



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Thiago Medeiros Bonetti

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA A
AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÕES ATMOSFÉRICAS POR BTEX
EM POSTOS DE ABASTECIMENTO DE COMBUSTÍVEIS**

Florianópolis
2011

Thiago Medeiros Bonetti

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA A
AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÕES ATMOSFÉRICAS POR BTEX
EM POSTOS DE ABASTECIMENTO DE COMBUSTÍVEIS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Co-orientadora: Prof^ª. Dra. Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza

Florianópolis
2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

B712d Bonetti, Thiago Medeiros
Desenvolvimento de metodologia analítica para a avaliação
de contaminações atmosféricas por BTEX em postos de
abastecimento de combustíveis [dissertação] / Thiago Medeiros
Bonetti ; orientador, Antonio Augusto Ulson de Souza. -
Florianópolis, SC, 2011.
153 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia química. 2. Atmosfera - Análise. 3.
Cromatografia de gás. I. Souza, Antônio Augusto Ulson de. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU 66.0

Thiago Medeiros Bonetti

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA A
AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÕES ATMOSFÉRICAS POR BTEX
EM POSTOS DE ABASTECIMENTO DE COMBUSTÍVEIS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 2 de maio de 2011.

Prof. Antônio Augusto Ulson de
Souza, Dr.
Orientador

Prof^ª. Selene Maria Arruda Guelli
Ulson de Souza, Dra.
Co-orientadora

Prof. Leonel Teixeira Pinto, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Everton Skoronski, Dr.

Prof^ª. Cláudia Sayer, Dra.

Prof. Erasmo Mancusi, Dr.

Aos meus pais, que me ensinaram o significado da vida e a importância de nossas atitudes.

Ao meu amor Francisca, que é parte da minha motivação na busca por um futuro melhor.

E a Deus pela força que Ele nos dá para continuarmos em frente mesmo sem saber o que está por vir.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza, pelos conselhos, aulas e discussões imprescindíveis ao desenvolvimento do trabalho e pela amizade.

À professora Dra. Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza, pelo aprendizado motivador que me foi proporcionado em suas aulas e pela forma amigável e atenciosa de atender aos meus questionamentos.

Ao professor Adelamar Ferreira Novais, pela grande amizade e por ser um exemplo ímpar de uma pessoa prática, realista e humanista que sempre me inspirou.

Aos profissionais Antônio de Sá e Regina Pinheiro Castel do Centro de Referência Estadual em Saúde do Trabalhador de Santa Catarina – CEREST, pela amizade e pelo incentivo ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do LABSIN/LABMASSA, que sempre estiveram à disposição para discussões importantes ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da UFSC, por possibilitar um grande enriquecimento intelectual permitindo o desenvolvimento deste trabalho. Aos docentes do programa, pela dedicação ao ensino de qualidade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela concessão de bolsa de estudos durante grande parte do período de estudos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela concessão de bolsa de estudos durante a etapa final do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Centro Tecnológico da Universidade do Sul de Santa Catarina – UNISUL e ao Departamento de Química da UFSC, pela disponibilização instrumentos laboratoriais.

Especialmente aos meus pais, que são minha referência e que me dão sempre a certeza dos caminhos que devo trilhar, ensinando-me através do amor e dedicação. Saibam que meu amor por vocês é incondicional.

À minha irmã e amigos, pelo carinho, apoio e amizade.

Ao meu amor Francisca Venancio Lemos, por estar sempre ao meu lado mesmo nos momentos de maior dificuldade e por seguir junto comigo na construção de um futuro melhor.

A todos meu muito obrigado.

Antes de entrar numa batalha, é preciso acreditar
no motivo da luta.

(Sun Tzu no livro “A Arte da Guerra”)

RESUMO

O abastecimento de gasolina em postos de combustíveis cria condições momentâneas de elevada concentração atmosférica de vapores nocivos à saúde. Entre os contaminantes químicos presentes na gasolina estão o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os isômeros do xileno (BTEX), que apresentam elevada toxicidade. Suas concentrações devem ser monitoradas em ambientes laborais onde esses compostos estejam presentes, visando preservar as condições de saúde do trabalhador. No presente trabalho, foi desenvolvida uma metodologia analítica para determinação de concentrações de pico dos BTEX, por meio do uso de ampolas de vidro para coleta de amostras instantâneas, utilizando um CG/DIC. Essa técnica consiste em coletar as amostras gasosas da atmosfera laboral em ampolas de vidro, extraíndo os compostos voláteis da matriz gasosa por meio de uma fibra de microextração de PDMS/100 μm . O método proposto forneceu um procedimento simples e rápido de análise com limites de detecção de 72 ng/L (benzeno), 27 ng/L (tolueno), 28 ng/L (etilbenzeno), 52 ng/L (*m,p*-xileno) e 21 ng/L (*o*-xileno). As curvas de calibração apresentaram desvios padrão ($n=3$) entre 0,6 e 8,3 % e $R^2 > 0,9936$. Os coeficientes de partição dos BTEX na microfibras foram determinados experimentalmente a temperatura de 40°C e extrapolados até 13,6°C. A recuperação mínima obtida foi de 79 % sobre a média e a diferença percentual das análises em duplicata foi menor que 8 %. Análises de amostras coletadas em postos de combustíveis apresentaram resultados dentro da escala de concentração adotada nas curvas de calibração.

Palavras-chave: Análise de amostras atmosféricas; BTEX; Cromatografia gasosa; SPME; Postos de combustíveis.

ABSTRACT

The car refueling at gas stations creates instantaneous conditions of high atmospheric concentration of vapors that are harmful to health. Among the chemical contaminants present in gasoline are benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers (BTEX), which are highly toxic. Their concentrations should be monitored in working environments where these compounds are present in order to preserve the health of the worker. In this work, it was developed an analytical methodology for analysis of peak concentrations of BTEX, by means of the use of glass ampoules for collecting instantaneous samples, using a GC/FID. The technique consists of collecting the gas samples from the working atmosphere in glass ampoules, extracting volatile compounds from the matrix gas by means of a PDMS/100 μm microextraction fiber. The proposed methodology provided a simple and rapid procedure of analysis with detection limits of 72 ng/L (benzene), 27 ng/L (toluene), 28 ng/L (ethylbenzene), 52 ng/L (*m,p*-xylene) and 21 ng/L (*o*-xylene). The calibration curves showed relative standard deviations ($n=3$) between 0.6 and 8.3 % and $R^2 > 0.9936$. The partition coefficients of BTEX in microfiber were determined experimentally at 40°C and extrapolated to 13.6°C. The minimum recovery obtained was 80 % on average and deviation difference in duplicate sample analysis was less than 8 %. Analyses of samples collected at gas stations had results within the concentration range adopted in the calibration curves.

Keywords: Analysis of atmospheric samples; BTEX; Gas chromatography; SPME; Gas stations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de montagem de um dispositivo de coleta de gases.	51
Figura 2 – Esquema de montagem dos tubos de adsorção da SKC Inc.....	53
Figura 3 – Dispositivos de coleta por absorção. (a), (b), (c) e (d) absorvedores de vidro poroso, (e) <i>Greenburg-Smith impinger</i> , (f) <i>midget impinger</i> e (g) absorvedor adaptado.	56
Figura 4 – Dispositivos de coleta por aprisionamento. (a) saco Tedlar [®] , (b) ampola de vidro, (c) recipiente de vácuo.	58
Figura 5 – Aparato de coleta utilizando sacos de amostragem.	59
Figura 6 – Esquema construtivo de uma fibra SPME de 100 μ m de espessura. 62	
Figura 7– Esquema construtivo do suporte para fibras de SPME.	62
Figura 8 – Procedimento de uso de uma fibra de SPME.	63
Figura 9 – Representação da extração absorptiva e adsorptiva em fibras de SPME.	64
Figura 10 - Faixas de pesos moleculares para aplicação das fibras de SPME. .	65
Figura 11 – Cromatograma de benzeno, tolueno, etilbenzeno, <i>o,m, p</i> -xileno e 2,4-diclorofenol em água extraído (a) com uma fibra de PDMS e (b) com uma fibra de PA.	66
Figura 12 – Perfil teórico de extração de uma fibra de SPME exposta diretamente sobre uma matriz onde a difusão dentro do recobrimento determina a taxa de extração.....	74
Figura 13 – Dimensões de uma fibra de SPME.	76
Figura 14 – Demonstrativo da relação entre as pressões de vapor dos compostos em estudo e a pressão de vapor do benzeno. Valores obtidos para temperatura de 25°C utilizando a equação de Antoine (barras cinza) e o método de Riedel para cálculo de pressões de vapor (barras pretas).	79
Figura 15 – Representação de uma carta de controle genérica em função do tempo.	80
Figura 16 – Diluição de amostras gasosas em ampolas de vidro. (a) expansão volumétrica isotérmica, (c) adição com ou sem compressão isovolumétrica....	82
Figura 17 – Ilustração da interrelação entre exatidão e precisão.....	86
Figura 18 – Cromatograma ilustrando a altura e largura dos picos e o ruído da linha-base.....	87
Figura 19 – Representação do desvio da linearidade em uma curva de calibração do um instrumento analítico.	89

Figura 20 – Micro-seringas utilizadas nos ensaios laboratorias. (a) 25mL <i>gas-tight</i> com válvula , (b)250µL <i>gas-tight</i> com válvula, (c) 500µL <i>gas-tight</i> , (d) 50µL <i>gas-tight</i> , (e) 10µL para líquido.	95
Figura 21 – Fibra de SPME e suporte manual.	96
Figura 22 – Estufa e incubadora utilizadas nos ensaios para desenvolvimento da metodologia analítica. (a) estufa de secagem e esterilização, (b) incubadora calibrada.	97
Figura 23 – Teste de submersão para verificação da estanqueidade das ampolas.	99
Figura 24 – Adaptação do auto-injetor para adição de padrões nas ampolas de coleta de gases.	101
Figura 25 – Carta de controle da relação de área entre benzeno e decalina (padrão interno) por tempo de armazenamento da solução padrão.....	108
Figura 26 – Carta de controle da relação de área entre tolueno e decalina (padrão interno) por tempo de armazenamento da solução padrão.....	108
Figura 27 – Carta de controle da relação de área entre etilbenzeno e decalina (padrão interno) por tempo de armazenamento da solução padrão.....	109
Figura 28 – Carta de controle da relação de área entre <i>m</i> , <i>p</i> -xilenos e decalina (padrão interno) por tempo de armazenamento da solução padrão.....	109
Figura 29 – Carta de controle da relação de área entre <i>o</i> -xileno e decalina (padrão interno) por tempo de armazenamento da solução padrão.....	110
Figura 30 – Ilustração dos tipos de torneiras de teflon disponíveis para o uso em ampolas de vidro para coleta de gases. (a) torneiras e (b) válvulas <i>stop flow</i> ..	111
Figura 31 – Estabilidade de amostras de BTEX preparadas em ampola de vidro à temperatura de 15°C e armazenadas a 40°C sob condições de compressão isovolumétrica em função do aumento de temperatura.	111
Figura 32 – Estabilidade de amostras de BTEX preparadas em ampola de vidro armazenadas a 20°C sob pressão atmosférica durante um período de 33 dias.	112
Figura 33 – Redução da massa contida numa ampola de 270 mL em função do número de extrações subsequentes utilizando uma fibra de micro-extração de PDMS 100µm.....	113
Figura 34 – Cinética de absorção do benzeno em uma fibra de micro-extração de PDMS 100µm, em ampola de vidro de 270mL, sem agitação.....	114
Figura 35 – Cinética de absorção do tolueno em uma fibra de micro-extração de PDMS 100µm, em ampola de vidro de 270mL, sem agitação.....	115
Figura 36 – Cinética de absorção do etilbenzeno em uma fibra de micro-extração de PDMS 100µm, em ampola de vidro de 270mL, sem agitação.....	115

