos dos xilenos, foram injetadas 2 µL de padrão puro nos tubos adsorventes, realizando posteriormente a separação cromatográfica. No cromatograma foram observados dois picos nítidos, eluídos entre 6,46 e 6,76 minutos. O primeiro possuía maior área e correspondia aos *m* e *p*-xilenos, enquanto o segundo e menor, correspondia ao *o*-xileno. A Figura 13 mostra o cromatograma da injeção de xilenos.

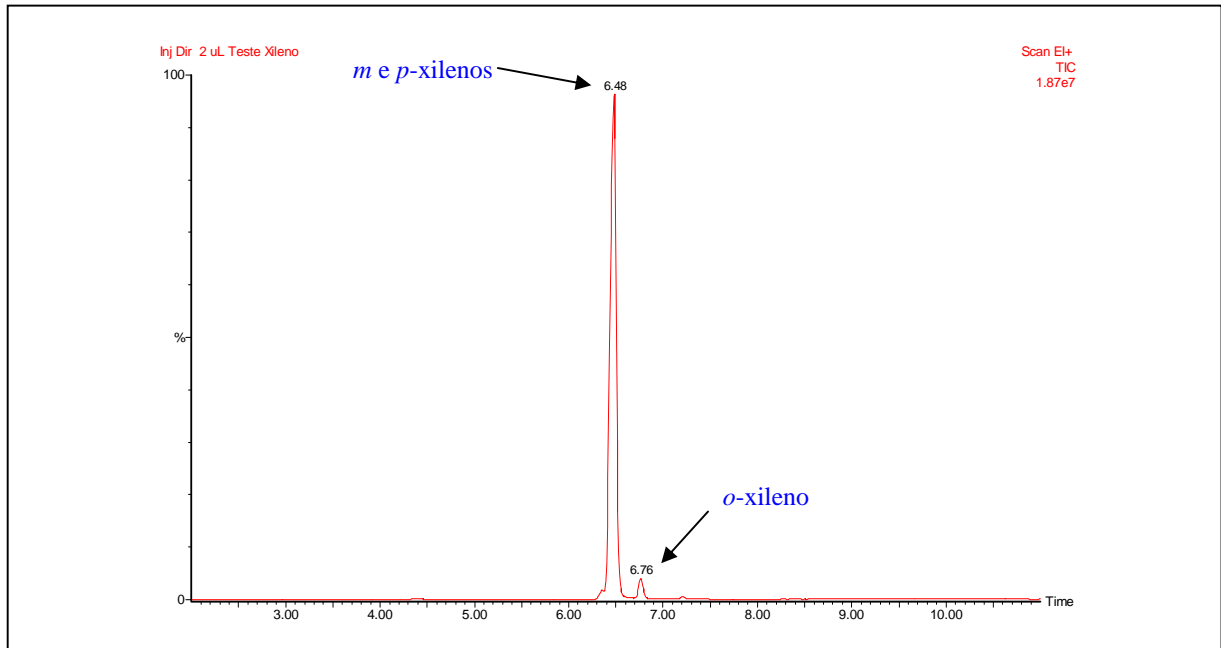


Figura 13 – Cromatograma de injeção de xilenos

Quanto às taxas de amostragem passiva para os BTEX, foi observado que os cálculos utilizando os valores teóricos desse parâmetro (Quadro 2), resultaram em concentrações reais dos compostos do ar, coniventes com os reportados na literatura no Brasil por Gioda e Aquino Neto (2003a), mostrados anteriormente na revisão bibliográfica na Tabela 1. Porém, a discrepância entre os valores calculados e os encontrados experimentalmente por *PerkinElmer Thermal Desorption Data Sheet n° 02* (mostrados anteriormente na Tabela 5), justifica a pesquisa de valores experimentais, uma vez que há variação das taxas de amostragem com a utilização de diferentes adsorventes (*Tenax*[®], por exemplo). Taxas experimentais podem ser precisamente medidas através da utilização de atmosferas geradas através da Diluição Dinâmica, com controle preciso de umidade, temperatura e velocidade do ar sobre a face aberta do amostrador passivo.

5.2 MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO

A análise segundo Pimentel e Barros (1995) sobre os resultados obtidos experimentalmente e as observações levantadas sobre cada metodologia de calibração estudada (Injeção Direta e Diluição Estática), foram utilizadas como base na escolha de uma técnica de calibração efetiva para o sistema DTA-CG-EM utilizado.

5.2.1. Injeção Direta

A técnica da Injeção Direta foi realizada três vezes até que houvessem resultados satisfatórios. No primeiro ensaio, as respostas obtidas referentes ao composto xileno estavam muito mais alta que a média dos demais compostos, indicando erro no preparo da solução-padrão de BTEX. A Figura 14 mostra o gráfico resultante deste ensaio, onde foram correlacionadas as massas injetadas dos BTEX com as respostas obtidas.

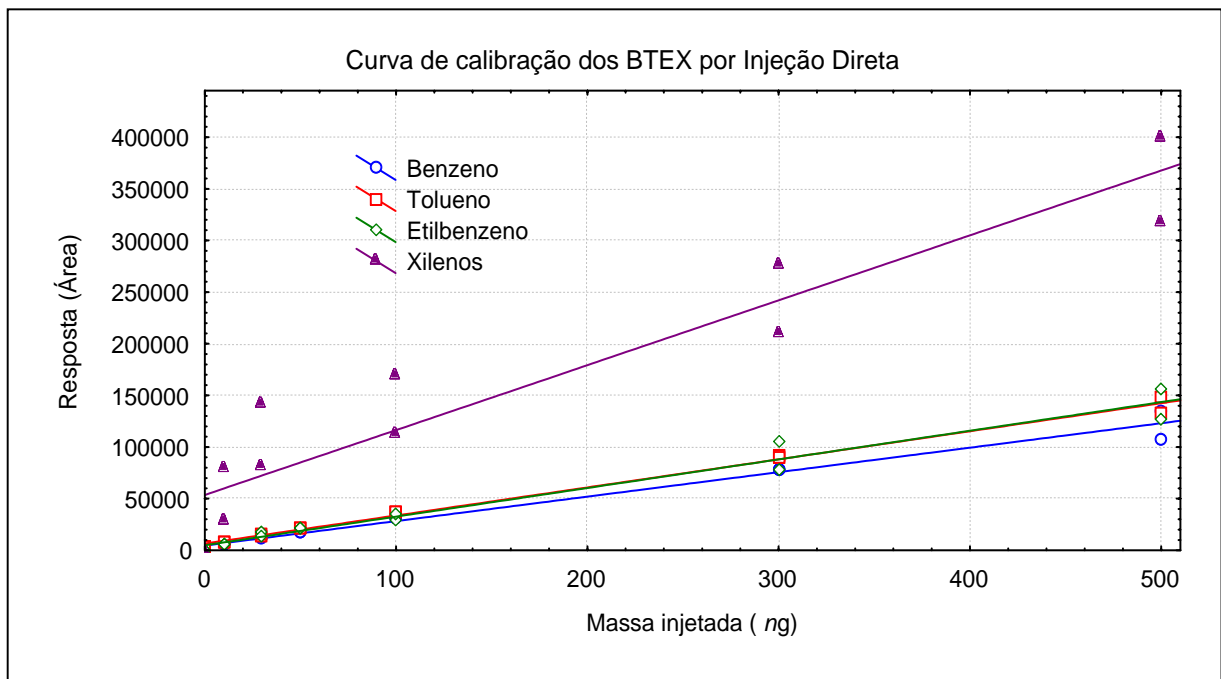


Figura 14 – Curva de calibração da Injeção Direta dos BTEX no primeiro ensaio

As soluções-padrões foram refeitas em um segundo momento, e as injeções refeitas nos tubos amostradores. As respostas obtidas a todos os compostos analisados mostraram um comportamento mais conivente com o esperado. As curvas geradas neste segundo ensaio não foram utilizadas, pois foram realizadas modificações no sistema analítico (desligamento e troca do filamento). Esta impossibilitou o uso das curvas para quantificação das amostras, uma vez que a análise das amostras dos estudos de campo foram realizadas após o desligamento e troca do filamento do detector.

Na terceira tentativa, foram refeitas as soluções-padrões e foram acrescentadas, à curva de calibração, mais 3 pontos. Esta foi feita para a produção de uma curva com maior faixa de concentração, onde foram injetadas alíquotas de 1, 3 e 5 μL de uma solução de $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Ainda nesta tentativa, foi modificado o tempo de purga de 5 minutos para 2 minutos, mantendo porém a mesma vazão. Além destas modificações, foi necessária a remontagem da curva de calibração para a Injeção Direta, pois o sistema analítico foi desligado, teve o filamento do ionizador trocado e a razão de “*split*” utilizado no DTA diminuído.

A injeção de diferentes alíquotas de soluções-padrão em tubos adsorventes resultou em diferentes respostas geradas pelo sistema analítico das massas adsorvidas (em nanogramas) de BTEX. Utilizando as taxas ideais de amostragem calculadas (Quadro 2) e a Equação 10, foi possível plotar gráficos de calibração com as respostas (áreas no cromatogramas) contra a concentração desses compostos em ppb na atmosfera, que é equivalente à massa injetada e adsorvida nos amostradores durante um período de amostragem de 8 horas. Os gráficos das Figuras 15, 16, 17 e 18 apresentam as linhas de regressão (em vermelho), bem como os pontos médios de cada injeção de padrão de BTEX.