Figura 37 – Cinética de absorção do m, p-xilenos em uma fibra de micro-extração de PDMS 100µm, em ampola de vidro de 270mL, sem agitação.....	116
Figura 38 – Cinética de absorção do o-xileno em uma fibra de micro-extração de PDMS 100µm em ampola de vidro de aproximadamente 270mL, sem agitação.....	116
Figura 39 – Erro relativo dos coeficientes angulares dos gráficos log (K) versus 1/T determinados a partir de três modelos empíricos para cálculo do calor de vaporização em relação aos dados apresentados por Martos e Pawliszyn (1997).	120
Figura 40 – Gráficos da relação entre temperatura e os coeficientes de partição dos BTEX para entalpias de vaporização calculadas a partir da equação de Vetere.	121
Figura 41 – Curva de calibração em GC/DIC para benzeno gasoso extraído por micro-extração em fase sólida utilizando uma fibra PDMS 100µm.	122
Figura 42 – Curva de calibração em GC/DIC para tolueno gasoso extraído por micro-extração em fase sólida utilizando uma fibra PDMS 100µm.	123
Figura 43 – Curva de calibração em GC/DIC para etilbenzeno gasoso extraído por micro-extração em fase sólida utilizando uma fibra PDMS 100µm.	123
Figura 44 – Curva de calibração em GC/DIC para m, p-xilenos gasoso extraído por micro-extração em fase sólida utilizando uma fibra PDMS 100µm.	124
Figura 45 – Curva de calibração em GC/DIC para o-xileno gasoso extraído por micro-extração em fase sólida utilizando uma fibra PDMS 100µm.	124
Figura 46 – Curva de calibração em GC/DIC para isooctano gasoso (surrogate) extraído por micro-extração em fase sólida utilizando uma fibra PDMS 100µm.	125
Figura 47 – Cromatogramas sobrepostos das curvas de calibração.	126
Figura 48 – Carta de controle do erro relativo de dez análises em replicata em amostras padrão de isooctano nas CPTP, para determinação do histórico de controle de qualidade.....	128
Figura 49 – Carta de controle do erro relativo de dez análises em replicata de benzeno em amostras padrão. x – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, o – ensaios para determinação do LIQ.	128
Figura 50 – Carta de controle do erro relativo de dez análises em replicata de tolueno em amostras padrão. x – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, o – ensaios para determinação do LIQ.	129
Figura 51 – Carta de controle do erro relativo de dez análises em replicata de etilbenzeno em amostras padrão. x – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, o – ensaios para determinação do LIQ.	129

Figura 52 – Carta de controle do erro relativo de dez análises em replicata de <i>m</i> , <i>p</i> -xilenos em amostras padrão. X – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, O – ensaios para determinação do LIQ.	130
Figura 53 – Carta de controle do erro relativo de dez análises em replicata de <i>o</i> -xilenos em amostras padrão. X – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, O – ensaios para determinação do LIQ.	130
Figura 54 – Carta de controle da diferença percentual de dez análises em replicata de em amostras padrão de isooctano nas CPTP para determinação do histórico de controle de qualidade.	132
Figura 55 – Carta de controle da diferença percentual de dez análises em replicata de benzeno em amostras padrão. X – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, O – ensaios para determinação do LIQ. ...	132
Figura 56 – Carta de controle da diferença percentual de dez análises em replicata de tolueno em amostras padrão. X – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, O – ensaios para determinação do LIQ. ...	133
Figura 57 – Carta de controle da diferença percentual de dez análises em replicata de etilbenzeno em amostras padrão. X – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, O – ensaios para determinação do LIQ. ...	133
Figura 58 – Carta de controle da diferença percentual de dez análises em replicata de <i>m</i> , <i>p</i> -xilenos em amostras padrão. X – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, O – ensaios para determinação do LIQ. ...	134
Figura 59 – Carta de controle da diferença percentual de dez análises em replicata de <i>o</i> -xilenos em amostras padrão. X – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, O – ensaios para determinação do LIQ. ...	134
Figura 60 – Sistema de coleta montado para coletas em campo.	138
Figura 61 – Cromatograma da análise em branco.	141
Figura 62 – Cromatograma demonstrativo da análise de vapores gasolina, por SPME, em coluna cromatográfica de 30 metros.	142

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Valores limites de concentração de benzeno no ar por diversas entidades.	43
Quadro 2- Resumo das principais metodologias analíticas reconhecidas para análise.	47
Quadro 3 – Classificação das escalas de magnitude dos métodos analíticos. ...	50
Quadro 4 – Condições operacionais do cromatógrafo gasoso configuradas para injeção líquida.	93
Quadro 5 – Condições operacionais do cromatógrafo gasoso configuradas para injeção via SPME ou seringas <i>gas-tight</i>	94
Quadro 6 – Condições operacionais do cromatógrafo gasoso utilizadas para separação dos BTEX na gasolina.	94
Quadro 7 – Condições operacionais do cromatógrafo gasoso utilizadas para determinação dos coeficientes de partição.	94
Quadro 8 – Passo a passo do procedimento adotado para preparo das soluções de calibração.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Tabela de limites de tolerância para tolueno, etilbenzeno e xilenos.	44
Tabela 2- Recuperação de benzeno armazenado em ampola por vários períodos de tempo	57
Tabela 3- Recuperação de vários compostos armazenados em saco de amostragem Kynar [®] por um período de dois dias.....	59
Tabela 4 – Tipos de fibras de SPME disponíveis comercialmente.	65
Tabela 5- Estatísticas do ajuste de dados experimentais para equação (16).	71
Tabela 6- Dados para cálculo do calor de vaporização.	72
Tabela 7- Bitolas padrão de tubos de aço utilizados na confecção de agulhas .	77
Tabela 8 – Tempos de equilíbrio para extração estática de BTEX utilizando uma fibra PDMS de 100µm, em uma ampola de vidro de 270ml.....	117
Tabela 9 – Comparação entre os coeficientes de partição experimentais obtidos para temperatura de 40°C em ampolas e os valores extrapolados para a mesma temperatura pelos ajustes lineares propostos por Martos e Pawliszyn (1997).	118
Tabela 10 – Comparação entre parâmetros a e b da equação (16) determinados a partir do modelo de Riedel e dos coeficientes de partição experimentais a 40°C e os valores apresentados por Martos e Pawliszyn (1997).....	119
Tabela 11 – Comparação entre parâmetros a e b da equação (16) determinados a partir do modelo de Vetere e dos coeficientes de partição experimentais a 40°C e os valores apresentados por Martos e Pawliszyn (1997).....	119
Tabela 12 – Comparação entre parâmetros a e b da equação (16) determinados a partir do modelo de Liu e dos coeficientes de partição experimentais a 40°C e os valores apresentados por Martos e Pawliszyn (1997).....	119
Tabela 13 – Coeficientes de partição estimados a partir da equação (16) com parâmetros definidos através modelo de Vetere com referência nos coeficientes de partição determinados experimentalmente a 40°C.	121
Tabela 14- Limites de controle do erro relativo.....	131
Tabela 15- Limites de controle da diferença percentual.	135
Tabela 16- Coeficientes angulares e de correlação dos ajustes lineares dos gráficos da Área do pico <i>versus</i> $R_{s/n}$	136
Tabela 17- Limites de detecção e quantificação do método analítico.....	136
Tabela 18 - Dados para cálculo das concentrações corrigidas das amostras coletadas em campo.....	138
Tabela 19 – Resultados da análise da amostra de controle laboratorial	140

Tabela 20 - Resultados da análise de amostras atmosféricas coletadas na altura de respiração do trabalhador durante o abastecimento de carros com gasolina tipo C 140

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CAR	Carboxen
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CPTP	Condições Padrão de Temperatura e Pressão
DFI	Detector de Foto-Ionização
DIC	Detector de Ionização por Chama
DVB	Divinilbenzeno
EM	Espectrômetro de Massas
GHE	Grupos Homogêneos de Exposição
IN	Instrução Normativa
LQ	Limite de Quantificação
LV	<i>Limit Value</i>
MPT	Média Ponderada no Tempo
MTE	Ministério do Trabalho e do Emprego
MTPS	Ministério do Trabalho e da Previdência Social
NR	Norma Regulamentadora
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEG	Poliétileno Glicol
PEL	<i>Permissible Exposure Limit</i>
REL	<i>Recommended Exposure Limit</i>
SPME	<i>Solid Phase Microextraction</i>
SSST	Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho
STEL	<i>Short-Term Exposure Limit</i>
TLV	<i>Threshold Limit Values</i>
TWA	<i>Time-Weighted Average</i>

VRT Valor de Referência Tecnológico
EM Espectro de Massas

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH^{vap}	Calor de vaporização do componente puro [J/mol]
γ_{if}	Redefinição do coeficiente de atividade do componente na fase contendo a constante A
γ_{if}'	Coeficiente de atividade do componente na fase
A	Constante de conversão de fração molar em concentração molar [L/mol]
a	Coeficiente linear da equação da reta
a_f	Espessura do recobrimento de uma fibra de SPME [μm]
A_{fi}	Área do pico cromatográfico relativa ao componente absorvido na fibra [V.s]
A_i	Área do pico cromatográfico relativa ao componente injetado [V.s]
A_{gi}	Área do pico cromatográfico relativa ao componente na fase gasosa [V.s]
A_{PI}	Área do pico cromatográfico relativa ao padrão interno injetado [V.s]
b	Coeficiente angular da equação da reta
C	Concentração molar do componente na fase [mol/L]
D_{if}	Difusividade mássica do componente na fibra [cm^2/s]
e_r	Erro relativo contido na leitura de uma variável genérica [%]
F	Fator adimensional para correção do volume de gás para as CPTP []
F'	Fator adimensional para correção das concentrações equivalentes []
K_i^{f-g}	Coeficiente de partição do componente no sistema em equilíbrio
L	Comprimento de um fibra de SPME [cm]
N	Nível de ruído da linha-base de um cromatograma [V]

n	Número de mols do componente [mol] / número de replicatas
P	Pressão do sistema [Pa]
p	Pressão parcial do componente puro [Pa]
P_a	Pressão termodinâmica do modelo empírico de Liu [bar]
P_c	Pressão crítica do componente [bar]
PM_i	Peso molecular do componente [kg/mol]
p^*	Pressão de vapor do componente puro a temperatura T^* [Pa]
R	Constante universal dos gases ideais [J/mol.K]
r_1	Raio interno do recobrimento de uma fibra de SPME [cm]
r_2	Raio externo do recobrimento de uma fibra de SPME [cm]
r^2	Coefficiente quadrático de correlação de um ajuste linear
S	Altura de um pico cromatográfico [V]
RA_i	Relação de áreas do componente e o padrão interno
T	Temperatura do sistema [K]
t	Tempo [s]
T_c	Temperatura crítica [K]
T_e	Temperatura de ebulição [K]
T_{er}	Temperatura de ebulição reduzida [K.K ⁻¹]
T^*	Temperatura de referência de p^*
V	Volume [L]
W_h	Largura de meia altura de um pico cromatográfico [s]
x_{if}	Fração molar do componente na fase
x_j	Variável genérica do conjunto de dados de x
x_v	Valor verdadeiro da variável genérica do conjunto de dados de x
\bar{x}	Média das variáveis genéricas do conjunto de dados de x
y_j	Variável genérica do conjunto de dados de y
\bar{y}	Média das variáveis genéricas do conjunto de dados de y

Letras Gregas

μ	Valor de referência de uma carta de controle
σ	Desvio padrão

Superíndices

0	Relativo à condição inicial ou componente puro
<i>am</i>	Relativo a uma amostra real
<i>cal</i>	Relativo aos ensaios de calibração
<i>eq</i>	Relativo a um dado equivalente
<i>e</i>	Relativo ao estado de equilíbrio de fases
<i>f – g</i>	Relativo ao sistema fibra-gás

Subíndices

1,2,3 ...	Relativo a condições ou posições diferenciadas
<i>f</i>	Relativo à fibra de SPME
<i>g</i>	Relativo à fase gasosa
<i>i</i>	Relativo a um componente químico de interesse
<i>j</i>	Contador

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	33
1.1.	MANUSEIO DE COMBUSTÍVEIS EM POSTOS DE ABASTECIMENTO.....	33
1.1.1.	<i>Exposição ocupacional em postos de abastecimento.....</i>	33
1.1.1.1.	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos	35
1.1.1.2.	Falta de regulamentação para o benzeno	36
1.2.	AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO AR EM AMBIENTES LABORAIS.....	36
1.2.1.	<i>Metodologias analíticas reconhecidas</i>	37
1.2.2.	<i>Análise de compostos orgânicos voláteis por microextração em fase sólida 38</i>	
1.3.	MOTIVAÇÃO.....	38
1.4.	OBJETIVOS	39
2.	REVISÃO TEÓRICA.....	41
2.1.	ANÁLISES AMBIENTAIS.....	41
2.1.1.	<i>Legislação trabalhista brasileira.....</i>	41
2.1.1.1.	Definição dos limites de tolerância e formas de cálculo.....	42
2.1.1.2.	Limites de Tolerância Média Ponderada no Tempo para o benzeno	42
2.1.1.3.	Limites de tolerância para o tolueno, etilbenzeno e xilenos totais	44
2.2.	METODOLOGIAS RECONHECIDAS.....	44
2.3.	FUNDAMENTOS BÁSICOS DA COLETA DE AMOSTRAS ATMOSFÉRICAS	50
2.3.1.	<i>Caracterização básica das amostras</i>	50
2.3.2.	<i>Amostragem.....</i>	51
2.3.2.1.	Dispositivos e técnicas de coleta de gases.....	51
2.3.2.1.1.	Bomba de vácuo.....	51
2.3.2.1.2.	Válvulas e rotômetros	52
2.3.2.1.3.	Dispositivo de coleta	53
2.4.	ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS ATMOSFÉRICAS	60
2.4.1.	<i>Princípios de análise e seleção da técnica analítica.....</i>	60
2.4.2.	<i>Pré-concentração de amostras por microextração em fase sólida... 61</i>	
2.4.2.1.	Recobrimentos de fibras e espessura de filme	63
2.4.2.2.	Aspectos teóricos das fibras de SPME	67
2.4.2.2.1.	Balço de massa, termodinâmica e cinética.....	67
2.4.2.2.2.	A determinação do coeficiente de partição fibra-gás.....	74
2.4.2.2.1.	Cálculo do volume de uma fibra.....	76
2.4.2.3.	Efeitos de matriz	77
2.4.3.	<i>Preparação de soluções padrão</i>	78
2.4.4.	<i>Cálculos de concentração em misturas gasosas.....</i>	80
2.4.1.	<i>Diluição de soluções gasosas em ampolas de vidro</i>	82
2.4.2.	<i>Figuras de mérito do processo de análise química: exatidão e precisão 84</i>	
2.4.3.	<i>Relação sinal-ruído e Limite de quantificação cromatográficos.....</i>	86
2.4.4.	<i>Calibração externa, Linearidade e sensibilidade.....</i>	88

2.4.5. Compostos de recuperação e análise em branco	92
3. MATERIAIS E MÉTODOS	93
3.1. CROMATÓGRAFO GASOSO.....	93
3.2. MICRO-SERINGAS.....	95
3.3. FIBRA DE MICRO-EXTRAÇÃO.....	95
3.4. CONTROLE DE TEMPERATURA.....	96
3.5. PADRÕES ANALÍTICOS	97
3.6. PREPARAÇÃO E CONTROLE DE QUALIDADE DAS SOLUÇÕES PADRÃO..	97
3.7. PROCEDIMENTO GERAL DE PREPARAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DAS AMPOLAS.....	98
3.8. TESTES DE ESTANQUEIDADE DAS AMPOLAS E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS.....	99
3.9. TESTE DE MÚLTIPLAS EXTRAÇÕES.....	100
3.10. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO	100
3.11. CURVAS DE CALIBRAÇÃO	101
3.12. DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO.....	103
3.13. DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE PARTIÇÃO.....	104
3.14. DESEMPENHO DA METODOLOGIA ANALÍTICA E CONTROLE DE QUALIDADE.....	105
3.15. TESTES COM AMOSTRAS REAIS	106
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	107
4.1. RESULTADOS DO CONTROLE DE QUALIDADE DO PADRÃO ANALÍTICO 107	
4.2. RESULTADOS DOS TESTES DE ESTANQUEIDADE DAS AMPOLAS E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS.....	110
4.3. RESULTADOS DOS TESTES DE MULTIPLAS EXTRAÇÕES	113
4.4. RESULTADOS DOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO	114
4.5. RESULTADOS DOS ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE PARTIÇÃO.....	117
4.6. CURVAS DE CALIBRAÇÃO	122
4.7. DESEMPENHO DA METODOLOGIA ANALÍTICA E DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO	127
4.8. RESULTADOS DOS TESTES COM AMOSTRAS REAIS.....	137
5. CONCLUSÃO	143
5.1. SUGESTÕES FUTURAS.....	144
6. REFERÊNCIAS	146

1. INTRODUÇÃO

A fim de familiarizar o leitor com o tema desta dissertação, será apresentada uma introdução sobre os diversos assuntos que referenciam este trabalho em seu contexto.

1.1. MANUSEIO DE COMBUSTÍVEIS EM POSTOS DE ABASTECIMENTO

A atividade de distribuição em postos de combustíveis, no que diz respeito à emissão de compostos voláteis, envolve duas etapas principais: o abastecimento dos tanques de armazenamento de combustíveis (subterrâneos) e o abastecimento de veículos automotivos. A emissão de vapores ocorre por evaporação que é agravada pela agitação do ar, pela temperatura ambiente e pela variação de pressão atmosférica. Além das perdas durante os abastecimentos, existem também as perdas permanentes no armazenamento que ocorrem através dos respiros dos tanques subterrâneos e por pequenos derramamentos eventuais (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1995).

A United States Environmental Protection Agency (1995), estima que cerca de 880 a 1380 mg/L de combustível transferido é perdido em uma única operação de abastecimento do tanque subterrâneo. Dos respiros, são emitidos em média 120 mg/L de gasolina retirada do tanque subterrâneo e, durante o abastecimento de um automóvel, são evaporados aproximadamente 1320 mg/L de gasolina abastecida.

1.1.1. Exposição ocupacional em postos de abastecimento

A gasolina é uma das principais fontes de vapores nocivos à saúde do trabalhador em postos de abastecimento. Sua composição é variável em função da matéria-prima e do processo de produção, todavia é possível considerá-la, de forma geral, como sendo uma mistura de hidrocarbonetos (geralmente de 4 a 12 átomos de carbono). Dentre eles estão compreendidos os compostos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, a mistura de isômeros do xileno e o trimetilbenzeno) que são os especialmente nocivos à saúde, sendo o benzeno

comprovadamente cancerígeno (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2000; SØRENSEN, SKOV, *et al.*, 2003).

Seguramente a exposição ao benzeno em ambientes ocupacionais, muitas vezes, está acompanhada do não cumprimento das normas de segurança do trabalho e da legislação de saúde vigente, da informação deficiente ou inexistente sobre os riscos inerentes ao agente tóxico, de supervisão inadequada, de processos de trabalho e tecnologias ultrapassadas e da ausência ou uso indevido de equipamentos de proteção (COSTA e COSTA, 2002).

Um estudo realizado na Espanha mostrou uma significativa redução dos níveis de benzeno nos anos de 1995, 2000 e 2003. Nestes intervalos, três políticas foram adotadas respectivamente pela comunidade europeia (e.g. *European Directives* 98/70/EC, 94/63/EC e 97/42/EC): a diminuição da quantidade de benzeno na composição da gasolina, a obrigatoriedade do uso de sistemas de recuperação de vapores e a adoção de um valor limite de concentração mais restritivo para exposição ocupacional ao benzeno. Os valores obtidos para concentrações médias no tempo para 8h foram de 736 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (variando entre 272–1603) em 1995, 241 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (variando entre 115–453) em 2000 e 163 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (variando entre 36–564) em 2003 utilizando amostradores passivos 3M-3500 (PERIAGO e PRADO, 2005).

Os autores Cruz-Núñez, M.Hernández-Solís e G.Ruiz-Suárez (2003), utilizando monitores ativos de carvão, também demonstraram redução de níveis de benzeno em postos de abastecimento no México. Estudos realizados em 1996 apresentaram concentrações de benzeno de 310 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (variando entre 130–770) e após a instalação dos equipamentos de proteção o nível diminuiu 99% (3,38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ variando entre 2,0–6,3). As amostragens duraram 2h e os resultados foram extrapolados para 8h de acordo com os padrões federais mexicanos. Os níveis de tolueno e xilenos totais também reduziram de 680 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para 216 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 490 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para 212 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

Os níveis de exposição ocupacional em postos de abastecimento dependem da localização do posto (e.g. em regiões rurais menos carros abastecem e há menor influência do tráfego nas proximidades), das condições meteorológicas (e.g. sazonalidade) e das atividades que o trabalhador realiza. Os autores Karakitsios, *et al.* (2007), apresentaram um estudo realizado na Grécia relacionando as concentrações de

benzeno a estas variáveis. Mostraram que os níveis de exposição para o benzeno é maior em postos de abastecimento urbanos sem sistemas de recuperação de vapores, durante o verão e dependendo do tipo de trabalhador. As concentrações médias de duas semanas, utilizando monitores passivos, variaram entre 51 e 18,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ neste caso. Nas primeiras horas do dia, ocorre um aumento nas vendas de combustíveis. Neste período, foram obtidos valores de pico de aproximadamente 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ na zona de respiração de frentistas.

Egeghy, Tornero-Velez e Rappaport (2000), utilizando monitores passivos de Tenax TA, verificaram uma diferença entre a concentração de benzeno na atmosfera e no ar exalado dos pulmões dos clientes em postos de abastecimento de gasolina *self-service* da Carolina do Norte nos Estados Unidos. Enquanto a concentração no ambiente era em média de 2900 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a concentração encontrada no ar expirado foi em média de 160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, o que demonstra que grande parte do benzeno inalado é absorvido pelo corpo humano.

1.1.1.1. Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

O benzeno, quando adsorvido no corpo humano via respiração, é distribuído para os órgãos, depositando-se no sistema nervoso central e posteriormente nos tecidos lipóides, no fígado, no sangue e na medula óssea (SPIES, STEGEMAN, *et al.*, 1996). Esses componentes habitualmente são lipossolúveis e se fixam nos centros nervosos. Sendo assim, o benzeno tem toxicidade aguda, por apresentar efeitos neurotrópicos não específicos (LARINI, 1997).

A exposição ocupacional ao benzeno pode causar doenças como anemia aplástica, síndrome mielodisplásica e leucemia mielóide aguda. Tem sido relatada uma significativa diminuição do número de glóbulos brancos e plaquetas em trabalhadores expostos a menos de 1,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de benzeno no ar (SØRENSEN, SKOV, *et al.*, 2003; GONZALEZ-FLESCA, NERRIERE, *et al.*, 2007; KIM, LAN, *et al.*, 2007).

O tolueno tem absorção lenta pelo trato gastrointestinal e é facilmente absorvido por vias aéreas. Posteriormente, ele se distribui irregularmente pelo sistema nervoso. Assim como os demais solventes orgânicos, apresenta uma ação predominantemente depressora do sistema nervoso central (LARINI, 1997). Já o xileno é facilmente absorvido pelo sistema respiratório e cerca de 95% absorvido é biotransformado e excretado, entretanto seus isômeros são capazes de induzir o sistema enzimático microsomal de oxidases mistas e, a efeito

disso, apresentam atividade depressora sobre o sistema nervoso central (LARINI, 1997).

1.1.1.2. Falta de regulamentação para o benzeno

A legislação brasileira limitava a tolerância às concentrações de benzeno em ambientes trabalhistas até 1994 através do Quadro I do Anexo 11 da Norma Regulamentadora nº15 (NR15) do Ministério do Trabalho e do Emprego – MTE. O benzeno, entretanto, foi retirado desse quadro por meio do artigo 3º da Portaria SSST n.º 03, de 10/03/94. Já no ano seguinte, nesta mesma norma regulamentadora, foi incluído o Anexo 13-a que trata especificamente da regulamentação e prevenção da exposição ocupacional ao benzeno. Todavia, o item 2 desse anexo desobriga todas as empresas que produzem, transportam, armazenam, utilizam ou manipulam benzeno e suas misturas líquidas contendo 1% (um por cento) do cumprimento destas determinações.