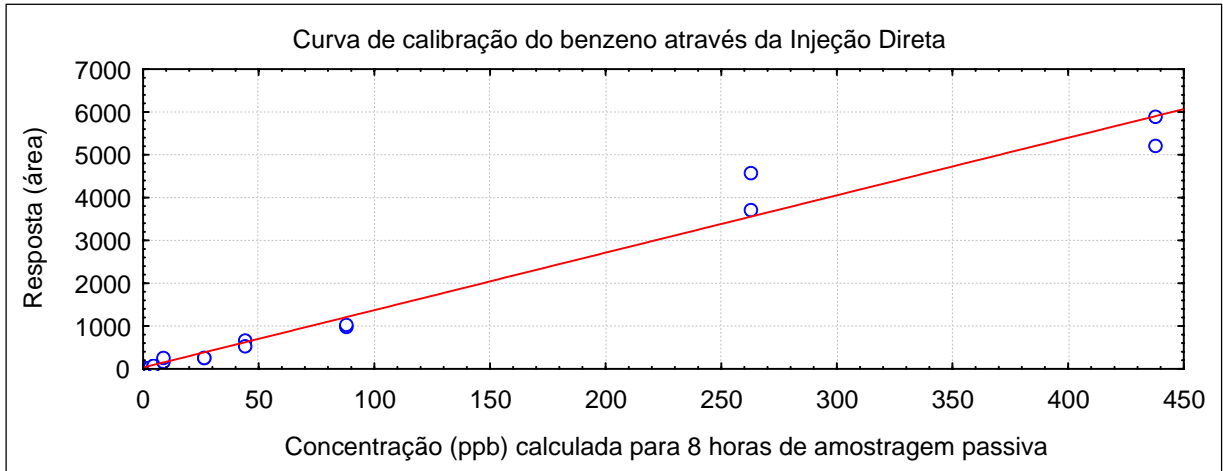


Figura 15 – Curva de calibração do benzeno através da Injeção Direta

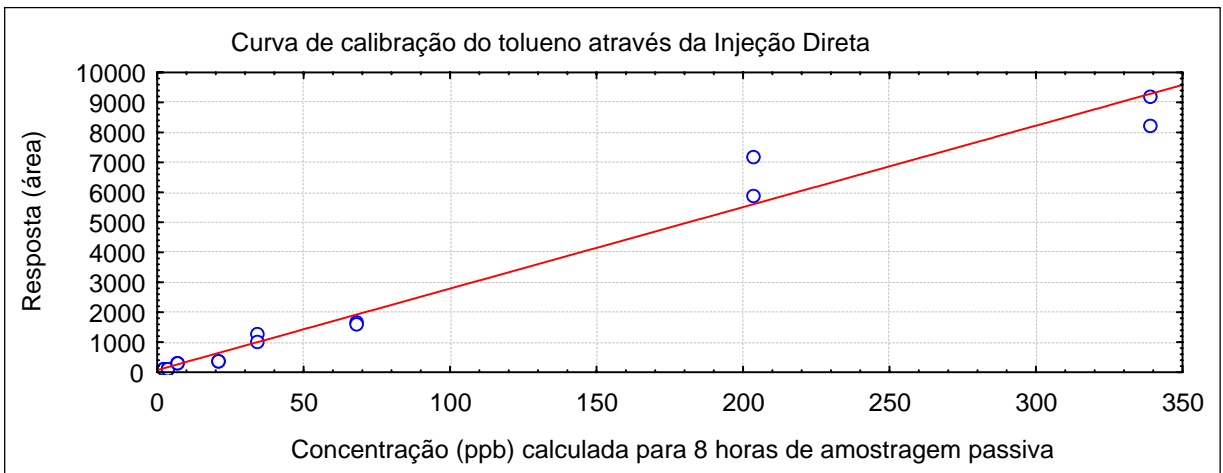


Figura 16 – Curva de calibração do tolueno através da Injeção Direta

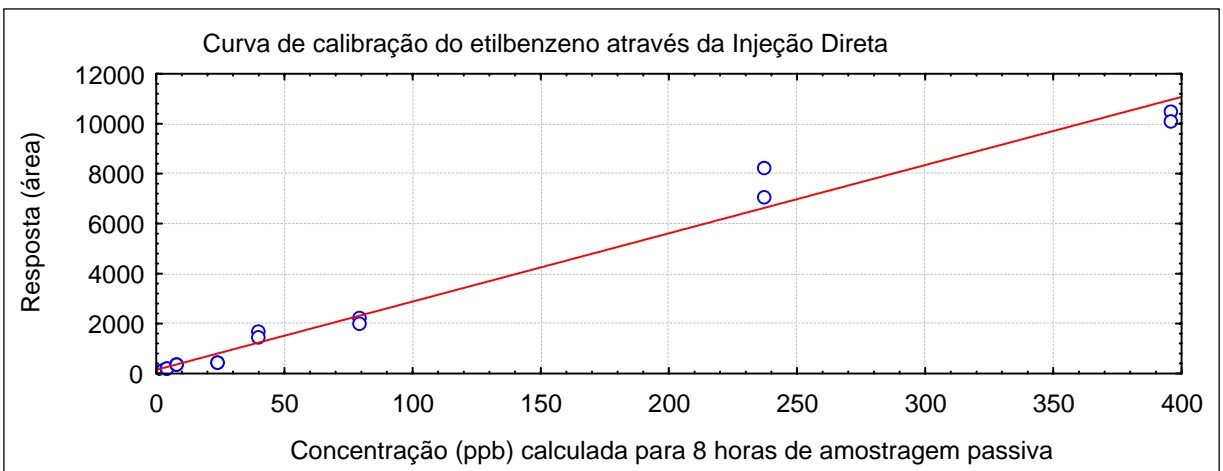


Figura 17 – Curva de calibração do etilbenzeno através da Injeção Direta

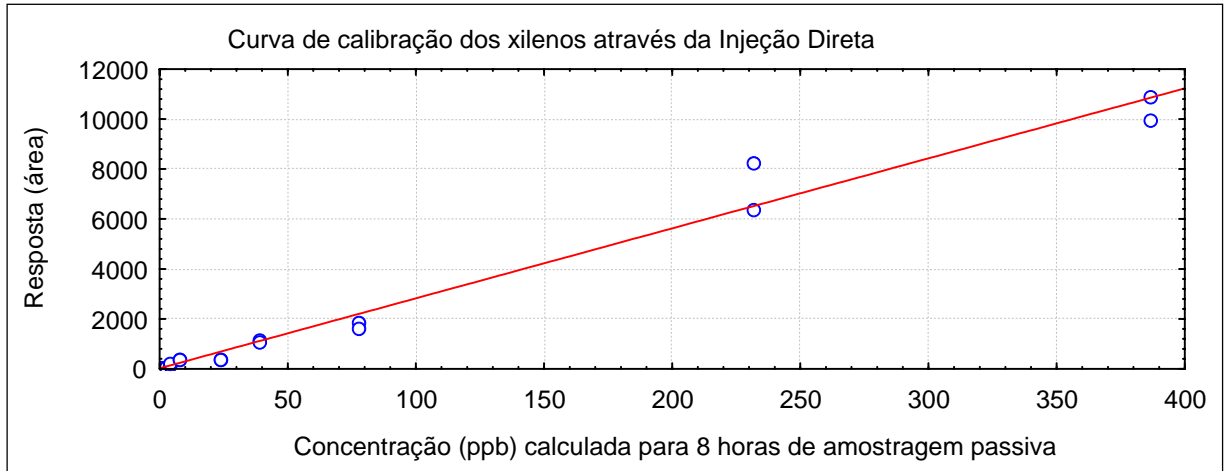


Figura 18 - Curva de calibração dos xilenos através da Injeção Direta

São observados nos gráficos, que um ponto referente à concentração de aproximadamente 240 ppb de BTEX está um pouco distante da reta de regressão, explicada provavelmente pela má injeção dos analitos nos amostradores neste ponto. Porém, a análise estatística realizada através dos testes F para a falta de ajuste e a análise de resíduos demonstrou que a regressão tem utilidade prática, segundo o apontado por Pimentel e Barros (1995).

No Quadro 8 são apresentadas as variáveis estatísticas ajustadas, calculadas a partir da análise dos dados da Figura 15, 16, 17 e 18 utilizados na construção da curva de calibração e analisadas para a avaliação do método utilizado.

Quadro 8- Curva de calibração dos BTEX por Injeção Direta

Composto	Coefficiente de determinação (r^2)	Coefficiente de correlação (r)	Equação da reta
Benzeno	0,9767	0,9883	$y = 30,979 + 13,417*x$
Tolueno	0,9767	0,9883	$y = 72,546 + 27,185*x$
Etilbenzeno	0,9820	0,9910	$y = 147,676 + 27,331*x$
Xilenos	0,9814	0,9906	$y = 22,974 + 28,024*x$

Observando o Quadro 8 é notada uma forte correlação linear positiva entre a concentração equivalente à massa adsorvida nos amostradores e a resposta do detector de massas, demonstrando que a regressão é altamente significativa. Isto significa que o processo de preparo e injeção das soluções foi realizado com precisão e repetibilidade (VDI, 1995).

Os limites de detecção e quantificação foram determinados sobre a menor concentração de cada composto na curva de calibração, como o indicado pela norma da VDI nº 2449 (1995), e são apresentados no Quadro 9:

Quadro 9 – Limites de detecção e quantificação dos BTEX da Injeção Direta

Composto	Limite de detecção (ppb)	Limite de quantificação (ppb)
Benzeno	0,64	1,28
Tolueno	0,15	0,31
Etilbenzeno	1,02	2,04
Xilenos	0,07	0,15

Diferente do definido pelo *Codex Alimentarius* (1998, citado por SOARES, 2001), os limites de quantificação observados nesta técnica equivalem aproximadamente ao dobro do limite de detecção, e não o quántuplo como o definido pelo autor.

É importante salientar que a Injeção Direta é um método de calibração que não simula a etapa de amostragem dos poluentes ou analitos do ar, podendo ser apontada como uma desvantagem do método de Injeção Direta.

5.2.2 Diluição Estática

A calibração através da técnica de Diluição Estática foi realizada em três ensaios diferentes, como o ocorrido na Injeção Direta. A primeira tentativa foi realizada sem modificação alguma sobre o descrito na metodologia. No segundo ensaio, foram injetadas no interior da câmara, alíquotas de 10, 25, 50, 75 e 100 μL de uma solução-padrão de BTEX de concentração igual a $100 \mu\text{g.mL}^{-1}$, com o objetivo de produzir atmosferas-padrão no nível de ppb.

O terceiro ensaio foi necessário devido à troca do filamento do ionizador do espectrômetro de massas. Nesta foram injetadas, além das alíquotas citadas na metodologia, alíquotas de 0,1 μL de padrão puro de BTEX, aumentando a faixa de concentração das curvas.

Os brancos realizados após a exposição de tubos amostradores durante uma hora na câmara purgada, não apresentaram níveis de ruídos que pudessem interferir na análise de BTEX, na mesma faixa de eluição observada nos brancos da Injeção Direta. Este resultado confirma a boa eficiência da purga da câmara realizada entre as produções de cada atmosfera padrão.

A análise das integrações feitas sobre as áreas dos cromatogramas pelo programa *TurboMass* - versão 4.1.1 foi revisada, uma vez que foram resultados discrepantes entre muitos pontos das curvas de calibração geradas inicialmente. Com esta revisão, foi possível encontrar diversos picos que haviam sido mal interpretados pelo programa, o que havia reduzido em muito as áreas de respostas nos cromatogramas. Em alguns pontos, chegou a ocorrer a inversão da leitura entre os picos de etilbenzeno e dos *m* e *p*-xilenos. A leitura dos picos revisados gerou respostas coerentes, aumentando a área conforme o aumento das concentrações geradas.

A análise estatística realizada com os dados obtidos pela técnica de Diluição Estática foi a mesma metodologia aplicada na técnica de Injeção Direta (PIMENTEL e BARROS, 1995). Através da análise de variância (mínimos quadrados), foi realizado o Teste *F* para 95% de confiança para a análise de falta de ajuste da curva obtida. Foi notado que a razão da média quadrática da falta de ajuste e do erro puro, possuíam valor superior ao valor de *F* tabelado, indicando assim a falta de ajuste da curva sobre os resultados analisados.

Para tentar solucionar esta falta de ajuste, foi realizada a diminuição da faixa de abrangência da curva de calibração de 0,34~271,25 ppm para 0,34~180,83 ppm, mantendo esta com 5 níveis de concentração. Mesmo com este procedimento, a falta de ajuste ficou evidente, fazendo com que as curvas de calibração feitas, ficassem sem uma validade estatística, podendo o seu uso para quantificação, provocar grandes erros sobre os resultados de amostras de campo.

As curvas de calibração são apresentadas nas Figuras 19, 20, 21 e 22, demonstrando que o uso incorreto de equações da reta não verificadas por métodos estatísticos podem esconder erros,

uma vez que estas possuem coeficientes de determinação e correlação (não corrigidos nos casos apresentados para a Diluição Estática) aparentemente satisfatórios. A boa correlação e linearidade dos resultados das curvas apresentadas acabam escondendo a validade estatística dos dados.

A exposição de tubos amostradores na câmara de Diluição Estática durante uma hora em concentrações conhecidas resultou em respostas geradas pelo sistema analítico em resposta as massas adsorvidas durante o tempo de exposição dos amostradores. Para o cálculo das concentrações de cada ponto, através da Equação de Clayperon, foram levadas em consideração a temperatura do interior da câmara na hora da exposição dos amostradores. As temperaturas em todas as atmosferas-padrão geradas variaram entre 26~28°C. Os gráficos das Figuras 19, 20, 21 e 22 apresentam as curvas de calibração para os BTEX utilizando a técnica de Diluição Estática:

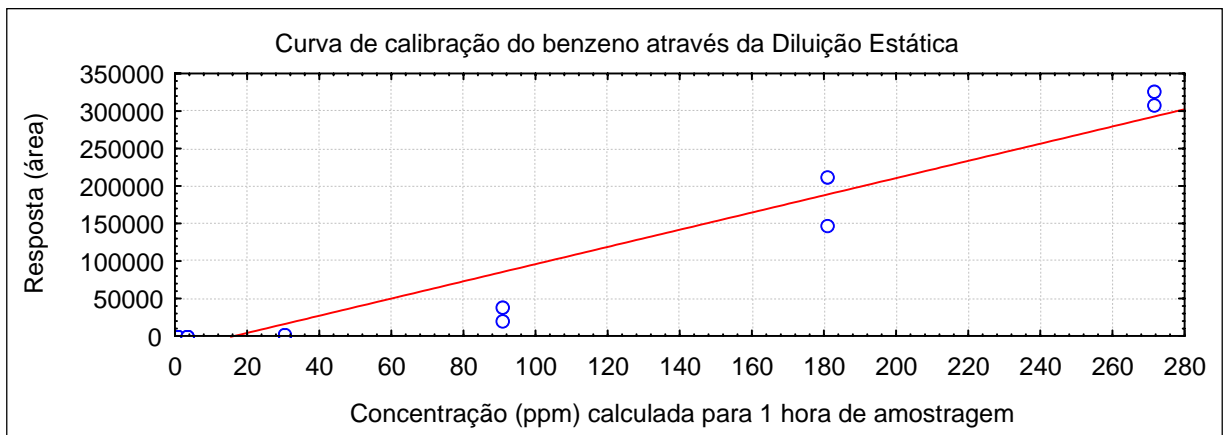


Figura 19 - Curva de calibração do benzeno por Diluição Estática

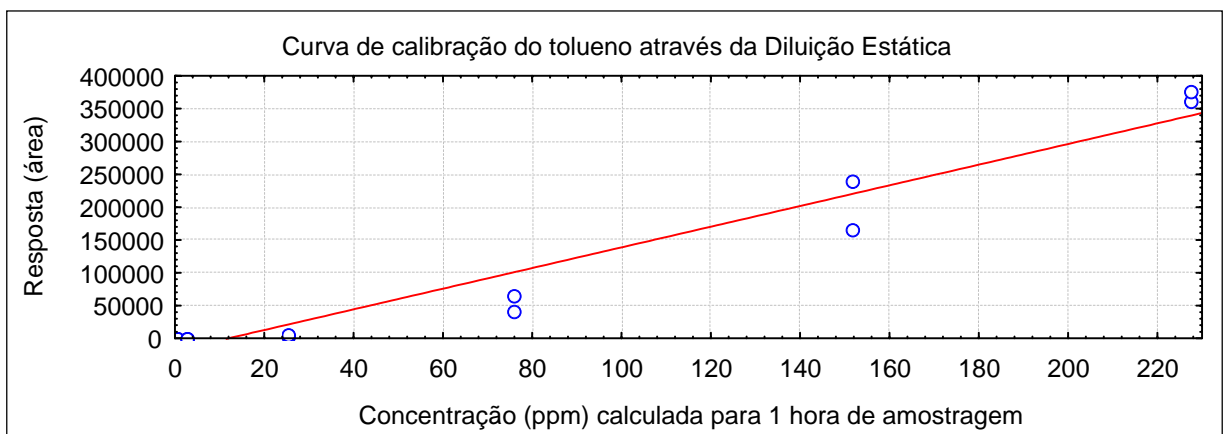


Figura 20 - Curva de calibração do tolueno por Diluição Estática

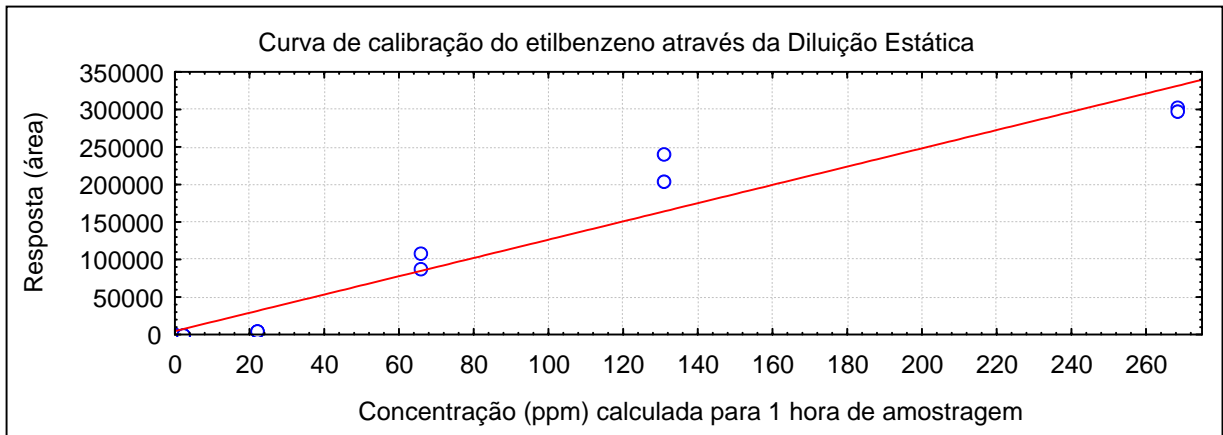


Figura 21 - Curva de calibração do etilbenzeno por Diluição Estática

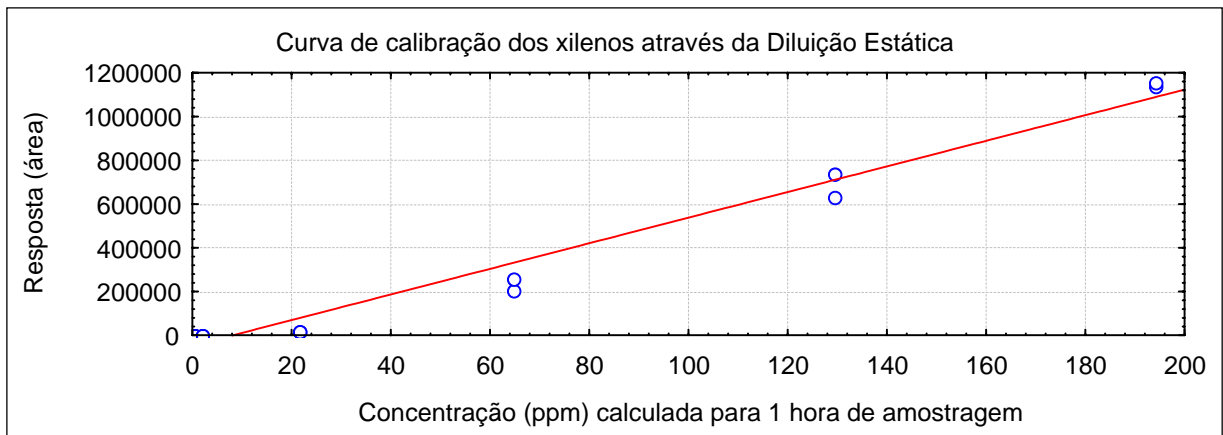


Figura 22 - Curva de calibração dos xilenos por Diluição Estática

O Quadro 10 apresenta os dados calculados a partir dos gráficos das Figuras 19, 20, 21 e 22. Os coeficientes de determinação e correlação não foram ajustados, como o realizado na Injeção Direta.

Quadro 10 - Curva de calibração dos BTEX por Diluição Estática

Composto	Coefficiente de determinação (r^2)	Coefficiente de correlação (r)	Equação da reta
Benzeno	0,9476	0,9734	$y = -18783,065 + 1147,081 \cdot x$
Tolueno	0,9631	0,9814	$y = -18797,705 + 1575,035 \cdot x$
Etilbenzeno	0,9420	0,9706	$y = 4668,297 + 1217,887 \cdot x$
Xilenos	0,9809	0,9904	$y = -47681,066 + 5854,774 \cdot x$

Os limites de detecção e quantificação foram determinados segundo a norma da VDI (1995) sobre os resultados obtidos sobre a menor concentração da curva, e são apresentados no Quadro 11:

Quadro 11 – Limites de detecção e quantificação da Diluição Estática realizada

Composto	Limite de detecção (ppb)	Limite de quantificação (ppb)
Benzeno	9,40	18,75
Tolueno	12,30	24,58
Etilbenzeno	22,96	45,93
Xilenos	30,86	61,73

Em relação a determinação dos limites de detecção e quantificação, fica claro que a utilização de valores não ajustados e invalidados estatisticamente, acabam resultando em limites não coniventes com os gráficos e equações de reta. Este fato pode ser comprovado pelos limites calculados no Quadro 11, que são aproximadamente 1000 vezes inferiores ao primeiro ponto das curvas de calibração e ainda, inferiores ao ponto em que a curva corta o eixo da abscissa, situação a qual nunca poderia ocorrer, uma vez conhecidos os conceitos de limites de detecção e quantificação.

Um grande problema levantado na Diluição Estática é que na medida em que são amostrados os analitos do interior da garrafa, há o decréscimo de massa e conseqüentemente de concentração destes na atmosfera criada, uma vez que este tipo de técnica não permite a reposição dos analitos ou a manutenção da concentração e o volume da câmara é constante. Este fato pode ser uma desvantagem, principalmente para atmosferas preparadas em baixas concentrações, onde o esgotamento da massa dos analitos nela decrescerá rápido, ainda mais por ser realizada neste experimento em um recipiente muito pequeno (9,2 L).

Para confirmar este fato (2º ensaio), foram preparadas e analisadas 5 atmosferas de concentrações diferentes na faixa aproximada de 0,029 a 0,25 ppm, onde as respostas encontradas apresentaram uma baixa relação linear, limitando esta técnica a ordem de ppm apenas. Os coeficientes de determinação e correlação confirmaram a não correlação entre a concentração e as repostas, onde para os compostos benzeno, tolueno e etilbenzeno foram negativas e para os xilenos próxima a zero.

Lembrando ainda que segundo Harrison e Perry (1986), quanto maior o volume da câmara de diluição (próximo a 200 L), menor será o efeito sobre as amostras nas amostragens devido a efeitos de adsorção dos analitos nas paredes do contêiner, o que pode ser considerado uma das principais fontes de erro desta técnica. Este efeito de adsorção das paredes do interior da câmara causa perda de massa de analito e a alteração da pressão parcial destes compostos. O aquecimento das paredes das câmaras para evitar os efeitos da adsorção não é recomendado, pois a temperatura alterará as taxas de amostragem passiva dos compostos (difusão dos poluentes na câmara) e poderá diminuir a capacidade de adsorção dos analitos pelos tubos amostradores, além de não simular a temperaturas ambientes encontradas em campo geralmente.

Outra desvantagem neste método está no tempo levado para confeccionar cada ponto da curva de calibração. Neste caso foram gastos aproximadamente 7 minutos para o vácuo utilizado da câmara, 10 minutos da purga da câmara após a exposição e 60 minutos para a amostragem. A utilização de mais de uma câmara agilizaria a confecção dos pontos, sendo que todos os pontos poderiam ser realizados tranquilamente em um dia. Se for necessária a calibração do sistema para um período de 8 horas de exposição, este procedimento pode levar até uma semana para ser realizado, tornando-se inviável.

A falta de um misturador no interior da câmara pode ser crítico no momento da tomada das amostras durante uma hora, uma vez que a atmosfera do interior da câmara fica estática durante este período, onde formas de mistura mais brandas são observadas como a difusão e a convecção. A não movimentação da atmosfera criada pode causar a estratificação dos analitos em camadas, subestimando analitos mais densos (neste estudo os xilenos) e a superestimando compostos menos densos como o benzeno, uma vez que os tubos amostradores são localizados um pouco acima da metade da altura da garrafa.

A estabilização excessiva da atmosfera do interior da garrafa pode causar erros também, devido ao aumento do percurso de difusão do amostrador, embora para os tubos utilizados este efeito seja menor do que nos amostradores do tipo emblema, principalmente nas aplicações de campo. Este aumento do percurso de difusão pode causar a perda dos analitos adsorvidos por redessorção e a subestimação dos resultados, segundo Cao e Hewitt (1994).

Dados para serem utilizados na comparação da aplicação da Diluição Estática em câmara rígida simples voltada a quantificação de BTEX através da amostragem passiva não foi encontrada, tornando a aplicação desta inédita no Brasil.

5.3 APLICAÇÕES DE CAMPO

O método de Injeção Direta foi escolhido como técnica de calibração válida, cujos resultados (equações de reta e limites de detecção) foram utilizados na quantificação dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos amostrados nas aplicações de campo.

5.3.1 Refinaria de Petróleo

As temperaturas dos dois ambientes ocupacionais estudados na refinaria de petróleo estavam próximas a 27°C. Em cada ambiente foram realizadas 4 amostragens passivas de uma hora concomitantes, sendo um amostrador preso à lapela de um colaborador de cada ambiente, e as demais fixadas em pontos distribuídos na sala. Apenas na aplicação de caso da refinaria, todas as amostragens passivas ficaram limitadas a uma hora de amostragem. A indisponibilidade de tempo no dia em que esta aplicação de campo foi realizada, bem como a inviabilidade de um estudo mais completo em outro dia (com oito horas de amostragem), restringiu o estudo realizado

neste caso. Porém, como o tempo de amostragem foi o mesmo utilizado na exposição de amostradores em atmosferas artificiais por Diluição Estática, os resultados obtidos poderiam ser quantificáveis por este método de calibração, se este tivesse sido escolhido.

No momento das amostragens neste local, a ventilação era realizada com a abertura de portas e janelas. É importante salientar que a refinaria em estudo já havia realizado levantamentos sobre a exposição dos trabalhadores ao composto benzeno, onde este não foi detectado em níveis superiores ao seu VLT.

As análises destas amostras de campo foram realizadas antes da sensibilização do sistema analítico através da redução de “*split*” no DTA e da troca do filamento do ionizador. As respostas obtidas nos cromatogramas não foram suficientes para a quantificação através das técnicas de calibração (Injeção Direta e Diluição Estática) até então realizadas. A maioria das respostas obtidas foram inferiores a intersecção da reta de regressão no eixo y, impossibilitando a quantificação das amostras. A extrapolação de resultados além dos limites da curva, por ser uma técnica não recomendada pela *Verein Deutscher Ingenieure* (VDI, 1995), não foi utilizada em nenhum dos ensaios realizados nesta dissertação.

Embora não foram obtidos resultados mensuráveis com esta aplicação de campo, foi levantada uma grande discussão em torno dos níveis de branco dos tubos amostradores de campo e de laboratório. Em muitos amostradores, foram obtidos valores de campo para os BTEX inferiores aos do branco analisados. A partir desta constatação, foi necessário modificar os procedimentos utilizados no armazenamento dos tubos amostradores em laboratório e em campo, bem como, o armazenamento de solventes orgânicos dentro do laboratório de análises. Esta contaminação é ressaltada por Doskey et al.(1996), onde os autores apontam que o fator mais crítico no armazenamento das amostras em *Carbotrap*TM não é a temperatura ou o tempo, e sim a contaminação do adsorvente pelo ar ambiente.