O Acordo benzeno, instituído pela Portaria da SSST nº10, de 08/09/94, também não se aplica às atividades de armazenamento, transporte, distribuição, venda e uso de combustíveis derivados de petróleo. Assim sendo, atualmente os postos de abastecimento encontram-se desamparados em termos de limites de exposição ocupacional ao benzeno.

1.2. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO AR EM AMBIENTES LABORAIS

A estimativa da salubridade dos ambientes ocupacionais é feita por meio da medição das concentrações dos contaminantes ali presentes. Um planejamento de coletas, somado a uma metodologia de análise química adequada, pode trazer informações fundamentais sobre o nível de exposição dos trabalhadores aos vapores de combustíveis em postos de abastecimento. Diversos trabalhos têm avaliado a exposição aos vapores de gasolina na indústria do petróleo, demonstrando condições de insalubridade (GLASS, ADAMS, *et al.*, 2000; PICELI, 2005; COSTA e COSTA, 2002; MICHELS, 2005; CAPLETON e LEVY, 2005; ESTEVE-TURRILLAS, PASTOR e GUARDIA, 2007). Entretanto, para que as informações sejam relevantes e possam ser usadas na avaliação ocupacional é necessário delinear os métodos de coleta, a duração da coleta (i.e.: 8 horas), tempo de medição (i.e.: instantânea, 15 min., 1 hora, etc.), o número mínimo de resultados

necessários e a escolha dos períodos para a realização das medições (BRASIL, 1995).

1.2.1. Metodologias analíticas reconhecidas

Existem metodologias analíticas, já testadas e aprovadas por órgãos de renome mundial, que são geralmente aplicadas na análise de BTEX em ar (BROWN, 2002; COOPER e WATSON, 2010) e que são aceitas no Brasil pelos órgãos acreditadores. Nessas metodologias, são utilizados basicamente dois princípios de coleta: adsorção ativa/passiva e o aprisionamento de alíquotas com o uso de *canisters*. Essas técnicas têm sua aplicabilidade comprovada e são referência para o desenvolvimento de metodologias em diversos países (NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH, 2003; GREAT BRITAIN HEALTH & SAFETY EXECUTIVE, 1995; BROWN, 2002)

Em relação à análise de BTEX no ar é possível destacar alguns órgãos de renome:

- ✓ *Environmental Protection Agency* (USEPA) dos Estados Unidos,
- ✓ *National Institute of Occupational Safety & Health* (NIOSH) dos Estados Unidos,
- ✓ *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) dos Estados Unidos,
- ✓ *American Society for Testing and Materials* (ASTM),
- ✓ *International Organization of Standardization* (ISO),
- ✓ *Health and Safety Executive* (HSE) do Reino Unido.

Os métodos EPA TO-15, EPA TO-17, ASTM 5466 e ISO 16017 são exemplos de métodos publicados por essas organizações técnicas respeitáveis. Esses órgãos propõem métodos que podem ser tomados como a base para o desenvolvimento de novas metodologias, quando estas apresentarem vantagens que sobrepõem problemas próprios dos métodos já existentes. A necessidade desse desenvolvimento também ocorre em situações em que o objetivo do projeto não seja contemplado pelo escopo de métodos aferidos por órgãos de renome. No que tange à avaliação de situações de exposição, é possível fazer o uso complementar das técnicas analíticas (BRAVO, SOSA, *et al.*, 2002; COOPER e WATSON, 2010), permitindo uma leitura mais completa das características atmosféricas em termos da concentração.

1.2.2. *Análise de compostos orgânicos voláteis por microextração em fase sólida*

Muitos trabalhos têm sido publicados demonstrando a aplicabilidade das microfibras na análise cromatográfica de baixas concentrações de compostos orgânicos voláteis na atmosfera (MARTOS e PAWLISZYN, 1997; DAVOLI, GANGAI, *et al.*, 2003; MOCHO, LARROQUE e DESAUZIERS, 2007). O dispositivo de microextração consiste de uma fibra, fixada na ponta de um êmbolo, que corre por dentro de uma agulha. Nessa fibra está fixado o material absorvente (i.e. PDMS, DVB, etc). O uso dos dispositivos de SPME é feito expondo-se a fibra de microextração na matriz gasosa sob condições de temperatura e pressão conhecidas. Os compostos volatilizados são absorvidos no polímero que recobre a microfibra. Esta é retraída novamente e, então, diretamente injetada no cromatógrafo para análise (ver item 2.4.2). Como forma de viabilizar a rotina de análises, é conveniente armazenar as amostras de gás em recipientes herméticos providos de um septo como sacos Tedlar[®] ou ampolas de vidro.

A tecnologia de microextração em fase sólida, atrelada ao uso de sistemas de coleta por ampolas de vidro para aprisionamento de alíquotas gasosas, pode proporcionar boa sensibilidade do método analítico, baixo custo de implementação da metodologia analítica (MOCHO, LARROQUE e DESAUZIERS, 2007; AKDENIZ, KOZIEL, *et al.*, 2009) e estabilidade durante o armazenamento de amostras (EGEGHY, TORNERO-VELEZ e RAPPAPORT, 2000). Esta técnica de coleta viabiliza a amostragem em períodos de tempo muito curtos, possibilitando a avaliação de condições de risco ocupacional de curta duração.

1.3. MOTIVAÇÃO

A dispersão de voláteis em postos de combustíveis não resulta em uma concentração constante no ambiente trabalhista, dependendo de fatores como as características construtivas dos postos de abastecimento, que permitem arejamento do ambiente, evitando o acúmulo de contaminantes na região de trabalho. Entretanto, a evaporação dos compostos, durante as operações de abastecimento, propicia a ocorrência de picos de concentração nos arredores do ponto de carga. Tendo em vista o posicionamento de um frentista durante o manuseio do bico injetor de combustível, a ocorrência de situações onde ocorra um aumento do nível de exposição é iminente.

A coleta de gases por adsorção geralmente não é empregada para avaliação de picos de concentração, mas para estabelecer concentrações médias em longos períodos de tempo (e.g. 8 horas) (COOPER e WATSON, 2010). Esta técnica de amostragem não faz distinção entre concentrações de pico, mas apresenta resultados médios que não descrevem com fidelidade as situações de máxima exposição. Existe, portanto a necessidade de uma abordagem complementar para esse tipo de avaliação. Os métodos que utilizam *canisters* para coletas instantâneas apresentam bons resultados para os compostos de interesse e são tecnicamente viáveis (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999), mas requerem o uso de módulos de *trap* criogênico acoplados ao cromatógrafo (SKOV, LINDSKOG, *et al.*, 2001) os quais demandam elevado investimento. Dado o exposto, desenvolveu-se neste trabalho uma metodologia analítica de baixo custo, com boa sensibilidade e precisão, para avaliação de picos de concentração de BTEX em ambientes laborais, através do uso da tecnologia de microextração em fase sólida.

A disponibilidade de recursos tecnológicos é também motivo para o estudo, tendo em vista que os limites de tolerância, adotados no Brasil para o benzeno, são tidos como valores de referência tecnológicos. Sua definição deve ser feita com base na exequibilidade técnica das tecnologias disponíveis para análise desse composto (MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO, 1994; FREITAS e ARCURI, 1997). Com a disponibilidade comercial das fibras de microextração e tendo em vista os bons resultados já disponíveis na literatura (MOCHO, LARROQUE e DESAUZIERS, 2007; MARTOS e PAWLISZYN, 1997; OUYANG e PAWLISZYN, 2006), torna-se plausível o desenvolvimento de metodologias que adotam esta tecnologia.

1.4. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é propor uma metodologia para análise de BTEX, através de amostragens de curta duração na atmosfera, por cromatografia gasosa. Será utilizada a tecnologia de microextração em fase sólida visando a avaliação de condições de risco ocupacional de curta duração. No desenvolvimento da metodologia procurar-se-á a diminuição do custo, e do tempo de análise, tomando como base as metodologias já existentes e reconhecidas. Será avaliada a magnitude dos erros incorporados aos resultados no método de análise proposto, além de estabelecer as condições de amostragem, condicionamento e processamento das amostras.

O presente trabalho tem principal enfoque no desenvolvimento laboratorial dessa metodologia. As informações contidas no trabalho dão suporte para o desenvolvimento de trabalhos futuros, visando a aplicação das técnicas propostas na caracterização das condições de salubridade em postos de abastecimento.

Como objetivos específicos destacam-se:

- ✓ A caracterização da cinética de absorção de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos na fibra de microextração de polidimetilsiloxano e definição do tempo ótimo de extração dos analitos;
- ✓ A aplicação de um modelo para estimativa dos efeitos da temperatura sobre os coeficientes de partição fibra/gás;
- ✓ A avaliação da estabilidade de amostras coletadas utilizando ampolas de vidro;
- ✓ A validação de uma técnica simplificada de diluição de amostras gasosas utilizando ampolas de vidro e seringas específicas para tomada de alíquotas;
- ✓ A calibração da metodologia utilizando detectores de ionização por chama (DIC) e determinação dos limites de detecção operacionais do instrumento;
- ✓ A análise de amostras reais para demonstração da viabilidade operacional da metodologia.

A partir dos resultados obtidos pretende-se contribuir com o desenvolvimento de novos trabalhos nesta área, além de proporcionar uma metodologia analítica aplicável ao problema de postos de combustíveis.

2. REVISÃO TEÓRICA

Este capítulo tem por objetivo apresentar uma revisão dos conceitos teóricos e práticos relacionados ao desenvolvimento de metodologias analíticas para avaliação de situações de exposição ocupacional. A abordagem feita sobre legislação trabalhista e limites de tolerância neste capítulo, tem o objetivo de levantar aspectos atuais da necessidade do controle de riscos ocupacionais em ambientes de postos de combustíveis, problema este, que engloba o desenvolvimento de metodologias analíticas para quantificação de contaminantes em vapores de gasolina.

2.1. ANÁLISES AMBIENTAIS

2.1.1. Legislação trabalhista brasileira

No Brasil existe uma série de leis, normas técnicas e instruções normativas que garantem e regem as relações individuais e coletivas de trabalho, bem como estabelecem as características mínimas de salubridade dos ambientes ocupacionais. A NR15, por sua vez, no que diz respeito à exposição ao benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais, utiliza os ANEXOS N°11 e 13-A para regulamentar a caracterização de insalubridade dos ambientes ocupacionais. As IN n°1 e n°2 descrevem os preceitos técnicos e específicos das ações de avaliação das concentrações de benzeno em ambientes de trabalho e os preceitos da vigilância preventiva da saúde em relação aos efeitos nocivos induzidos pelo benzeno, respectivamente. Todavia, atualmente a atividade de postos de combustíveis, no âmbito da saúde do trabalhador, funciona somente perante a apresentação do Programa de Prevenção de Riscos Ambientais – PPRA e do Programa de Controle Médico de Saúde Ocupacional – PCMSO à Vigilância Sanitária (SEBRAE, 2010). Os ambientes de postos de combustíveis não estão contemplados na NR15, em se tratando do benzeno. Esse agente químico está excluído do quadro n° 1 do ANEXO n°11 pela Portaria n°3, de 10 de março de 1994 e o item 2.1 do ANEXO n° 13-A exclui as atividades de armazenamento, transporte, distribuição, venda e uso de combustíveis derivados de petróleo. Assim sendo, atualmente a

caracterização de salubridade destes ambientes laborais, inerente ao benzeno, não é realizada sistematicamente.

2.1.1.1. Definição dos limites de tolerância e formas de cálculo

A forma de cálculo das concentrações de exposição e avaliação dos limites de concentração operacionais sob o ponto de vista da qualidade dos ambientes de trabalho, no que diz respeito ao benzeno, segue a redação do Anexo 13-A da Norma Regulamentadora N°15 do MTE. Esta por sua vez remete à Instrução Normativa N°1 do MTE no que tange à avaliação das concentrações de benzeno para verificação da exposição ocupacional e vigilância do ambiente ocupacional.

Os demais compostos de interesse, neste estudo nomeados, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos totais, são avaliados segundo o Anexo 11 da NR15, de acordo com os valores fixados no quadro N° 1 desta norma.