O recipiente de armazenagem de amostradores utilizado no início dos experimentos era feito em plástico não inerte, onde os amostradores eram colocados em divisórias feitas de espuma, sendo recobertos com uma folha de alumínio e filme plástico. A caixa plástica e a espuma provavelmente são superfícies adsorventes, que acabavam contaminados as amostras de campo durante o armazenamento das mesmas.

A Figura 23 mostra o novo recipiente de armazenagem e transporte de amostradores utilizados nas outras aplicações de campo. Este é um recipiente feito em vidro, onde os amostradores eram alojados em seu interior. Para selar o recipiente, o armazenador foi envolto com filme plástico.



Figura 23 – Novo recipiente de armazenamento dos amostradores

Uma observação interessante também foi constatada na análise dos tubos amostradores em campo, fixados próximos a móveis de madeira no primeiro ambiente estudado. As amostras apresentaram níveis de BTEX (relembrando que não foi possível quantificá-los) em relação às outras amostras retiradas deste ambiente, provavelmente originadas da cera pastosa utilizada para a limpeza destes móveis, como o apontado por GUO et al.(1998).

5.3.2 Posto de Combustíveis

O estudo de um posto de combustíveis foi realizado duas vezes. A primeira batelada de amostras foi realizada anteriormente a troca do filamento do ionizador do sistema analítico, bem como da modificação da vazão de “split” do DTA, o que sensibilizou o sistema de análises para baixas concentrações. Na segunda batelada de amostras, o sistema analítico estava mais sensível a pequenas massas adsorvidas em campo pelos tubos amostradores.

A Figura 24 mostra detalhes da localização dos amostradores I e II (círculos vermelhos) que ficaram expostos no posto de combustível.



Figura 24 – Localização dos amostradores no posto de combustível

Duas das 5 amostragens passivas fixas de 8 horas foram localizadas no interior da loja de conveniência, onde a ventilação local era feita através de um sistema de ar condicionado, que utilizava a atmosfera externa à loja para a sua função. Na segunda tentativa, foram realizadas 10 amostragens passivas fixas de 8 horas.

Não foram encontradas respostas qualitativas e quantitativas significantes para todas amostras de ambas as tentativas realizadas. Foi verificado apenas que, para os amostradores utilizados pelos frentistas, houve respostas para compostos mais leves que os BTEX, que eluíram antes do composto benzeno no cromatograma. Estes compostos não foram identificados, pois a análise utilizando a biblioteca NIST não resultou em bons resultados nos ajustes de FOR e REV.

Embora o posto de combustível possua fontes potenciais de poluição do ar como as bombas de abastecimento, respiro dos tanques de combustível localizados no subsolo do terreno local, locais de descarga de combustível e a movimentação intensa de carros, a baixa concentração dos poluentes no local pode ser explicada pela forte influência dos ventos que agem sobre este ambiente semifechado, na dispersão de poluentes. Na loja de conveniência, a não detecção de BTEX também pela intensa ventilação do local, através da constante abertura de portas e o uso de ar condicionado.

5.3.3 Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos (LabCET)

A Figura 25 mostra a planta baixa do local estudado, localização dos amostradores utilizados, identificação das salas e fontes potenciais de emissão de BTEX.

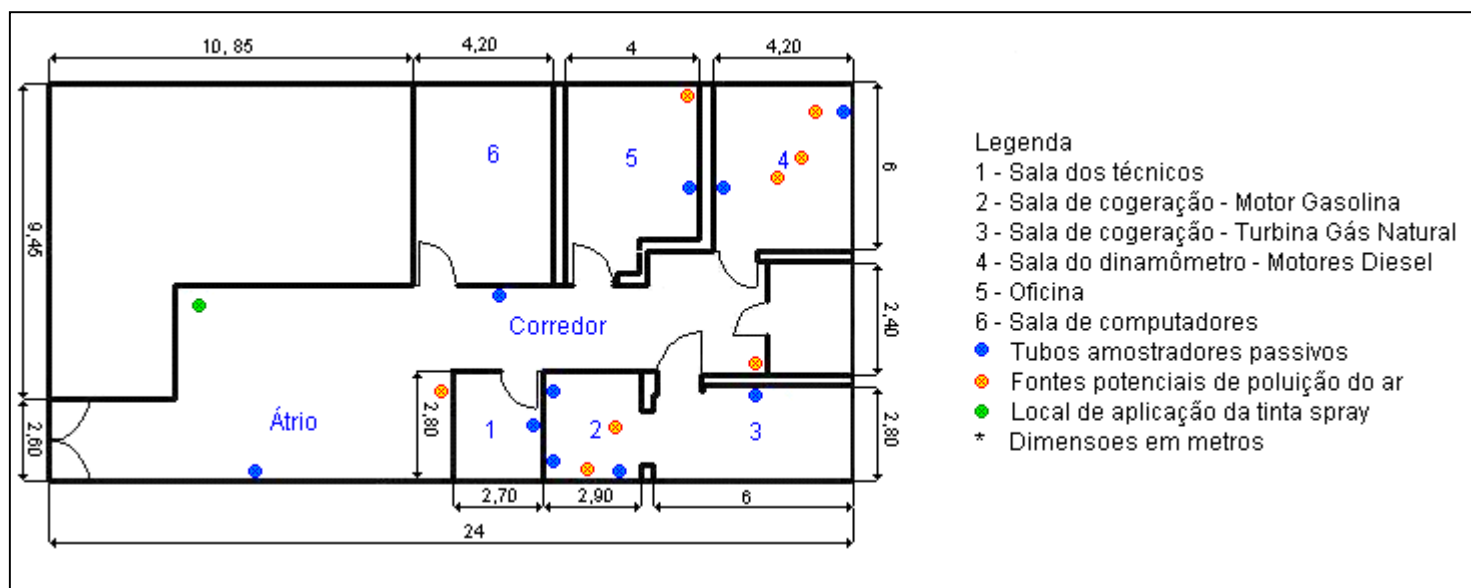


Figura 25 – Planta Baixa do LabCET

Foram retiradas 10 amostras passivas de 8 horas fixas concomitantes de diferentes pontos do LabCET: átrio central, corredor, sala dos técnicos, sala de ensaios de cogeração e do dinamômetro e da oficina.

As pesquisas práticas são realizadas em dois ambientes hermeticamente fechados, chamados de Sala de Cogeração e do Dinamômetro. Na primeira, estão localizados uma turbina movida a gás natural e um motor de combustão interna movido à gasolina. Na sala do Dinamômetro estão localizados dois motores para ensaios com diesel ou biodiesel e outro movido a álcool.

A ventilação destas duas salas é feita através de um sistema de ventilação geral diluidora, onde o volume da sala é renovado aproximadamente 20 vezes por hora. O ar insuflado no interior provém da área comum (corredor) do laboratório, o que pode ocasionar uma redução na eficiência da diluição do ar interno do laboratório, uma vez o ar da área comum pode possuir concentrações de BTEX.

Nesta sala foram encontradas duas fontes potenciais de BTEX. A primeira é o motor de combustão interna que perde parte de seu combustível através da evaporação, mesmo sem estar em funcionamento. A segunda fonte potencial identificada é o reservatório de gasolina deste motor, localizado ao lado, onde não foram vistos nenhum tipo de vedação especial para conter a evaporação de poluentes para o ar deste laboratório de ensaio.

Os amostradores são indicados em todas as figuras desta aplicação de campo pelos círculos azuis, enquanto as fontes com potencial de emissão de BTEX foram circuladas e indicadas pela cor vermelha.

A Figura 26 mostra estas duas fontes potenciais: o motor e o reservatório de gasolina.

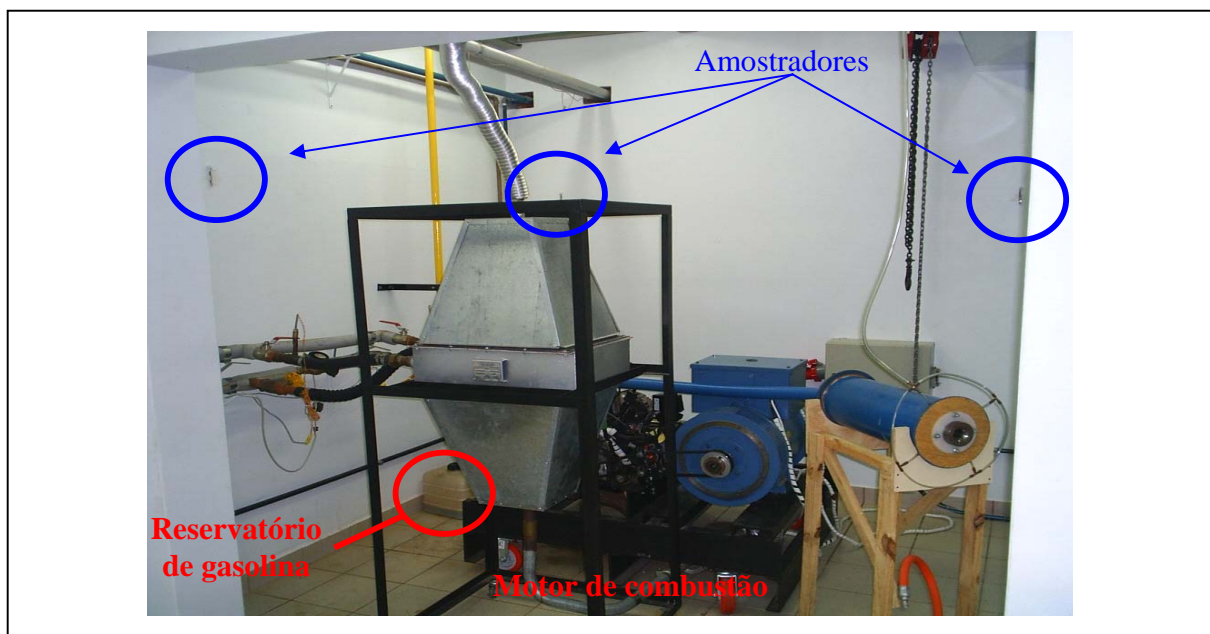


Figura 26 – Motor de combustão interna da sala de cogeração

O Quadro 12 mostra os resultados obtidos através da amostragem passiva de oito horas, análise e quantificação de BTEX amostrados nesta sala.

Quadro 12 – Resultados obtidos na sala de cogeração do LabCET

Amostra da Sala de Cogeração Motor Combustão Interna (VII)		Identificação: DO 30830
Composto	Concentração em ppb	
Benzeno	22,51	
Tolueno	32,02	
Etilbenzeno	13,88	
Xilenos	44,00	
Amostra da Sala de Cogeração Motor Combustão Interna (VIII)		Identificação: DO 29171
Composto	Concentração em ppb	
Benzeno	11,56	
Tolueno	11,64	
Etilbenzeno	4,59	
Xilenos	21,55	
Amostra da Sala de Cogeração Motor Combustão Interna (IX)		Identificação: DO 28778
Composto	Concentração em ppb	
Benzeno	6,86	
Tolueno	8,85	
Etilbenzeno	6,86	
Xilenos	22,55	
Amostra da Sala de Cogeração Turbina (X)		Identificação: DO 29003
Composto	Concentração em ppb	
Benzeno	0,32	
Tolueno	3,55	
Etilbenzeno	0,51	
Xilenos	13,49	

Na sala do Dinamômetro foi encontrada uma fonte potencial de BTEX significativa, localizada próxima ao motor de combustão de álcool: um reservatório aberto com combustível, o que permite a liberação de poluentes para o ambiente, indicada pela Figura 27, circundada por um círculo vermelho.



Figura 27 – Fonte potencial de BTEX encontrado na sala do dinamômetro

Na sala do Dinamômetro estão localizados um motor movido a álcool e outro a diesel, ambos fontes de BTEX devido a evaporação de poluentes mesmo parados (Figura 28).

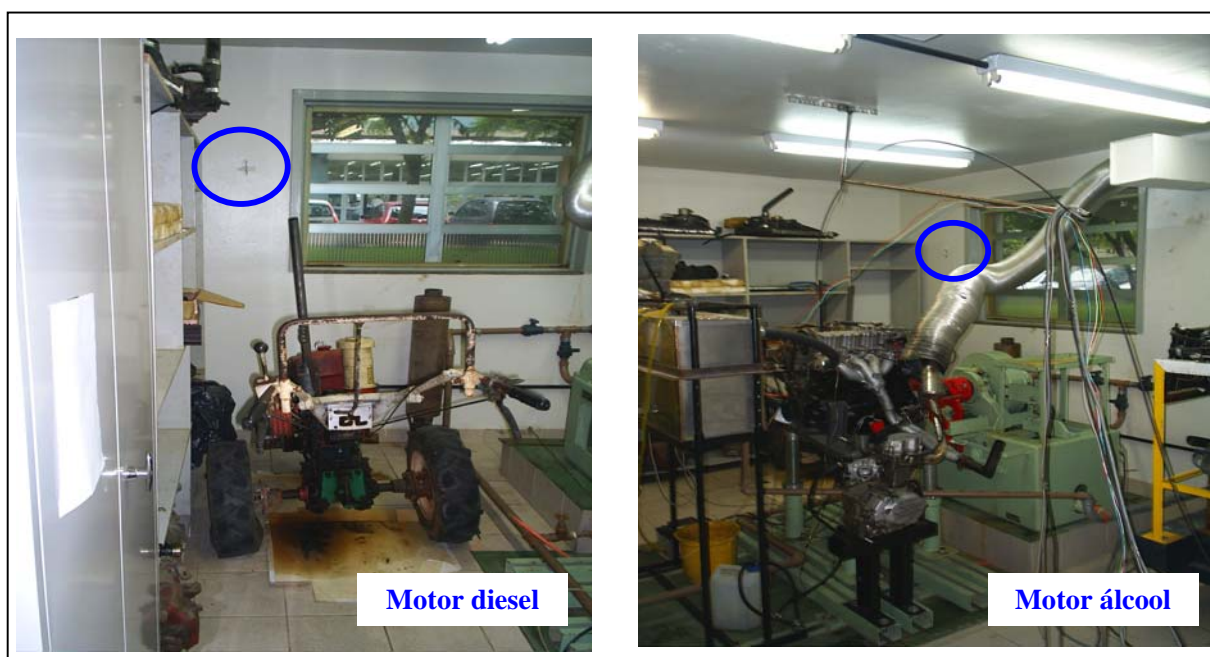


Figura 28 – Motor movido a álcool e a diesel

O Quadro 13 mostra os resultados obtidos através da amostragem passiva de 8 horas na sala do dinamômetro.

Quadro 13 – Resultados obtidos na sala do dinamômetro do LabCET

Amostra da sala do dinamômetro (V)		Identificação: DO 28891
Composto	Concentração em ppb	
Benzeno	0,32	
Tolueno	3,22	
Etilbenzeno	5,87	
Xilenos	11,85	
Amostra da sala do dinamômetro (VI)		
Amostra da sala do dinamômetro (VI)		Identificação: DO 31005
Composto	Concentração em ppb	
Benzeno	1,12	
Tolueno	3,84	
Etilbenzeno	7,40	
Xilenos	14,34	

Na sala dos técnicos, usada apenas para serviços administrativos, foi efetuada uma amostragem (oito horas), onde foram obtidas as concentrações de BTEX mostradas no Quadro 14.

Quadro 14 – Resultados obtidos na sala dos técnicos do LabCET

Amostra da sala dos técnicos (III)		Identificação: B 12808
Composto	Concentração em ppb	
Benzeno	0,32	
Tolueno	3,33	
Etilbenzeno	22,48	
Xilenos	25,16	

O estudo deste ambiente é muito importante, pois é onde os técnicos passam a maior parte de sua jornada de trabalho, em atividades com computadores e reuniões. Este é localizado em uma região central do laboratório, sendo próximo aos ambientes onde são realizados os ensaios.

Na oficina não foram localizadas fontes potenciais de BTEX, bem como atividades que pudessem aumentar a concentração destes compostos no ar do ambiente. Esta sala permaneceu fechada durante a amostragem, diminuindo eventuais diluições das concentrações dos compostos orgânicos estudados. O Quadro 15 apresenta os resultados obtidos.

Quadro 15 – Resultados obtidos na oficina

Amostra da Oficina (IV)		Identificação: DO 28943
Composto	Concentração em ppb	
Benzeno	0,32	
Tolueno	3,33	
Etilbenzeno	8,98	
Xilenos	14,52	

Na área comum dos ambientes (corredor e átrio central) foram quantificados os seguintes níveis apresentados no Quadro 16.

Quadro 16 – Resultados obtidos no átrio central e no corredor

Amostra do átrio central (I)		Identificação: DO 28936
Composto	Concentração em ppb	
Benzeno	0,32	
Tolueno	1,64	
Etilbenzeno	21,45	
Xilenos	26,48	
Amostra do corredor (II)		
Amostra do corredor (II)		Identificação: DO 29498
Composto	Concentração em ppb	
Benzeno	2,76	
Tolueno	3,00	
Etilbenzeno	12,75	
Xilenos	19,63	

É importante salientar que nenhum ensaio estava sendo realizado nos laboratórios estudados, o que possivelmente causa a diminuição dos níveis de emissão e por consequência, das concentrações de BTEX no LabCET. Os resultados obtidos ficaram muito abaixo dos VLT recomendados pela NR – 15, inclusive para o benzeno.

Uma atividade que merece ser citada é a de pintura de algumas peças metálicas com tinta do tipo “*spray*” no átrio central do laboratório. Esta atividade é realizada semanalmente sem nenhum tipo de procedimento de segurança ou mesmo de ventilação do local, onde a poluição do ar pelos compostos 1,1 Dicloro 1-Fluoretano e Cloreto de Metileno foi evidenciado nos cromatogramas (Figura 29), tendo uma resposta em área relativa até 15 vezes maior do que as BTEX.

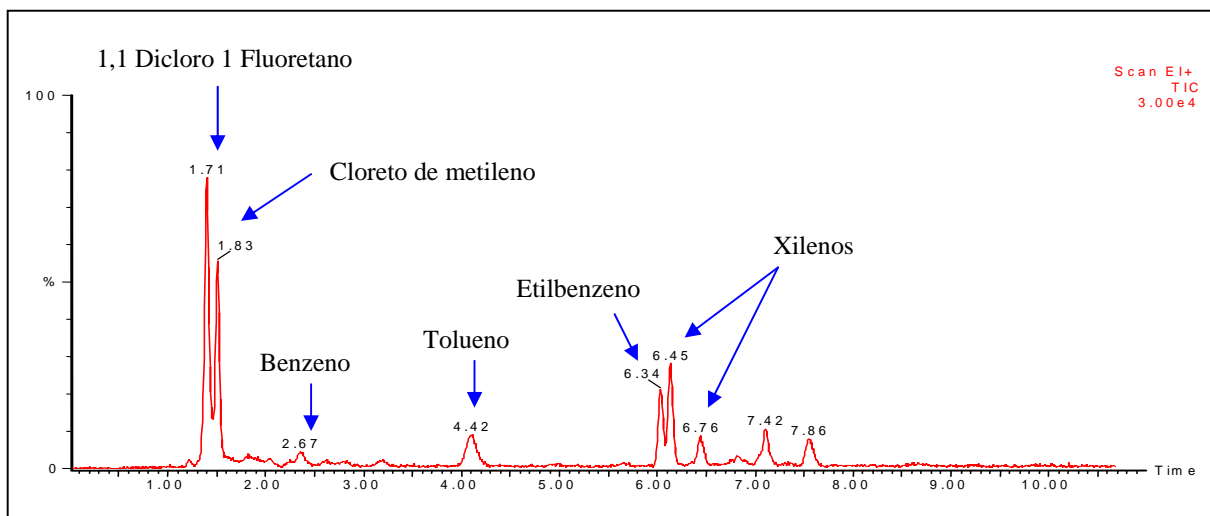


Figura 29 – Cromatograma do átrio central do LabCET

As concentrações médias aritméticas dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos encontradas no LabCET foram calculadas e são apresentadas no Quadro 17.

Quadro 17 – Concentração média de BTEX no LabCET

Concentração média de BTEX no LabCET	
Composto	Concentração em ppb
Benzeno	5,12
Tolueno	7,87
Etilbenzeno	11,58
Xilenos	22,23

Os brancos de campo (amostradores DO 30614 e B 11701) não apresentaram níveis de contaminação, dispensando o débito de ruídos de BTEX dos resultados das amostras.

Para fazer uma comparação simples com outro laboratório, foram retiradas uma amostra passiva de oito horas do Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA) e outra de uma sala interna a este laboratório, chamado de Sala de cromatografia gasosa. No LIMA são realizadas preparos de soluções, envolvendo a manipulação de solventes orgânicos. O armazenamento de solventes puros orgânicos e seu descarte em bombonas de 20 litros em locais mal ventilados, pode ser considerada a principal fonte potencial de poluição do ar interno neste ambiente. Dentre os solventes manipulados, armazenados e descartados estão o benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos, metanol, diclorometano e hexano.

A utilização de aparelhos de ar-condicionado para a ventilação acaba agravando a situação local, causando o acúmulo dos compostos citados no ambiente estudado, diminuindo a ventilação de diluição deste ambiente.

Além dos prováveis efeitos sobre a saúde dos pesquisadores, esta poluição pode causar erros graves nas análises realizadas neste ambiente, como foi constatado durante o armazenamento de tubos amostradores em uma gaveta localizada próxima a gaveta de armazenamento dos compostos BTEX na sala de cromatografia gasosa. Foram encontrados níveis de brancos altíssimos, impossibilitando a quantificação destes compostos na ordem de ppb, como foi observado durante as primeiras análises com o uso das curvas de calibração iniciais deste experimento. O Quadro 18 mostra o resultado obtido das duas amostras retiradas deste local:

Quadro 18 – Resultados obtidos nas amostras do LIMA e LCQAr

Amostra da sala comum do LIMA		Identificação: DO 30614
Composto	Concentração em ppb	
Benzeno	25	
Tolueno	97	
Etilbenzeno	21	
Xilenos	0,03	
Amostra da sala de cromatografia gasosa do LCQAr		
Amostra da sala de cromatografia gasosa do LCQAr		Identificação: DO 11701
Composto	Concentração em ppb	
Benzeno	0,32	
Tolueno	6,5	
Etilbenzeno	0,51	
Xilenos	0,03	

Foi notado que embora seja na ordem de ppb, a concentração de benzeno no ar é alta quando comparada aos demais locais estudados (posto de combustíveis e LabCET). Esta contaminação do ambiente pode causar efeitos nas análises realizadas e sobre o bem estar dos pesquisadores destes laboratórios. É importante salientar que apenas duas amostras foram retiradas deste local, sendo necessário para a confirmação dos resultados, um maior numero de amostras.

6 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

A otimização de uma metodologia quantitativa de amostragem passiva voltada ao monitoramento de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em ambientes ocupacionais foi satisfatória, evidenciada pelas concentrações obtidas nas aplicações em diferentes ambientes ocupacionais. As vantagens apontadas na revisão bibliográfica referente à amostragem passiva puderam ser confirmadas no uso desta forma de amostragem durante o experimento.

A construção teórica da metodologia proposta nesta dissertação permitiu compilar um método confiável com forte embasamento em metodologias de instituições como os da *Environmental Protection Agency* dos Estados Unidos da América e da *Health Safety Executive* da Inglaterra. A construção de uma legislação e metodologias brasileiras mais específicas, aplicáveis e independentes sobre a amostragem passiva, para poluentes tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, é dependente de pesquisas como esta, onde as concentrações obtidas nas amostragens de BTEX em ambientes ocupacionais foram aproximadamente mil vezes inferiores ao legislado no Brasil pela NR – 15 do MTE.

O método de dessorção térmica utilizado nas análises apresentou bons resultados, devido à eficiência de transferência dos analitos para a coluna cromatográfica. O dessorvedor térmico automatizado possibilitou a utilização de pontos de divisão de amostras (“*splits*”), evitando a entrada de água e o sobrecarregamento do sistema analítico com grande quantidade de analito, principalmente nos testes efetuados durante a calibração, onde geralmente, são injetadas grandes quantidades de analitos.

A separação cromatográfica com o uso de uma rampa de aquecimento do forno relativamente rápida, quando comparada às aplicadas na análise de compostos semivoláteis,

permitiu uma boa separação dos BTEX, permitindo a identificação e integração de suas áreas de respostas.

A espectrometria de massas, assim como a utilização da biblioteca NIST, exigiu uma maior atenção do pesquisador sobre os resultados gerados pelo programa *TurboMass*. O conhecimento prévio dos tempos de eluição dos compostos alvos e seus padrões de fragmentação diminui a margem de erro na identificação dos compostos na quantificação, entre os picos de outros poluentes das amostras de campo.

Em conjunto, a utilização dos métodos de dessorção térmica, separação cromatográfica e detecção por espectrometria de massas, embora tenham sido baseados em diferentes autores, demonstraram serem funcionais. As poucas alterações realizadas durante a aplicação dos métodos permitiu um padrão de análise, conhecimento do funcionamento do sistema analítico e a solução rápida de eventuais problemas ocorridos, sendo estes normais na fase de experimentação.

O sólido adsorvente *Carbotrap*[®] escolhido após revisão teórica, também confirmou suas qualidades na amostragem de compostos orgânicos do ar, que além de proteger o sistema analítico de eventuais quantidades de água, apresentou baixos níveis de ruído na faixa de eluição estudada.