Todos os valores de concentração atmosférica devem ser corrigidos para as condições padrão de temperatura e pressão (CPTP). Para amostragens atmosféricas ambientais, as condições padrão são 25°C e 760 mmHg. Os resultados de concentração são comumente expressos em nL/L (partes por bilhão ppb_v) ou em pL/L (partes por trilhão ppt_v) (ver item 2.4.4)

2.1.1.2. Limites de Tolerância Média Ponderada no Tempo para o benzeno

O benzeno é tratado de forma separada e distinta dos demais componentes abordados neste estudo. De acordo com o texto do Anexo 13-A da NR15, o limite de tolerância para este composto químico deve ser definido em processo de negociação tripartite (governo, representação sindical e empresa), de forma que este não exclui o risco a saúde, mas pressupõe a menor concentração possível de acordo com a exequibilidade técnica (MINISTÉRIO DO TRABALHO & EMPREGO, 1978).

No Brasil, o acordo benzeno define que o limite de tolerância seja dado por um Valor de Referência Tecnológico Média Ponderada no Tempo (VRT-MPT).

VRT-MPT corresponde à concentração média de benzeno no ar ponderada pelo tempo, para uma

jornada de trabalho de 8 (oito) horas, obtida na zona de respiração dos trabalhadores, individualmente ou de Grupos Homogêneos de Exposição – GHE (MINISTÉRIO DO TRABALHO & EMPREGO, 1978).

Considera-se o benzeno como um produto cancerígeno, para o qual não existe limite seguro de exposição. Algumas entidades internacionais, como a NIOSH, a OSHA, a *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGHI), o *European Parliament and The Council of The European Union*, adotam limites de concentração no ar. No Brasil, o Ministério do Trabalho e Emprego (MTE), por intermédio do Acordo Benzeno, estabelece os Valores de Referência Tecnológicos (VRT-MPT). O Quadro 1 apresenta os limites por entidade.

Entidade	Limite	Conc. (ppm _v)	Definição	Referência
OSHA	PEL	1,0	TWA	(OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH STANDARDS, 2010)
		5,0	STEL	
ACGHI	TLV	0,5 ¹	TWA	(COSTA, 2001)
NIOSH	REL	0,1	TWA	(NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH, 1988)
		1,0	STEL	
ED 2004/37/EC	LV	1,0	TWA	(EUROPEAN PARLIAMENT, 2004)
MTE	VRT	1,0	MPT	(MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO, 1994)
		2,5 ²		

Quadro 1 – Valores limites de concentração de benzeno no ar por diversas entidades.

Fonte: Atualizado de (COSTA e COSTA, 2002)

¹ Valor não atualizado

² Empresas Siderúrgicas

Seguindo a resolução do Acordo Benzeno, o valor de 1ppm_v (3,19 ng/L) de benzeno deve ser adotado como o VRT-MTP nas avaliações dos ambientes ocupacionais. Além do VRT-MTP, a IN N°1 faz uso de um valor definido como Limite de Concentração (LC) equivalente a 1ppm para todas as empresas abrangidas pelo Anexo 13-A da NR N°15. Após o tratamento estatístico recomendado na IN N°1 os valores MPT obtidos experimentalmente resultam em um limite superior de confiança num intervalo de 95%. Esse valor é utilizado, juntamente com o LC, na determinação de um índice de julgamento que baliza a necessidade de medidas de controle.

2.1.1.3. Limites de tolerância para o tolueno, etilbenzeno e xilenos totais

As concentrações atmosféricas de tolueno, etilbenzeno e dos xilenos totais devem ser consideradas de risco grave e iminente quando ultrapassarem os valores apresentados na Tabela 1 em 25 %.

Tabela 1- Tabela de limites de tolerância para tolueno, etilbenzeno e xilenos.

Agentes Químicos	Concentração Até 48h/semana (ppm_v)	Grau de insalubridade a ser considerado no caso de sua caracterização
Tolueno	290	médio
Etilbenzeno	340	médio
Xilenos	340	médio

Fonte: (MINISTÉRIO DO TRABALHO & EMPREGO, 1978).

Excedidos os valores da Tabela 1 em menos que 25 % (individualmente ou em conjunto), estará caracterizada uma situação de insalubridade do ambiente ocupacional, em grau médio, para os três componentes em questão (MINISTÉRIO DO TRABALHO & EMPREGO, 1978). Os limites de tolerância apresentados são válidos para jornadas de trabalho de até 48 horas semanais.

2.2. METODOLOGIAS RECONHECIDAS

No Brasil, o Decreto nº 6.275, de 28 de novembro de 2007, define a Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro (Cgcre) como setor responsável pela acreditação de organismos de avaliação da conformidade. Este trabalho é realizado pela Divisão de Acreditação de Laboratórios (Dicla), que adota os requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 para acreditação de laboratórios de calibração e de ensaio (INMETRO, 2011).

A ABNT NBR ISO/IEC 17025 estabelece o seguinte:

O laboratório deve selecionar métodos apropriados que tenham sido publicados em normas internacionais, regionais ou nacionais, por organizações técnicas respeitáveis, em textos ou jornais científicos relevantes ou especificados pelo fabricante do equipamento. Podem também

ser usados métodos desenvolvidos ou adotados pelo laboratório, se forem apropriados para uso e se estiverem validados (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005).

Existem diversos métodos publicados por órgãos de renome que podem ser utilizados na determinação da concentração de BTEX no ar. O analista irá determinar qual protocolo deverá ser utilizado de acordo com os custos, o número de amostragens necessárias, a sensibilidade, precisão e limite de detecção da técnica (BROWN, 2002). Além destes aspectos, também importa, para fins de comparação com limites legais ou valores pré-estabelecidos, o tipo de resultado a ser obtido (i.e. TWA, instantâneo, etc.).

Métodos como o EPA TO-17 são aplicáveis para o monitoramento de compostos orgânicos voláteis na atmosfera. As coletas são realizadas por bombeamento de ar através de tubos adsorventes e a concentração é definida em termos da quantificação do volume amostrado e da massa retida (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999). A extração dos analitos da fase sólida é realizada através de sistemas de dessorção térmica ou pelo uso de solventes extratores. Os métodos MDHS 72 e ISO16017-1 também utilizam a mesma técnica de coleta e, assim como o EPA TO-17, não são aplicáveis para coletas instantâneas (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999; GREAT BRITAIN HEALTH & SAFETY EXECUTIVE, 1993; EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, 2000). O método NIOSH 1501 baseia-se no mesmo princípio e menciona sua aplicabilidade para determinação de concentrações de pico, entretanto o tempo mínimo de amostragem calculado dentro dos parâmetros determinados no método é de 5 min. (NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH, 2003).

As metodologias MDHS 80, MDHS 88 e ISO16017-2 propõem o uso de amostradores difusivos, em que a amostra é coletada pela exposição do adsorvente à atmosfera contaminada por um determinado tempo. A extração dos analitos é feita com solventes ou por meio de sistemas de dessorção térmica. Essas metodologias demonstram bons resultados, mas são utilizadas apenas para coletas de no mínimo 30 minutos (GREAT BRITAIN HEALTH & SAFETY EXECUTIVE, 1995; GREAT BRITAIN HEALTH & SAFETY EXECUTIVE, 1997; EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, 2000).

Já os métodos EPA TO-15 e ASTM 5466 foram desenvolvidos para uma aplicação mais abrangente e utilizam *canisters* para coleta de alíquotas gasosas. Esses dispositivos são recipientes produzidos em aço com superfícies interiores especialmente preparadas (i.e. inertes). É possível se fazer coletas pressurizadas ou sob pressão sub-atmosférica. Após a coleta, o dispositivo é levado ao laboratório onde a amostra é analisada por cromatografia por meio do uso de *traps* adsorventes ou *traps* criogênicos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999). A desvantagem atribuída a esses métodos está relacionada aos custos de implementação, haja vista a necessidade do uso de sistemas termostatizados de controle de pressão e fluxo para coleta e dos sistemas de *trap* acoplados ao CG para análise cromatográfica.

O Quadro 2 apresenta um detalhamento das metodologias publicadas pelos principais órgãos de renome, em que são relacionadas as informações referentes ao tempo de amostragem, limite de quantificação, precisão e exatidão.

Órgão	Método	Detector	Técnica	Composto(s)	Tempo de amostragem	L.D	Precisão e/ou exatidão
OSHA	111	CG-DIC	Adsorção ativa e passiva e extração por solventes e injeção líquida	Tolueno	Ativa: ≤40min, >10min ou >1min a 50 ml/min Passiva: ≤240 min ou >10min	18,1ppbv (68,3µg/m ³) ¹	Ativa: %RSD = 0,76% ⁵ Passiva: %RSD = 0,76 – 0,94% ⁵
	1002	CG-DIC	Adsorção ativa e passiva e extração por solventes e injeção líquida	Etilbenzeno	Ativa: 240 min a 50 ml/min Passiva: 240 min	8,3ppbv (35,9µg/m ³) ¹	Ativa: %SEE ≈ 5,6% ⁶ Passiva: %SEE ≈ 9-10% ⁶
				Xilenos	Passiva: 240 min	20,3ppbv (89,3µg/m ³) ¹	
	1005	CG-DIC	Adsorção ativa e passiva e extração por solventes e injeção líquida	Benzeno	Ativa: 240min, 15min ou 10min a 50 ml/min Passiva: 240 min ou 15min	3,32ppbv (11µg/m ³) ¹	Ativa: %SEE ≈ 5% ⁶ Passiva: %SEE ≈ 6-9% ⁶
EPA	TO-15	CG-EM / CG-DIC	Canisters SUMMA® e injeção com sistema de trap criogênico	Compostos orgânicos voláteis / BTEX	Aliquotas: 10 à 30s Médias: 1 à 24h	≤0.5 ppbv ²	%DIFF < 25% ⁷ % ERROR < 30% ⁸
	TO-17	CG-EM	Adsorção ativa em tubos e dessorção térmica	Compostos orgânicos voláteis / BTEX	1,5 min ¹³	≤0.5 ppbv ²	%DIFF < 20% ⁷ % ERROR < 30% ⁸

(continua)

Quadro 2 – Resumo das principais metodologias analíticas reconhecidas para análise de BTEX em ar.

Órgão	Método	Detector	Técnica	Composto(s)	Tempo de amostragem	L.D	Precisão e/ou exatidão
NIOSH	1501	CG-DIC	Adsorção ativa com tubos de carvão, extração por solventes e injeção líquida	Hidrocarbonetos aromáticos (BTEX)	$t_{\min} \geq 5 \text{ min}^{10}$	N.L.	N.L.
	2549	CG-EM	Adsorção ativa em tubos e dessorção térmica	Compostos orgânicos voláteis / BTEX	$t_{\min} \geq 20 \text{ min}^{11}$	$\leq 100 \text{ ng por tubo}^3$	N.L.
HSE/MDHS	80	CG-DIC	Adsorção passiva e dessorção térmica	Compostos orgânicos voláteis / BTEX	0,5 à 8h	$(1 \text{ mg/m}^3)^4$	%RSD $\approx 12\%^5$
	88	CG-EM / CG-DIC	Adsorção passiva, extração por solventes e injeção líquida	Compostos orgânicos voláteis / BTEX	0,5 à 8h	$(1 \text{ mg/m}^3)^4$	$OVRUNCTY \leq 30\%^9$
ASTM	5466	CG-EM / CG-DIC	Adsorção passiva e extração por solventes e injeção líquida <i>Canisters SUMMA[®], traps</i>	Compostos orgânicos voláteis / BTEX	Alíquotas: 10 à 30s Médias: até 24h	$\leq 1 \text{ ppbv}$	%RSD $\leq 30\%^5$ %ERROR $\leq 20\%^8$
ISO	16017-1		Adsorção ativa em tubos e dessorção térmica	Compostos orgânicos voláteis / BTEX	--	$(0,5 \mu\text{g/m}^3)$	--

(continuação)

Quadro 2 – Resumo das principais metodologias analíticas reconhecidas para análise de BTEX em ar.