O método de calibração do sistema de análise através da Injeção Direta apresentou resultados satisfatórios, explicando o porquê do seu uso por diversos autores nacionais e internacionais, e instituições de pesquisas. Esta além de rápida, envolve procedimentos relativamente simples, quando comparada à técnica de Diluição Estática e as demais apresentadas na revisão desta dissertação, além de poder ser utilizada em calibrações voltadas as amostragens passiva e ativa. A análise estatística realizada sobre os resultados obtidos através da aplicação da metodologia proposta, confirma a confiabilidade dos resultados. Os limites de detecção determinados na Injeção Direta (Quadro 9) ficaram um pouco acima do recomendado pelo

método TO - 17 da EPA (1999) que é de $\leq 0,5$ ppb. É recomendada que em futuros trabalhos, sejam realizadas no mínimo 7 replicatas no limite de detecção proposto pelo TO - 17, onde o desvio padrão das respostas obtidas seria multiplicado por 3,14 (valor de t para um confiança de 95% para sete replicatas).

O método de calibração por Diluição Estática para a calibração de sistemas voltados a análise de poluentes amostrados passivamente não apresentou bons resultados da maneira como foi feito. Além da não aprovação dos resultados pelos testes estatísticos empregados, o grande tempo despendido para a realização deste, pode ser apontado como a principal desvantagem do método. A falta de controle sobre parâmetros como temperatura, umidade e homogeneidade das amostras no interior da câmara, podem ocasionar grandes erros devido à subestimação ou superestimação de resultados. Porém, mesmo com resultados insatisfatórios, esta técnica merece uma maior atenção, uma vez que esta possui caráter inédito no Brasil, onde estudos sobre a aplicação deste não foram encontrados na literatura, além de ser um método de geração de atmosferas-padrão menos complexo, quando comparado aos métodos de diluição exponencial (EDM) e Diluição Dinâmica. A apresentação e a aplicação desta técnica nesta dissertação foi realizada de maneira consistente, com o intuito de embasar teoricamente a aplicação do método em trabalhos futuros.

O emprego de critérios de qualidade através de métodos estatísticos, propiciou uma análise crítica dos resultados, permitindo os cálculos dos limites de detecção e quantificação, além da determinação dos coeficientes de determinação e correlação das curvas de calibração montadas. Estes critérios dão aos resultados obtidos em campo uma grande confiabilidade, além de evitar análises errôneas sobre o uso dos coeficientes de determinação e correlação, como é feita por diversos analistas de laboratório no Brasil, segundo Pimentel e Barros (1995).

A aplicação do método de quantificação de BTEX através da amostragem passiva proposta nesta dissertação, em estudos de campo, permitiu testar a metodologia, encontrar falhas e repará-las, como por exemplo, no armazenamento de amostras já mencionado no Capítulo 5. A simplicidade da aplicabilidade da técnica permitiu avaliar diferentes ambientes ocupacionais (apesar do número de pequeno de amostras), chegando a resultados e apontamentos importantes.

A análise dos ambientes ocupacionais dentro de uma refinaria e de um posto de combustíveis, mostrou o cuidado que o pesquisador deve ter ao supor que o mal estar causado pelo odor nestes locais é equivalente a uma elevada concentração dos poluentes atmosféricos acima do legislado. O pesquisador deve sempre considerar os efeitos da dispersão e diluição dos poluentes no ambiente estudado, principalmente quando se trata de ambientes semi-fechados, como no caso do posto de combustíveis. Na refinaria de petróleo, a simples ação de ventilar os ambientes através da abertura de janelas e portas, ainda mais no período do verão, como foi o caso aqui estudado, faz com que as concentrações de poluentes sejam reduzidas nestes ambientes, embora estejam localizados próximos a fontes potenciais emissoras de BTEX.

A análise dos laboratórios localizados na Universidade Federal de Santa Catarina apontou para a problemática da falta de segurança encontrada nestes locais, embora poucas amostras foram realizadas e há a necessidade de um estudo mais específico. Esta permitiu ainda, localizar pontos mais críticos de poluição por BTEX, onde algumas medidas de segurança podem ser tomadas, tais como: a aplicação de uma ventilação local adequada; armazenamento e descarte de reagentes em locais apropriados; otimização da exaustão de capelas químicas e a adoção de procedimentos de segurança e higiene mais rígidos dentro dos laboratórios.

Para um maior entendimento da poluição em ambientes internos, a ampliação do número de substâncias orgânicas voláteis utilizando a técnica compilada aqui, melhoraria a compreensão e a

localização de outras fontes responsáveis pela poluição do ar em ambientes internos ou ocupacionais.

Uma recomendação muito importante é a de aumentar o número de amostras e replicatas para cada ponto na avaliação de determinado ambiente interno ou ocupacional, computando na apresentação das concentrações atmosféricas, um desvio padrão para cada ponto, fornecendo assim, uma margem de erro sobre os resultados obtidos.

A elaboração de curvas de calibração com um maior número de replicatas para cada ponto e o planejamento experimental estatístico anterior a pesquisa de dissertação, poderia ter auxiliado no desenvolvimento do método, bem como, a sua validação estatística. Porém é importante salientar que a metodologia proposta por esta dissertação, foi escrita de forma clara, objetiva e detalhada, onde futuros trabalhos poderão ter esta como ponto de partida referencial. As referências bibliográficas selecionadas e utilizadas foram retiradas de instituições importantes, onde futuras pesquisas poderão utilizá-las com credibilidade.

A aplicação do método proposto nesta dissertação em ambientes com maior concentração de BTEX e em ambientes abertos com menor concentração (na ordem de parte por trilhão) poderiam ampliar as vantagens e a aplicabilidade da técnica de amostragem passiva. A utilização funcional de períodos de amostragem de uma hora, como foi tentado, ao invés de 8 horas poderia identificar períodos de maior e menor emissão de BTEX no ar de ambientes ocupacionais, auxiliando na identificação de fontes emissoras pontuais.

7 REFERÊNCIAS

ABRAHAM, M.H.; WALSH, D.P. *XXIII. Application of the new solvation equation to log V_g values for solutes on carbonaceous adsorbents*. Journal of Chromatography: n° 627, pp. 294-299, 1992.

ACGHI. *Industrial Ventilation - a manual of recommend practice*. 24ª Edição. Cincinnati, Ohio: 2001.

AFSHARI, A.; LUNDGREN, B.; EKBERG, L.E. *Comparison of three small chamber test methods for the measurement of VOC emission rates from paint*. Indoor Air: n° 13, p. 156~165, 2003.

ALBUQUERQUE, E.L.; TOMAZ, E. **Concentrações indoor e outdoor de COV selecionados em atmosfera urbana**. In: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar da AIDIS. Canoas, RS: 2003. CD Rom.

ALTSHULLER, A.P. Hydrocarbons and carbon oxides. In: STERN, A.C. (Org.) *Air pollution – Measuring, monitoring and surveillance of air pollution*. San Diego, California: Academic Press, INC, vol. III, cap.5 1976.

ÁLVARES JR., O.M.; LACAVAL, C.I.V.; FERNANDES, P.S. **Emissões atmosféricas**. Brasília: SENAI/DN, 2002.

ARAÚJO, M.C.U.; PIMENTEL, M.F.; BARROS, B. **Recomendações para calibração em química analítica – parte I. Fundamentos e calibração com um componente (calibração univariada)**. Química Nova: vol.25, n° 5, p. 856~865, 2002.

AXELROD, H.D.; LODGE Jr.; J.P. Sampling and calibration of gaseous pollutants. In: STERN, A.C. (Org.) *Air pollution – Measuring, monitoring and surveillance of air pollution*. San Diego, California: Academic Press, INC, vol. 3, cap.4, 1976.

BAIRD, C. *Environmental chemistry*. New York, EUA: Ed. W.H. Freeman and CO, 1995.

BALTUSSEN, E.; DAVID, F.; SANDRA, P. CRAMERS, C. *On the performance and inertness of different materials used for the enrichment of sulfur compounds from air and gaseous samples*. Journal of Chromatography A: n° 864, pp.345-350, 1999.

BARBETTA, P.A. **Estatística aplicada às ciências sociais**. 5ª Ed. Florianópolis/SC. Editora da UFSC, 2003.

BARTKOW, M.E.; BOOIJ, K.; KENNEDY, K.E.; MÜLLER, J.F.; HAWKER, D.W. *Passive air sampling theory for semivolatile organic compounds*. Article In Press. Chemosphere: 2005.

BATES, M.; FLESCA, N.G.; COCHEO, V.; SOKHI, R. *Ambient volatile organic compound monitoring by diffusive sampling. Compatibility of high uptake rate samplers with thermal desorption*. Analyst: vol. 12, p. 1481~1484, 1997.

BATTERMAN, S.; OSAK, I.; GELMAN, C. *SO₂ Sorption Characteristics of air sampling filter media using a new laboratory test*. Atmospheric Environment: vol. 31, n° 7, p. 1041~1047, 1997.

BECHER, R.; HONGSLO, J.K.; JANTUNEN, M.J.; DYBING, E. *Environmental chemicals relevant for respiratory hypersensitivity: the indoor environment*. Toxicology Letters: n° 86 p.155~162, 1996.

BELLI F°, P.; DE MELO LISBOA, H. **Avaliação de emissões odorantes**. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. Ed. ABES: vol.3. n° 3 - Jul/Set e n° 4 Out-Dez, 1998.

BERTONI, G.; BRUNER, F.; LIBERTI, A.; PERRINO, C. *Some critical parameters in collection, recovery and gas chromatographic analysis of organic pollutants in ambient air using light adsorbents*. Journal of Chromatography: n° 203, p. 263~270, 1981.

BRASIL. **Norma Regulamentadora n° 15 - Atividades e operações insalubres**. Redação Portaria n° 3.751, de 23 de novembro de 1990.

BRASIL. **Instrução Normativa n° 1 - Avaliação das concentrações de benzeno em ambientes de trabalho**. Redação de 20 de dezembro de 1995. Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho.

BRICKUS, L.S.R.; AQUINO NETO, F.R. **A qualidade do ar de interiores e a química**. Química Nova: vol.22, n°1, p.65-74, 1999.

BRIMBLECOMBE, P. *Key issues in the study, monitoring and control of air pollution in the early 21st century*. In: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar da AIDIS. Palestra. Canoas, RS: 2003. CD Rom.

CAO, X.L.; HEWITT, C.N. *Build-up of artifacts on adsorbents during storage and its effect on passive sampling and gas chromatography-flame ionization detection of low concentrations of volatile organic compounds in air*. Journal of Chromatography A: n° 688, p. 368~374, 1994.

CAO, X.L.; HEWITT, C.N. *Thermal desorption efficiencies for different adsorbate/adsorbent systems typically used in air monitoring programmes*. Chemosphere: vol. 27, n° 5, p. 695~705, 1993a.

CAO, X.L.; HEWITT, C.N. *Passive sampling and gas chromatographic determination of low concentrations of reactive hydrocarbons in ambient air with reduction gas detector*. Journal of Chromatography: n° 648, pp.191-197, 1993b.

CARMO, A.T.; PRADO, R.T.A. **Qualidade do ar interno**. Texto Técnico. São Paulo: Escola Politécnica da USP: Depto. de Engenharia de Construção Civil, 1999.

CARVALHO, M.I.; SILVA, A.S.A.G.; SANTOS, A.D.S.; JESUS, E.S. **Monitoramento da qualidade do ar no estado do Rio de Janeiro**. In: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar da AIDIS. Canoas, RS: 2003. CD Rom.

CETESB. **Monitor passivo de dióxido de enxofre: construção e testes de validação**. Relatório. Secretaria do Meio Ambiente. São Paulo, SP: 1998.

CHEN, Y.; KOZIEL, J.; PAWLISZYN, J. *Calibration for on-site analysis of hydrocarbons in aqueous and gaseous samples using solid-phase microextraction*. Analytical Chemistry: vol. 75, n° 23, p. 6485~6493, 2003.

CHEN, Y.; PAWLISZYN, J. *Time-weighted average passive sampling with a solid-phase microextraction device*. Analytical Chemistry: vol. 75, n° 9, p. 2004~2010, 2003.

CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a gás**. 2ª Ed. São Paulo, SP: Ed. Edgard Blücher, 1985.

COPPI, S.; BETTI, A.; BLO, G. BIGHI, C. *Influence of thermal pre-treatment on adsorption properties of porous polymer air samplers*. Journal of Chromatography: n° 267, pp. 91-99, 1983.

COPPI, S.; BETTI, A.; ASCANELLI, M. *Styrene copolymers as pollutant adsorbents safe sampling volume determination*. Journal of Chromatography: n° 390, p.349~355, 1987.

COSTA, M.F.B.; COSTA, M.A.F. **Exposição ocupacional a compostos orgânicos voláteis na indústria naval**. Química Nova: n° 3, p.384~386, 2002.

COX, R.M. *The use of passive sampling to monitor forest exposure to O₃, NO₂ and SO₂: a review and some case studies*. Environmental Pollution: vol.126 Issue 3, p. 301-311, 2003.

CRIST, H.L.; MITCHELL, W.J. *Field audits results with organic gas standards on volatile organic ambient air samplers equipped with Tenax GC*. Environmental Science Technology: n° 20, pp.1260-1262, 1986.