Órgão	Método	Detector	Técnica	Composto(s)	Tempo de amostragem	LD	Precisão e/ou exatidão
OSI	16017-1	--	Adsorção ativa em tubos e dessorção térmica	Compostos orgânicos voláteis / BTEX	--	(0,5µg/m ³)	--
	16017-2	--	Adsorção passiva e dessorção térmica	Compostos orgânicos voláteis / BTEX	--	(2µg/m ³)	--

(conclusão)

Quadro 2 – Resumo das principais metodologias analíticas reconhecidas para análise de BTEX em ar.

Notas:

LQ = Menor limite de quantificação possível por meio da técnica de coleta mais sensível que tenha sido proposta.

N.I. = Não Informado.

¹ Utilizando carvão como adsorvente para 240min de coleta a vazão de 50ml/min. Concentrações nas STP.

² Determinado de acordo com o Código de Regulamentações Federais dos Estados Unidos (40CFR136 Apêndice B).

³ Estimado para tubos de adsorção com 90mg de Carbopack Y (40/60mesh), 115mg de Carbopack B (46/60mesh) e 150mg de Carboxen 1003 (40/60mesh).

⁴ Determinado nas STP.

⁵ %RSD = *Relative Standard Deviation*.

⁶ %SEE = *Standard Error of Estimate*. O SEE é similar ao %RSD, exceto porque é a medida da dispersão dos dados em torno de uma regressão linear ao invés de uma média.

⁷ %DIFF = *Percent Difference*.

⁸ %ERROR = *Percent Error* (precisão de auditoria utilizando padrões certificados)

⁹ *Overall Uncertainty* (BS EN 482).

¹⁰ Determinado pelo mínimo volume total permitido (1 litro) e pela máxima vazão aplicável (200ml/min)

¹¹ Determinado pelo mínimo volume total permitido (1 litro) e pela máxima vazão aplicável (50ml/min)

¹² Determinado para o volume de ¼ do máximo estabelecido (25 litros) e pela máxima vazão aplicável (500ml/min)

¹³ Determinado pelo mínimo volume total sugerido (300 mililitros) e pela máxima vazão aplicável (200ml/min)

Como mostrado no Quadro 2, são adotados procedimentos e indicadores para representação da precisão e/ou exatidão e dos limites de detecção dos métodos que diferem entre si. Essas informações desencontradas geram certa dificuldade quando se pretende comparar os métodos. Dessa forma, será adotado o método EPA TO-15 como referência, visto que esse é o mais semelhante à metodologia proposta neste trabalho, no que tange a técnica de coleta adotada.

2.3. FUNDAMENTOS BÁSICOS DA COLETA DE AMOSTRAS ATMOSFÉRICAS

Nesta seção, apresenta-se uma revisão dos princípios teóricos aplicados pelas metodologias comumente utilizadas na análise de amostras atmosféricas, buscando embasamento para definição da técnica de coleta adequada aos objetivos da metodologia proposta.

2.3.1. Caracterização básica das amostras

Segundo Jeffery, *et al.* (1989), a caracterização de amostras é a primeira etapa do processo de análise química. Esta identificação permite ao analista decidir qual o método mais efetivo para realização das coletas e análises. Nesse caso, o analista deve conhecer detalhes práticos de diversas técnicas de coleta e análise, de forma que ele possa prever possíveis interferências e a necessidade de técnicas para resolver estes problemas analíticos.

Uma análise quantitativa da concentração de uma espécie química em meio fluido sempre envolverá a medição de duas propriedades da amostra: o volume e a quantidade dos analitos nela presentes. O método analítico a ser utilizado depende geralmente da magnitude desta última propriedade e do estado da amostra (SKOOG, WEST e HOLLER, 2004).

De acordo com Namiesnik (2002), uma análise pode se enquadrar nas seguintes escalas de magnitude:

Escala	Concentração
Análise de traços (<100ppm) (<0,01%)	Ultra-micro: <1 ppt (<10-8%)
	Sub-micro: <1 ppb (<10-6%)
	Micro: <1 ppm (<10-4%)
Análise semi-micro	< 1%
Análise macro	1-100%

Quadro 3 – Classificação das escalas de magnitude dos métodos analíticos.

2.3.2. Amostragem

A escolha da técnica de coleta correta está relacionada com a natureza da amostra (i.e. estado físico da matriz e dos analitos da amostra) e com os objetivos da análise. Além de atender a esses requisitos, a amostragem deve ser economicamente viável, segura e realizável a tempo (MOLDOVEANU e DAVID, 2002).

Somado a isso a coleta de gases, quando para fins de controle atmosférico, leva em consideração os critérios de qualidade estabelecidos pelos órgãos reguladores. Assim, a técnica de coleta deve gerar resultados compatíveis com esses critérios para que sejam comparáveis.

Settle, 1997, adverte que a etapa de amostragem pode ser a maior fonte de erros em uma análise. Além disso, segundo Moldoveanu e David (2002), a etapa de amostragem é crítica, pois os erros advindos da amostragem geralmente são impossíveis de corrigir. Assim, o detalhamento das técnicas de coleta, o uso de instrumentos adequados e o treinamento adequado da equipe de coleta são imprescindíveis para a redução do erro global.

2.3.2.1. Dispositivos e técnicas de coleta de gases

A montagem de um dispositivo simplificado de coleta de gases segue o esquema da Figura 1.

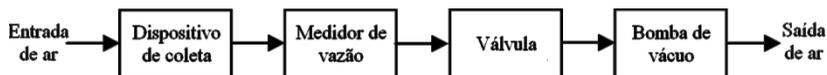


Figura 1 – Esquema de montagem de um dispositivo de coleta de gases.

Fonte: Adaptado de (MOLDOVEANU e DAVID, 2002; WILSON, ELIAS, *et al.*, 1980).

A definição dos dispositivos mostrados na Figura 1 deve levar em consideração as informações provenientes da caracterização básica das amostras. Todos os componentes do sistema de coleta devem ser escolhidos em conjunto, haja vista suas interdependências.

2.3.2.1.1. Bomba de vácuo

A bomba de vácuo é um importante componente do sistema e sua escolha dependerá de um levantamento de informações que dizem

respeito principalmente à magnitude de concentração da amostra e tempo de amostragem, à necessidade de vazão constante, à natureza física e química da amostra, à necessidade de portabilidade, à necessidade de ausência de ruídos e aos custos de manutenção (WILSON, ELIAS, *et al.*, 1980).

Conhecer as características físicas e químicas da amostra é importante não apenas para definição da bomba, mas de todos os outros itens do sistema de coleta. A partir dessas características é possível prevenir problemas de adsorção de analitos em tubos, rolhas, septos, vidros, etc. Problemas com reações químicas da amostra com partes reativas da aparelhagem podem também ser evitados utilizando componentes não reativos como Teflon[®] (PTFE) e vidros silanizados.

Além dessas características, é importante verificar a existência de atmosferas explosivas no ambiente de coleta. Neste caso, faz-se necessário o uso de bombas de vácuo seladas (i.e. à prova de explosão, faíscas, etc.).

2.3.2.1.2. Válvulas e rotâmetros

A escolha de válvulas e rotâmetros deve atender principalmente à escala da vazão de coleta e de operação da bomba de vácuo. Os reguladores de vazão funcionam aumentando a perda de carga (i.e. a resistência ao escoamento do ar) do sistema de coleta, reduzindo ou aumentando a vazão.

No caso dos gases, sendo estes fluidos compressíveis, a medida de volume sempre estará associada às condições da pressão e temperatura (REYNOLDS, JERIS e THEODORE, 2002). Em geral, este volume é corrigido para as condições de referência de temperatura $T_2 = 25^\circ\text{C}$ e pressão $P_2 = 760\text{mmHg}$ pela equação (1).

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (1)$$

Onde, V_2 é o volume corrigido para as condições de referência, V_1 é o volume medido a pressão P_1 e temperatura T_1 .

Esses dispositivos devem ser calibrados a partir de padrões primários ou medidos com instrumentos de medição calibrados como bolômetros, frascos de deslocamento de fluido, dentre outros.

2.3.2.1.3. Dispositivo de coleta

De acordo com Wilson, *et al.* (1980), existem três princípios básicos de coleta de gases; a adsorção (i.e. em fase sólida), absorção (i.e. em meio líquido) e o aprisionamento hermético.

A adsorção em fase sólida, no caso de coleta de gases, ocorre pela formação de ligações químicas (i.e. quimissorção) ou por interações moleculares (i.e. fisissorção) entre a superfície do sólido adsorvente e as moléculas presentes na fase gasosa. A fase gasosa, neste caso, é denominada adsorvato. A quantidade adsorvida em uma determinada quantidade de adsorvente (e.g. $g_{\text{adsorvato}}/g_{\text{adsorvente}}$) será determinada pelas condições de temperatura e pressão, pelas características do sólido, pela composição da fase gasosa e pela natureza e concentração dos adsorvatos (DO, 1998). O equilíbrio de fases no processo de adsorção é descrito matematicamente por equações como as isotermas de Langmuir, de Freundlich, de Temkin, Brunauer-Emmett-Teller, de Dubinin, dentre outras (BANSAL e GOYAL, 2005).

Existe uma série de meios adsorventes disponíveis no mercado como o Anasorb® da SKC Inc., o Cellosolve® da Union Carbide Corp., o Chromosorb® da Celite Corp., o XAD® da Rohm and Haas Co., dentre diversos outros (Figura 2). A NIOSH e a OSHA validaram métodos para coleta de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais atmosférico utilizando principalmente *coconut charcoal* (i.e. carvão ativo de côco) e Anasorb® 747 como meios adsorventes (SIGMA-ALDRICH CORPORATION, 1999).

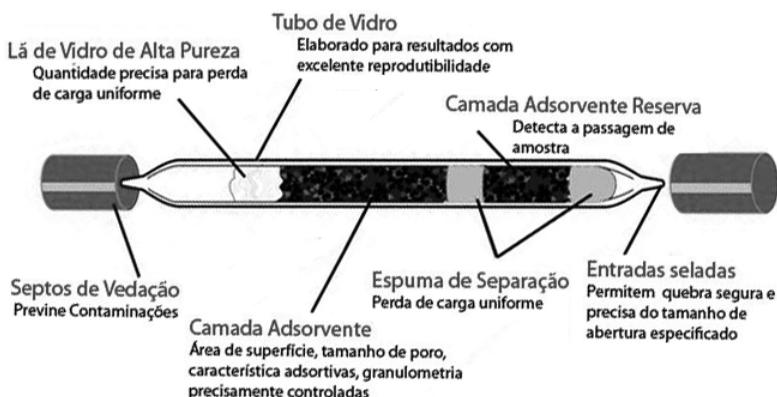


Figura 2 – Esquema de montagem dos tubos de adsorção da SKC Inc.
Fonte: Adaptado de (SKC INC., 2004).

A amostragem ativa, utilizando um meio adsorvente como dispositivo de coleta, incorre na definição do material adsorvente, do volume a ser coletado e da taxa de amostragem (e.g. L/min.) necessária para contemplar o período de amostragem desejado (e.g. 8 horas). Os métodos mencionados anteriormente sugerem valores diversos para essas variáveis.

Especificamente, segundo Wilson, *et al.* (1980),

A quantidade de um determinado gás que pode ser adsorvido por uma dada quantidade de adsorvente dependerá dos seguintes fatores: (a) a concentração do gás nas proximidades do adsorvente; (b) a área superficial total do adsorvente; (c) a temperatura do sistema; (d) a presença de outras moléculas competindo por um sítio sobre o adsorvente; (e) as características do adsorvato como peso, polaridade, reatividade. Uma adsorção física de um gás será favorecida por uma alta concentração de material a ser adsorvido, uma grande superfície de adsorção, pouca competição entre moléculas, baixa temperatura e por uma agregação do adsorvato em uma forma que concorde com o tamanho dos poros do adsorvente.

Algumas características específicas desse dispositivo de coleta acabam por causar perdas de frações das amostras. Essas perdas estão relacionadas principalmente a três fatores: à adsorção irreversível, à variação da eficiência de adsorção e à interferência da umidade (WILSON, ELIAS, *et al.*, 1980).

Como demonstrado nas citações do texto de Bansal e Goyal (2005), a adsorção irreversível ocorre em condições específicas que propiciam a formação de ligações químicas muito difíceis de serem desfeitas na superfície do adsorvente. Dentro desse conceito, também é possível considerar a possibilidade de o adsorvente servir como um catalisador, promovendo reações *in-situ* durante a adsorção (WILSON, ELIAS, *et al.*, 1980). No caso da coleta atmosférica, a ocorrência desses problemas significa a impossibilidade de se recuperar a quantidade mássica total adsorvida no dispositivo de coleta, contribuindo para o aumento do erro global da análise.

As perdas podem ocorrer também em função da redução da eficiência de adsorção para determinados compostos. Esta diminuição

pode ser discutida nos termos da primeira lei de Fick da difusão que postula que a força motriz da transferência de massa em um sistema difusivo é a diferença de concentração entre as fases. Portanto redução da eficiência de adsorção ocorre devido à diminuição do número de sítios ativos livres na medida em que aumenta o tempo de exposição do adsorvente a uma atmosfera concentrada. Egeghy, Tornero-Velez e Rappaport (2000) avaliaram a redução da taxa de adsorção de um monitor difusivo contendo 0,1g de Tenax® TA mesh 20/35 exposto a uma atmosfera com 1ppm_v de benzeno. Foi demonstrado que a taxa de amostragem (e.g. ng/ppm_v/min.) reduziu aproximadamente 28% em relação à taxa inicial, em 10 minutos de exposição.

A umidade por sua vez também diminui a eficiência de adsorção. Okazaki, Tamon e Toei (1978) assumem que em condições de elevada umidade os componentes precisam atravessar um filme líquido que se forma sobre as partículas adsorventes dificultando sua adsorção. Entretanto o trabalho de Byron e Evans (1998) mostra que mesmo componentes orgânicos totalmente hidrossolúveis não foram bem adsorvidos nestas condições. Como mencionado por Tao, *et al.* (2004), isso revela que a solubilização dos adsorvatos não é o único mecanismo que influencia na adsorção em condições de elevada umidade, sendo este de natureza mais complexa.

Já a absorção em fase líquida consiste na remoção de determinados componentes da fase gasosa (i.e. os solutos), por solubilização destes em um líquido absorvente, envolvendo, em alguns casos, uma etapa de reação química. A transferência de massa neste caso se dá por um processo difusivo que ocorre na interface gás-líquido em função do gradiente de concentração (REYNOLDS, JERIS e THEODORE, 2002). Este equilíbrio líquido-vapor de sistemas ideais é descrito pela lei Raoult, que diz que a razão entre a pressão parcial de um soluto na fase gasosa e sua fração molar na fase líquida é igual à pressão de vapor do soluto puro. A solubilidade do gás no líquido depende da temperatura, da pressão parcial do soluto na fase gasosa e da natureza química do solvente e do soluto. Em sistemas gás-líquido a solubilidade diminui com a temperatura e aumenta com a pressão (SMITH, NESS e ABBOTT, 2004; FERREIRA, BERNARDO, *et al.*, 2007).

Os dispositivos mais conhecidos para uso com absorventes são os *impingers* e os absorvedores de vidro poroso (Figura 3). Nos dois casos, trata-se de um tubo de vidro que deve ser preenchido com a fase líquida. Nessa coluna líquida é introduzido um tubo que vai até o fundo do recipiente por onde entra a corrente gasosa. O gás forma bolhas na saída

desse tubo e atravessa o líquido absorvente enquanto os analitos são dissolvidos na fase líquida.

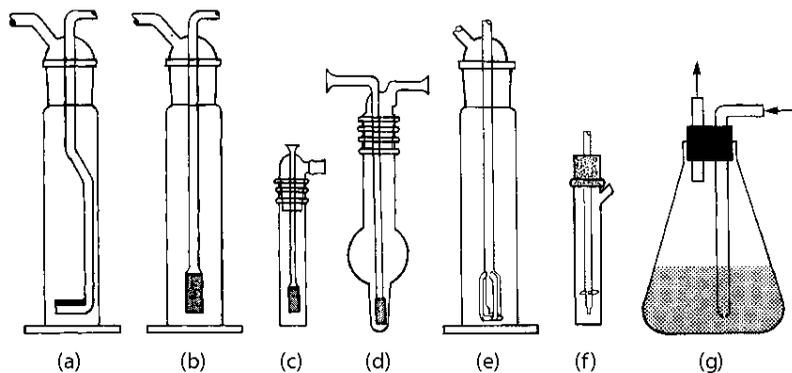


Figura 3 – Dispositivos de coleta por absorção. (a), (b), (c) e (d) absorvedores de vidro poroso, (e) *Greenburg-Smith impinger*, (f) *midget impinger* e (g) absorvedor adaptado.

Fonte: (WILSON, ELIAS, *et al.*, 1980)

Os fatores operacionais que influenciam a eficiência de absorção são o fluxo de gás, o tamanho das bolhas, a altura da coluna líquida (i.e. a distância de percurso das bolhas), a solubilidade dos poluentes e a taxa de reação quando se tratar de uma absorção química (WILSON, ELIAS, *et al.*, 1980).

Os absorvedores de vidro poroso são os que propiciam a melhor eficiência de coleta, pois, por ter uma pequena placa porosa na ponta do tubo, produz bolhas de menor tamanho quando comparado a um *impinger*, aumentando superfície disponível para troca de massa. De forma geral, quando operados em condições ótimas, a eficiência destes dispositivos pode ser maior que 90% (WILSON, ELIAS, *et al.*, 1980).

O terceiro princípio de coleta é o aprisionamento de uma fração de gás em um recipiente hermético. Esta técnica consiste em amostrar uma alíquota do gás na sua forma natural e não envolve nenhuma etapa de transferência de massa durante a coleta.

A amostragem de alíquotas é aplicável em situações em que os sistemas contínuos apresentam taxas de absorção ou adsorção muito lentas em relação à escala de tempo do fenômeno que se deseja avaliar. Desta forma, a amostragem de alíquotas é aplicável quando é necessária

uma avaliação de concentrações em tempos específicos (e.g. análise de picos de concentração).

Nesse caso, os dispositivos mais comumente utilizados são as ampolas de vidro, os sacos de amostragem (e.g. Sacos Tedlar[®], Sacos Kynar[®], etc.) (Figura 4 –a) e os recipientes de vácuo (e.g. *Canisters* e ampolas específicas) (Figura 4 – c).

As ampolas de vidro consistem em recipientes herméticos com uma entrada e uma saída vedadas com válvulas (Figura 4-b). A coleta é feita ligando a este dispositivo uma bomba de vácuo que força a passagem de ar por dentro da ampola. O volume final de amostra será o volume do recipiente, entretanto é necessário bombear um volume muitas vezes maior do que o volume da ampola, de forma a garantir que não ocorra diluição da amostra no gás já existente dentro do recipiente.

Uma amostragem utilizando este dispositivo de coleta pode ser considerada instantânea desde que se possa considerar que o fluxo (e.g. L/min.) aplicado seja suficientemente elevado, de forma que todo o ar de dentro da ampola possa ser removido em um período de tempo muito pequeno. Caso contrário a amostra não será instantânea e também não representará uma concentração média temporal do período de coleta, pois uma fração da amostra durante o período de amostragem será expurgada pela bomba de vácuo.

Uma ampola de vidro permite armazenar amostras por longos períodos de tempo. Egeghy, Tornero-Velez e Rappaport (2000) testaram a recuperação de benzeno armazenado, durante períodos variados, utilizando uma ampola de vidro similar à apresentada na Figura 4-b. Os resultados mostraram que este composto pode ser armazenado por períodos de até duas semanas com perdas de menos de 5% de acordo com a tabela abaixo seguir.

Tabela 2- Recuperação de benzeno armazenado em ampola por vários períodos de tempo

Período de armazenamento	Recuperação média (%)	Desvio padrão (%)
Sem armazenamento	100	1,3
2 semanas	96	1,5
4 semanas	92	6,0

Fonte: adaptado de (EGEGHY, TORNERO-VELEZ e RAPPAPORT, 2000).

A fragilidade do material vítreo é uma desvantagem do uso de ampolas, que durante o manuseio e transporte pode se quebrar facilmente por choques mecânicos.

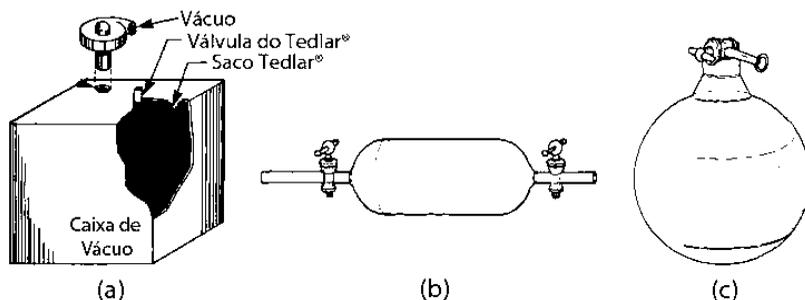


Figura 4 – Dispositivos de coleta por aprisionamento. (a) saco Tedlar®, (b) ampola de vidro, (c) recipiente de vácuo.

Fonte: (RAY e PETERSON, 1983)

Outro dispositivo bastante utilizado na coleta de alíquotas de gás é o saco de amostragem. Este dispositivo consiste em um saco feito de material sintético inerte, vedado, geralmente com válvula e septo. O saco é colocado em uma caixa de vácuo e um tubo de teflon é montado na válvula para conduzir a amostra do exterior da caixa até o saco (Figura 5). Uma bomba de vácuo, cuja vazão é devidamente calibrada e conhecida, retira ar de dentro da caixa criando uma diferença de pressão e forçando a sucção da amostra através do tubo ligado à válvula do saco de amostragem (SOUTH DAKOTA DEPARTMENT OF ENVIRONMENT & NATURAL RESOURCES, 2003).

Sacos de amostragens são dispositivos baratos que podem ser reutilizados em alguns casos, além de serem de fácil manuseio. Outra vantagem de um saco de amostragem é a sua capacidade de reduzir seu volume mantendo a concentração volumétrica constante sob pequenas variações de pressão que podem eventualmente ocorrer entre o momento da coleta e o momento de análise. Essa propriedade ajuda a prevenir possíveis vazamentos em encaixes e conexões de válvulas e septos.

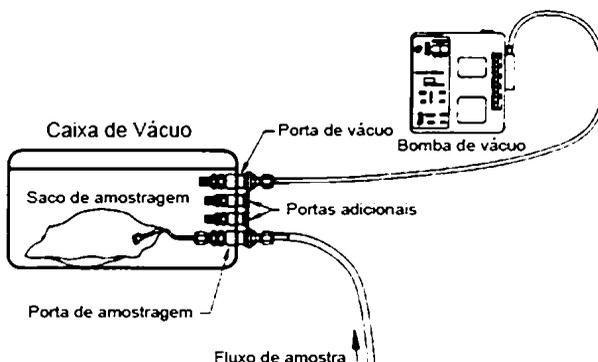


Figura 5 – Aparato de coleta utilizando sacos de amostragem.
 Fonte: Adaptado de (SOUTH DAKOTA DEPARTMENT OF ENVIRONMENT & NATURAL RESOURCES, 2003)

Por outro lado a permeabilidade dos plásticos utilizados na fabricação de sacos de amostragem e a possibilidade de serem furados são desvantagens desse aparato (KRÓL, ZABIEGAJA e NAMIEŚNIK, 2010). Como exemplo da estabilidade de amostras coletadas nesses dispositivos cita-se os sacos de amostragem Kynar[®] comercializados pela empresa SKC Inc. (SKC INC., 2010). As especificações técnicas do produto mostram perda de até 12% de benzeno em apenas dois dias de armazenamento (Tabela 3). Dessa forma, sacos de amostragem em geral não devem ser utilizados para armazenamento de amostras por períodos maiores do que dois dias.

Tabela 3- Recuperação de vários compostos armazenados em saco de amostragem Kynar[®] por um período de dois dias.

Composto	Recuperação	
	1º Dia	2º Dia
Benzeno	93%	79%
Tolueno	81%	74%
p-Xileno	76%	65%
Heptano	88%	87%

Fonte: adaptado de (SKC INC., 2010).