CRUZ, L.P.S.; CAMPOS, V.P. **Amostragem Passiva de Poluentes Atmosféricos. Aplicação ao SO₂**. Química Nova: vol.25, n° 3, p. 406-411, 2002.

DABROWSKI, A. *Adsorption – from theory to practice*. Advances in Colloid and Interface Science: vol. 93, p.135-224, 2001.

DE MELO LISBOA, H.; BELLI FILHO, P.; SCHIRMER, W.N.; QUEIROZ, N. **Amostragem e análise físico química de compostos orgânicos voláteis e odorantes**. In: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar da AIDIS. Canoas, RS: 2003a. CD Rom.

DE MELO LISBOA, H.; SCHIRMER, W.N. **Metodologia para quantificação de compostos orgânicos voláteis através de técnicas estáticas**. In: XI SILUBESA - Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES: 2004.

DE MELO LISBOA, H.; SCHIRMER, W.N.; QUEIROZ, N.; PICELI, P.C. **Metodologia de diluição estática para quantificação de compostos orgânicos voláteis na atmosfera**. In: 22° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Joinville, SC: 2003b.

DEWULF, J.; LANGENHOVE, H.V. *Anthropogenic volatile organic compounds in ambient air and natural waters: a review on recent developments of analytical methodology, performance and interpretation of field measurements*. Journal of Chromatography A: n° 843, p. 163-177, 1999.

DEWULF, J.; LANGENHOVE, H.V.; WITTMANN, G. *Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography*. Trends In Analytical Chemistry: Vol. 21, p.637~646, 2002.

DOSKEY, P.V.; COSTANZA, M.S.; HANSEN, M.C.; KICKELS, W.T. *Solid sorbent method for collection and analysis of volatile halogenated organic compounds in soil gas*. Journal of Chromatography A: n° 738, pp.73-81, 1996.

EPA. *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-17*. U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, EPA, 1999.

FERNANDEZ, B. *Contribution a l'elaboration d'une methodologie d'analyse physico-chimique de composes odorants*. Tese de doutorado. L'Universitaire de Recherche Scientifique: 1997.

FOLEY, P.; GONZALEZ-FLESCA, N.; ZDANEVITCH, I.; CORISH, J. *An investigation of the adsorption of C₅-C₁₂ hydrocarbons in the ppmv and ppbv ranges on Carbotrap B*. Environmental Science and Technology: vol.35, n° 8, 2001.

GAWLOWSKI, J.; GIERCZAK, T.; PIETRUSZYŃSKA, E.; GAWRYS, M.; NIEDZIELSKI, J. *Dry purge for the removal of water from the solid sorbents used to sample volatile organic compounds from the atmospheric air*. Analyst: vol.125, p. 2112~2117, 2000.

GEE, I.L.; SOLLARS, C.J. *Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities*. Chemosphere: vol. 36, n°11, p.2497~2506, 1998.

GHELERI, L.C.; TOMAZ, E. **Determinação de compostos orgânicos voláteis selecionados na Vila Carioca, em São Paulo**. In: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar da AIDIS. Canoas, RS. 2003. CD Rom.

GIODA, A.; AQUINO NETO, F.R. **Poluição química relacionada ao ar de interiores no Brasil**. Química Nova: vol. 26, p. 359~365, 2003a.

GIODA, A.; AQUINO NETO, F.R. **Considerações sobre estudos de ambientes industriais e não industriais no Brasil: uma abordagem comparativa**. Cad. Saúde Pública: Rio de Janeiro, n°19 (5), p. 1389-1397, 2003b.

GOBATO, E. A. A. F.; LANÇAS, F. M. **Comparação entre injeção na coluna (“on colum”) e headspace dinâmico na determinação de benzeno, tolueno e xileno (BTX) em amostras de água.** Química Nova: vol. 24, nº 2, p. 176-179, 2001.

GODISH, T. *Air Quality*. 2ª Ed: Lewis Publishers, Inc. 1991.

GORLO, D.; WOLSKA, L.; ZYGMUNT, B.; NAMIÉŚNIK, J. *Calibration procedure for solid phase microextraction – gas chromatographic analysis of organic vapours in air.* Talanta: vol. 44, p. 1543~1550, 1997.

GROSJEAN, E.; RASMUSSEN, R.A.; GROSJEAN, D. *Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brasil.* Atmospheric Environment: vol. 32, nº 20, p. 3371~3379, 1998.

GUARDANI, M.L.; MARTINS, M.H.R.B. **Monitor passivo de dióxido de enxofre – Construção e testes de validação.** In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, RS: 2000.

GUO, Z.; SPARKS, L.E.; TICHENOR, B.A.; CHANG, J.C.S. *Predicting the emissions of individual VOCs from petroleum-based indoor coatings.* Atmospheric Environment: vol. 32, nº 2, p.231~237, 1998.

HALLAMA, R.A.; ROSENBERG, E.; GRASSERBAUER, M. *Development and application of a thermal desorption method for the analysis of polar volatile compounds in workplace air.* Journal of Chromatography A: nº 809, p.447-63, 1998.

HANGARTNER, M. *Limits and advantages of diffusion sampling in ambient air pollution monitoring.* In: 7º International Conference on Atmospheric Science and Applications to Air Quality. Taipeh, Taiwan: 2000.

HANSEN, A.B.; PALMGREN, F. *VOC in air pollutants in Copenhagen.* The Science of the Total Environment: nº189/190, p.451~457, 1996.

HARRISON, R.M.; PERRY, R. *Handbook of air pollution analysis.* 2ª Ed. Chapman and Hall Ltd: 1986.

HELMIG, D. *Air analysis by gas chromatography*. Journal of Chromatography A: n° 843, p. 129-146, 1999.

HESKETH, H.E. *Air and waste management: A laboratory/Field handbook*. Technomic Publishing Company, Inc: 1994.

HOLLENDER, J.; SANDNER, F.; MÖLLER, M.; DOTT, W. *Sensitive indoor air monitoring of monoterpenes using different adsorbents and thermal desorption gas chromatography with mass-selective detection*. Journal of Chromatography A: n° 962, p. 175~181, 2002.

HSE. *Methods for the Determination of Hazardous Substances 27 - Protocol for assessing the performance of a diffusive sampler*. Occupational Medicine and Hygiene Laboratory, 1994.

HSE. *Methods for the Determination of Hazardous Substances 33/2 – Sorbent tube standards*. Occupational Medicine and Hygiene Laboratory, 1997.

HUYBRECHTS, T.; DEWULF, J.; MOERMAN, O.; LANGENHOVE, H.V. *Evaluation of purge-and-trap-high-resolution gas chromatography-mass spectrometry for the determination of 27 volatile compounds in marine water at the ng⁻¹ concentration level*. Journal of Chromatography A: n° 893, p.367~382, 2000.

INSHT. *Determination of aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, ethyl benzene, -pxylene, 1,2,4,- trimethylbenzene) in air – Method of adsorption on activated charcoal / Gas chromatography*. Disponível em <www.mtas.es/insht/en/mta/ma_030_A92_em.htm>. Acesso em 05 de Maio de 2004. Online.

JAVIER, G.V.; LOURDES, R.G.M.; GEORGINA, O.M.M.; GABRIELA, H.P.; AURORA, R.A. *Estudio de calidad del aire interior y su influencia sobre Quejas / síntomas relacionados con el "Síndrome del Edificio Enfermo" entre ocupantes del edificio cultural y administrativo de la Universidad de Guadalajara, Jalisco, México* In: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar da AIDIS. Canoas, RS: 2003. CD Rom.

JONES, A.P. *Indoor air quality and health*. Atmospheric Environment: n° 33, p.4535~4564, 1999.

JONSSON, A.; BERG, S. *Determination of 1,2-dibromoethane, 1,2-dichloroethane and benzene in ambient air using porous polymer traps and gas chromatographic-mass*

spectrometric analysis with selected ion monitoring. Journal of Chromatography: nº197, p.97~106, 1980.

JUNGER, W.; CUNHA-CRUZ, J.; CUNHA, C.; LEON, A.P.; MENDONÇA, G.A.S. **Poluição do ar e efeitos na saúde: uma abordagem dos estudos de séries temporais**. In: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar da AIDIS. Canoas, RS: 2003. CD Rom.

KALABOKAS, P.D.; HATZIANESTIS, J.; BARTZIS, J.G.; PAPAGIANNAKOPOULOS, P. *Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery*. Atmospheric Environmental: nº 35, p. 2545~2555, 2001.

KEYMEULEN, R.; MIKLÓS, G.; HÉBERGER, K.; PRKSANE, A.; LANGENHOVE, H.V. *Benzene, toluene, ethyl benzene and xylenes in ambient air and Pinus sylvestris L. needles: a comparative study between Belgium, Hungary and Latvia*. Atmospheric Environment: vol 35, p. 6327~6335, 2001.

KONIECZKA, P.; NAMIESNIK, J.; BIERNAT, J.F. *Generation of standard gaseous mixtures by thermal decomposition of surface compounds: standard mixtures of thiols*. Short Communication. Journal of Chromatography: nº 540, p. 449-455, 1991.

KOZIEL, J.; MARTOS, P.A.; PAWLISZYN, J. *System of generation of standard gas mixtures of volatile and semi-volatile organic compounds for calibrations of solid-phase microextraction and other sampling devices*. Journal of Chromatography A: nº 1025, p. 3~9, 2004.

KRUPA, S.V.; LEGGE, A.H. *Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from a ecological perspective*. Environmental Pollution: nº 107, p. 31~45, 2000.

LANÇAS, F.M.; McNAIR, H.M. **Cromatografia em fase gasosa - 1. Teoria elementar**. Química Nova: p. 6~13, 1983.

LEE, B.K.; CHO, J. *Risk of analysis of volatile organic compounds through daily life cycle in the industrial city in Korea*. Water, Air, and Soil Pollution: Focus, vol.2, p. 155~171, 2002.

LEE, S.C.; WANG, B. *Characteristics of emissions of air pollutants from burning of incense in a large environmental chamber*. Atmospheric Environment: nº38, p. 941~951, 2004.

LEEUWEN, F.X.R. *A European perspective on hazardous air pollutants*. Toxicology: n° 181-182, p.355-359, 2002.

LEVIN, J.O.; LINDAHL, R.; ANDERSSON, K. *A Passive Sampler for Formaldehyde in Air Using 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated glass fiber filters*. Journal of Environmental Science Technology: vol. 20, n° 12, p. 1273~1277, 1986.

LIN, C.W. *Hazardous air pollutant source emissions for a chemical fiber manufacturing facility in Taiwan*. Water, Air, and Soil Pollution: vol.128, p. 321~337, 2001.

LORA, E.S. **Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte**. Brasília, DF: ANEEL, 2000, p. 229-292.

LÖVKVIST, P.; JÖNSSON, J.A. *Chromosorb 103 as an adsorbent for sampling amines in air*. Journal of Chromatography: n° 286, p. 279~285, 1984.

LUGG, G.A. *Diffusion coefficients of some organic and other vapors in air*. Analytical Chemistry: vol. 40, n° 7, 1968.

MACINTYRE, A.J. **Ventilação industrial e controle da poluição**. Rio de Janeiro, RJ: Ed. Guanabara, 1990.

MEININGHAUS, R.; UHDE, E. *Diffusion studies of VOC mixtures in a building material*. Indoor Air: n°12, p. 215~222, 2002.

MESQUITA, A.L.S.; GUIMARÃES, F.A.; NEFUSSI, N. **Engenharia de ventilação industrial**. São Paulo, SP: CETESB, 1998.

MIÑONES, M.V. ; BLANCO, M.E. V.; LORENZO, S.M.; MAHÍA, P.L. FERNÁNDEZ, E.F.; RODRIGUEZ, D.P. *Application of programmed-temperature split/splitless injection to the trace analysis of aliphatic hydrocarbons by gas chromatography*. Journal of Chromatography A: n° 919, p.363~371, 2001.

MORGAN, E.D.; BRADLEY, N. *Method for analysis of dilute vapours in flue gases and working atmospheres*. Journal of Chromatography: n°468, p. 339-344, 1989.

MOSCHONAS, N.; GLAVAS, S. *Effect of addition of a graphitized carbon black trap to a glass beads trap on the cryoconcentration of some non-methane hydrocarbons in ambient air.* Journal of Chromatography A: n° 790, pp. 117~123, 1997.

NAMIESNIK, J. *Generation of standard gaseous mixtures.* Journal of Chromatography: n° 300, p.79~108, 1984.

NIELSEN, O.R.; LOHSE, C.; BIRTHE, T.L.; SKOV, H.; OLSEN, J. *Ambient air levels and exposure of children to benzene, toluene, and xylenes in Denmark.* Environmental Research: n° 75, p.149~159, 1997.

NIOSH. *Manual of analytical methods (NMAM).* Disponível em: <www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/2549.pdf> . 4ª Edição. Acesso em 05 de Maio de 2004. método n° 2549, 1996. Online.

NIOSH. *Pocket Guide To Chemical Hazards.* Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/npg/npg.html>> 2001. Online.

OGLIARI, P. J.; ANDRADE, D. F. **Estatística Básica Aplicada às Ciências Agronômicas e Biológicas com Noções de Experimentação.** Apostila. Departamento de Informática e Estatística da UFSC. Florianópolis, SC: 2004.

OSHA. *Performance of SKC ultra passive samplers containing Carboxen 1016, Carbotrap Z, or Chromosorb 106 when challenged with a mixture containing twenty of OSHA SLTC's top solvents analytes.* Disponível: <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/studies/chrom_106_ultra/chrom_106_ultra.html>. Acesso em 25 de Maio de 2003. Online.

OURIQUE, J.E. **Seleção computacional de solutos para extração com fluidos supercríticos.** In: XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Anais. Natal, RN: 2002. CD Rom.

PALMES, E.D.; LINDENBOOM, R.H. *Ohm's Law, Fick's Law, and diffusion samplers for gases.* Analytical Chemistry: vol. 51, n° 14, p. 2400~2401, 1979.

PANKOW, J.F. *Gas phase retention volume behavior of organic compounds on Carbotrap graphitized carbon.* Journal of Chromatography: n° 547, pp. 488-493, 1991.

PASQUALETTO, A. **Níveis de poluição atmosférica em Goiás.** In: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar da AIDIS. Canoas, RS: 2003. CD Rom.

PATIL, S.F.; LONKAR, S.T. *Thermal desorption-gas chromatography for the determination of benzene, aniline, nitrobenzene e chorobenzene in workplace air.* Journal of Chromatography: n° 600, p.344~351, 1992.

PENG, C.Y.; BATTERMAN, S. *Performance evaluation of a sorbent tube sampling method using short path thermal desorption for volatile organic compounds.* Journal of Environmental Monitoring: n°2, p.313~324, 2000.

PerkinElmer. Gas Chromatography Application Note – Determination of VOCs in water using static headspace CG/MS with simultaneous full scan and selective ion recording. PerkinElmer LLC: EUA, 1999.

PerkinElmer. Thermal Desorption Applications n° 09. England: PerkinElmer Co., 1991.

PerkinElmer. Thermal Desorption Applications n° 10. England PerkinElmer Co., 1991.

PerkinElmer. Thermal Desorption Data Sheet n° 02. England: PerkinElmer Co., 1990.

PerkinElmer. Thermal Desorption Data Sheet n° 11. England: PerkinElmer Co., 1991.

PerkinElmer. Thermal Desorption Data Sheet n° 17. England: PerkinElmer Co., 1990.

PerkinElmer. TurboMatrix Thermal Desorbers – Instrument Manual. Norwalk, CT: PerkinElmer Co., 2000.

PICELI, P.C.; MUNIZ, A.; SCHIRMER, W.N. **Método de calibração de um sistema ATD/CG/EM através da injeção direta.** In: 4ª Semana de Ensino, Pesquisa e Extensão da UFSC. 2004. Anais.

PIMENTEL, M. F.; BARROS, B. **Calibração: uma revisão para químicos analíticos.** Revisão. Revista Química Nova n° 19(3), 1996.

QUEIROZ, N.; DE MELO LISBOA, H.; EVANGELHO, M.; GUTIERRES, R. **Considerações técnicas para a coleta de compostos orgânicos voláteis em cartuchos adsorventes.** Procedimento interno do Laboratório de Controle da Qualidade do Ar. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina. Set, 2002.

REIS, J.G. **Qualidade do ar e saúde.** In: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar da AIDIS. Palestra. Canoas, RS. 2003. CD Rom.

RIGHETTO, A.M. **Hidrologia e recursos hídricos.** EESC/USP, São Carlos, SP. 1998.

SALES, J.A.; CAVALCANTI, P.M.P.S. **Qualidade do ar e licenciamento de termelétricas.** In: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar da AIDIS. Canoas, RS: 2003. CD Rom.

SCHÄEFER, A. **Fundamentos de ecologia e biogeografia das águas continentais.** Porto Alegre: Ed. da Universidade, UFRGS. 1985.

SCHIRMER, W.N.; DE MELO LISBOA, H.; QUEIROZ, N.; PICELI, P.C. **Compostos Orgânicos Voláteis: Análise Quantitativa por Diluição Estática.** In: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar da AIDIS. Canoas, RS: 2003. CD Rom.

SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D.M. *Environmental Organic Chemistry.* New York: Jhn Wiley And Sons Inc., 681 p., 1993.

SigmaAldrich. Disponível em <www.sigamaaldrich.com>. Acesso em 16 de Abril de 2004. Online.

SOARES, L.M.V. **Como obter resultados confiáveis em cromatografia.** Revista Instituto Adolfo Lutz: 60(1) p.79~84, 2001.

SOUSA, K. R. P. **Estudo sobre compostos orgânicos voláteis presentes no ar do município de Paulínia.** Dissertação de Mestrado. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, p. 47-55, 2002.

SUNESSON, A.L. NILSSON, C.A.; ANDERSSON, B. *Evaluation of adsorbents for sampling and quantitative analysis of microbial volatiles using thermal desorption-gas chromatography.* Journal of Chromatography A: n° 699, pp.203-214, 1995.

SUNESSON, A.L.; SUNDGREN, M.; LEVIN, J.O.; ERIKSSON, K.; CARLSON, R. *Evaluation of two adsorbents for diffusive sampling and thermal desorption-gas chromatographic analysis of monoterpenes in air*. Journal of Environmental Monitoring: vol.1, p. 44~50, 1998.

TAVARES Jr., M.; PINTO, J.P.; SOLCI, M.C. **A emissão de hidrocarbonetos policíclicos (HPAs) por veículos a diesel**. In: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar da AIDIS. Canoas, RS: 2003. CD Rom.

TOLNAI, B.; HLAVAY, J.; MÖLLER,D.; PRÜMKE,H.J.; BECKER,H.; DOSTLER,M. *combination of canister and solid adsorbent sampling techniques for determination of volatile organic hydrocarbons*. Microchemical Journal: n° 67, p. 163~169, 2000.

TUDURI, L.; DESAUZIERS, V.; FANLO, J.L. *Dynamic versus static sampling for the quantitative analysis of volatile organic compounds in air with polydimethylsiloxane-Carboxen solid-phase microextraction fibers*. Journal of Chromatography A: n° 963, p. 49~56, 2002.

VDI. **2449: Determination of Performance Characteristics for Measurement of Gaseous Pollutants (Immission)**. Part 1. 1995.

WANIA, F.; SHEN, L.; LEI, Y.D.; TEIXEIRA, C.; MUIR, D.C.G. *Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere*. Environmental Science Technology: n° 37, p.1352~1359, 2003.

WEBER, W.J.; DiGIANO, F.A. *Processes dynamics in environmental systems*. Wiley Interscience: 1996.

WOOLFENDEM, E. *Summary of reported data and practical guidelines thermal desorption technical support - Note 10: Use of diffusive samplers with thermal desorption – capillary CG analysis for monitoring volatile organic compounds (VOCs) in ambient air*. Markes International Ltd: 2000.

WOLKOFF, P. *How to measure and evaluate volatile organic compound emissions form building products. A perspective*. The Science of the Total Environmental: n°227, p. 197-213, 1999.

WOLKOFF, P. *Trends in Europe to reduce the indoor air pollution of VOCs*. Indoor Air: n° 13, p. 5~11, 2003.

WU, C.H.; LIN, M.N.; FENG, C.T.; YANG, K.L.; LO, Y.S.; LO, J.G. *Measurement of toxic volatile compounds in indoor air of semiconductor foundries using multisorbent adsorption/thermal desorption coupled with gas chromatography-mass spectrometry*. Journal of Chromatography A: n° 996, p. 225~231, 2003.

YAMAMOTO, N.; MATSUBASA, T.; KUMAGAI, N.; MORI, S. SUZUKI, K. *A diffusive badge sampler for volatile organic compounds in ambient air and determination using a thermal desorption-CG-MS system*. Analytical Chemistry: n° 74, p. 484-487, 2002.

YAMASHITA, T.; HARAGUCHI, K. KIDO, A.; MATUSHITA, H. *Determination of chlordane in air by gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring*. Journal of Chromatography A: n° 657, p.405~411, 1993.

ZABIEGALA, B.; GÓRECKI, T.; PRZYK, E.; NAMIESNIK, J. *Permeation passive sampling as a tool for the evaluation of indoor air quality*. Atmospheric Environment: vol. 36, Issue 17, p. 2907-2916, 2002.

ANEXO

Respostas (áreas) obtidas na Injeção Direta, Diluição Estática (2º e 3º ensaio)
e amostras do LabCET

Resposta (área) dos BTEX nos cromatogramas de Injeção Direta

Benz x	Benz y	Tol x	Tol y	Etil x	Etil y	Xil x	Xil y
0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0
0,87	44	0,68	72	0,79	108	0,77	91
0,87	40	0,68	70	0,79	95	0,77	92
2,62	50	2,03	102	2,37	150	2,32	108
2,62	52	2,03	105	2,37	155	2,32	115
4,37	70	3,39	122	3,95	208	3,86	193
4,37	75	3,39	124	3,95	211	3,86	211
8,75	190	6,78	308	7,9	410	7,73	364
8,75	254	6,78	311	7,9	403	7,73	373
26,24	273	20,34	361	23,71	464	23,18	387
26,24	270	20,34	386	23,71	438	23,18	426
43,73	669	33,91	1293	39,52	1715	38,63	1191
43,73	564	33,91	1063	39,52	1463	38,63	1072
87,47	995	67,81	1709	79,04	2225	77,26	1868
87,47	1053	67,81	1597	79,04	2046	77,26	1656
262,4	4589	203,43	7217	237,12	8259	231,77	8285
262,4	3723	203,43	5930	237,12	7075	231,77	6373
437,33	5923	339,05	9232	395,2	10546	386,28	10945
437,33	5232	339,05	8280	395,2	10144	386,28	9968

Resposta (área) dos BTEX nos cromatogramas de Diluição Estática (3º ensaio)

Benz x	Benz y	Tol x	Tol y	Etil x	Etil y	Xil x	Xil y
0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0
0,34	24	0,29	40	0,25	28	0,25	219
0,34	19	0,29	31	0,25	15	0,25	135
3,01	199	2,52	252	2,181	114	2,15	973
3,01	209	2,52	248	2,181	108	2,15	933
30,24	1346	25,34	3622	21,88	4357	21,63	15651
30,24	1914	25,34	4628	21,88	5063	21,63	17732
90,41	20272	75,78	41862	65,43	87357	64,68	209288
90,41	38468	75,78	66018	65,43	109964	64,68	256193
180,83	146912	151,56	165136	130,87	205225	129,37	630466
180,83	213455	151,56	239364	130,87	241592	129,37	736100
271,25	307793	227,34	361366	268,17	304309	194,06	1137791
271,15	327933	227,34	375213	268,17	297784	194,06	1152957

Resposta (área) dos BTEX nos cromatogramas de Diluição Estática (2º ensaio)

	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
DE 10 uL A	80	71	42	65
DE 10 uL B	47	48	26	56
DE 25 uL A	89	122	55	116
DE 25 uL B	58	82	30	102
DE 50 uL A	32	46	12	48
DE 50 uL B	29	44	14	55
DE 75 uL A	33	42	18	78
DE 75 uL B	22	34	13	48
DE 100 uL A	24	40	28	219
DE 100 uL B	19	31	15	135

Resposta (área) dos BTEX nos cromatogramas das amostras do LabCET

peak-to-peak amplitude = 500 Smooth enable = 3/1	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos	m e p xilenos	orto xileno
tempo de retenção (min)	2,67	4,42	6,35	-	6,45	6,75
LabCET Branco de Campo A	-	-	-	-	-	-
LabCET Branco de Campo B	-	-	-	-	-	-
LabCET Amostra Corredor	68	154	496	573	436	137
LabCET Hall Entrada	0	117	734	765	593	172
LabCET Oficina	0	163	393	430	331	99
LabCET Sala dos Tecnicos	0	167	762	728	557	171
LabCET Sala de CoGeracao A	186	389	273	627	468	159
LabCET Sala de CoGeracao B	123	313	335	655	480	175
LabCET Sala de CoGeracao C	34	169	173	401	288	113
LabCET Sala de CoGeracao D	333	943	527	1256	943	313
LabCET Sala Do Dinamometro A	46	177	350	425	321	104
LabCET Sala Do Dinamometro B	39	160	308	355	275	80
LAbCET Branco de Lab A	34	-	-	-	-	-
LAbCET Branco de Lab B	-	-	-	-	-	-
Amostra LIMA REMAS	25	97	21	-	-	-
Amostra LCQAr	-	29	-	-	-	-