Os *canisters* são recipientes de aço inox, muitas vezes revestidos internamente com sílica fundida como forma de reduzir a atividade da superfície. Esses recipientes agüentam grandes variações de pressão e as coletas de alíquotas gasosas podem ser feitas de duas formas: por meio

da abertura da válvula do recipiente previamente evacuado ou pela pressurização da amostra no interior do dispositivo. O uso de válvulas de controle de vazão permite a sua aplicação tanto para coletas de curta, quanto de longa duração (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999).

Como mencionado anteriormente, as técnicas de amostragem de alíquotas são úteis na avaliação de exposições de curta duração. Um exemplo de uma atividade de curta duração, com risco de exposição em elevadas concentrações, é o abastecimento de veículos em postos de abastecimentos. Na avaliação da concentração de benzeno em ambientes ocupacionais, de acordo com a Instrução Normativa N°1 do MTE, um período de trabalho deve ser subdividido em pelo menos oito sub-períodos, nos quais uma coleta instantânea deverá ser efetuada em cada um deles (BRASIL, 1995). Assim sendo, um grande volume de amostras é gerado em uma única avaliação, gerando também uma necessidade de armazenamento por períodos relativamente extensos. Esse fato preconiza o uso de ampolas, que permitem o armazenamento de amostras gasosas por prazos de até duas semanas como mostrado na Tabela 2.

Entretanto, uma limitação séria de todas as técnicas de coleta de alíquotas é o pequeno volume amostrado; o que dificulta a obtenção de baixos limites de detecção (WILSON, ELIAS, *et al.*, 1980). Esses problemas podem ser sanados utilizando técnicas de análise de alta sensibilidade (e.g. CG/DIC) e técnicas de pré-concentração, como a microextração em fase sólida (DAVOLI, GANGAI, *et al.*, 2003; KRÓL, ZABIEGAŁA e NAMIEŚNIK, 2010) conforme será discutido a seguir.

2.4. ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS ATMOSFÉRICAS

A partir da necessidade de se utilizar sistemas de amostragem instantânea, é imperativo conseguir implementar técnicas analíticas de alta sensibilidade com intuito de detectar pequenas quantidades dos componentes de interesse em ambientes de trabalho. Por tanto, este capítulo trata da análise química das amostras atmosféricas, a partir do momento que uma amostra está armazenada hermeticamente em um recipiente, nesse caso, especificamente, uma ampola de vidro.

2.4.1. Princípios de análise e seleção da técnica analítica

Compostos orgânicos voláteis geralmente são analisados utilizando-se cromatógrafos gasosos. Esses instrumentos permitem a

separação e quantificação simultânea de compostos presentes em uma mistura. A sensibilidade da metodologia analítica será determinada pelo tipo de detector utilizado, pela técnica de pré-concentração da amostra e também, indiretamente, pela capacidade de separação (i.e. resolução cromatográfica) dos compostos (SETTLE, 1997).

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos com o intuito de avaliar concentrações de benzeno, tolueno etilbenzeno e xilenos em amostras gasosas utilizando GC/DIC e CG/EM (LARROQUE, DESAUZIERS e MOCHO, 2007; DURMUSOGLU, TASPINAR e KARADEMIR, 2010; MARTINS, ARBILLA, *et al.*, 2007).

2.4.2. *Pré-concentração de amostras por microextração em fase sólida*

Uma técnica relativamente recente de pré-concentração de amostras é a microextração em fase sólida (SPME – *Solid Phase Microextraction*). A unidade de SPME consiste em uma haste capilar (e.g. microfibras de sílica, sílica fundida, liga metálica inerte, etc.) recoberta de um material polimérico ou sólido com espessura definida. Essa fibra, por assim dizer, é acoplada à ponta de um êmbolo que corre internamente em uma agulha passível de ser injetada através de um septo (e.g. *vials* e injetor de um cromatógrafo) como pode ser observado na Figura 6 (MATA, NELSON, *et al.*, 2004).

Uma técnica analítica deve invariavelmente ser de baixo custo, de fácil operacionalização, além de apresentar precisão, seletividade e boa sensibilidade aos analitos na matriz de interesse. As fibras de SPME permitem análises rápidas, precisas, repetíveis, de fácil implementação e economicamente viáveis, visto que SPME não requer uso de solventes, exceto para preparação de padrões e calibração dos instrumentos e as unidades de microextração são reutilizáveis (MARTOS e PAWLISZYN, 1997; CHAI, ARTHUR, *et al.*, 1993).

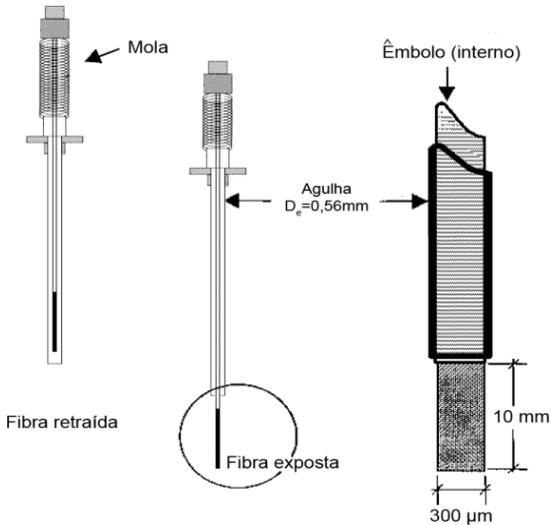


Figura 6 – Esquema construtivo de uma fibra SPME de 100µm de espessura.
 Fonte: Adaptado de (VALENTE e AUGUSTO, 2000).

Um sistema de fixação da unidade de SPME mostrado na Figura 6 foi desenvolvido para suportar a fibra e permitir a realização das ações de exposição e retração adequadamente (Figura 7).

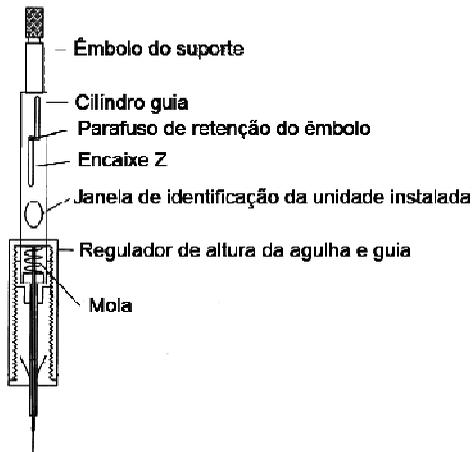


Figura 7– Esquema construtivo do suporte para fibras de SPME.
 Fonte: Adaptado de (LORD e PAWLISZYN, 2000).

Quando uma fibra de SPME é colocada em contato com uma amostra, os analitos tendem a se deslocarem da matriz penetrando no material de recobrimento. Esta transferência de massa ocorre até que se estabeleça um equilíbrio de partição entre as fases (i.e. ou de adsorção para fibras sólidas), de forma que existem dois princípios a que se deve estar atento em uma extração: a cinética de transferência de massa e a termodinâmica do equilíbrio (VALENTE e AUGUSTO, 2000).

A dessorção dos analitos é feita por aquecimento instantâneo da fibra de SPME no injetor do CG, onde as moléculas passam instantaneamente para o estado gasoso e são arrastadas por um fluxo de gás para dentro da coluna cromatográfica (Figura 8).

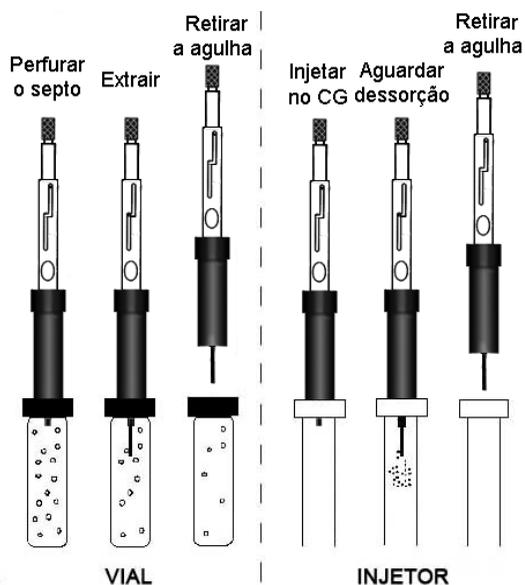


Figura 8 – Procedimento de uso de uma fibra de SPME.
Fonte: Adaptado de (VALENTE e AUGUSTO, 2000).

2.4.2.1. Recobrimentos de fibras e espessura de filme

As fibras de SPME são recobertas com diversos materiais que possuem grande capacidade de reter os componentes de interesse em uma análise química. Esses recobrimentos podem ser feitos a partir de polímeros líquidos ou sólidos adsorventes. Nas unidades de SPME produzidas a partir de polímeros líquidos, como o PDMS, os analitos

são solvatados/particionados pelas moléculas poliméricas, enquanto nas fibras de SPME feitas a partir de materiais sólidos como o Poliacrilato (PA) e o Carboxen (CAR), os analitos são adsorvidos na estrutura cristalina do material (LORD e PAWLISZYN, 2000).

A Figura 9 ilustra a diferença do processo de extração entre as duas classes de fibras.

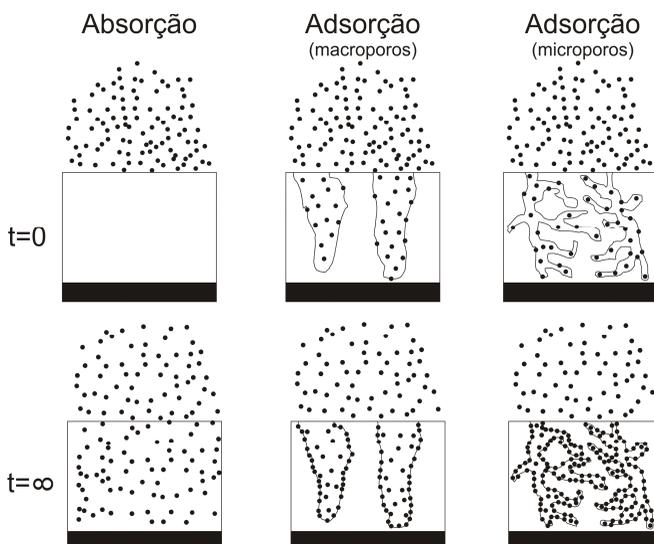


Figura 9 – Representação da extração absorptiva e adsorptiva em fibras de SPME. Fonte: Adaptado de (LORD e PAWLISZYN, 2000).

Existem diversos tipos de recobrimento, dentre os quais citam-se o carboxen (CAR), o poliacrilato (PA), o polidimetilsiloxano (PDMS), o divinilbenzeno (DVB), etc. (MATA, NELSON, *et al.*, 2004). Cada material apresenta uma polaridade diferenciada e suas aplicações são pré-definidas para determinados grupos de compostos e faixas de peso molecular (Figura 10). A Tabela 4 mostra os tipos de recobrimento disponíveis comercialmente e suas aplicações de forma geral.

A definição do tipo de fibra é um dos principais aspectos a serem definidos no desenvolvimento de uma metodologia analítica de SPME. Para tanto, é necessário avaliar as características de uma fibra de microextração e suas implicações na metodologia a ser elaborada.

Tabela 4- Tipos de fibras de SPME disponíveis comercialmente.

Material do recobrimento	Espessura do filme (μm)	Método de revestimento	Polaridade	Temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$)	Aplicações
PDMS	7 μm 30 μm 100 μm	Ligada Não ligada Não ligada	Apolar	280	Semivoláteis moderadamente polares a apolares / Semivoláteis apolares Voláteis
PDMS-DVB	65 μm	Ligação cruzada	Bi-polar	270	Voláteis polares
PA	85 μm	Ligação cruzada	Polar	320	Semivoláteis polares
CAR-PDMS	75 μm 85 μm	Ligação cruzada Ligação cruzada	Bi-polar	320	Gases e voláteis
CAR-PDMS-DVB*	50/30 μm	Ligação cruzada	Bi-polar	270	Odores e aromas

Fonte: adaptado de (Vas e Vékey, 2004; Mester e Sturgeon, 2005; Valente e Augusto, 2000; SIGMA-ALDRICH CORPORATION, 2007)

Nota: * Disponível em 1 e 2 cm de comprimento.

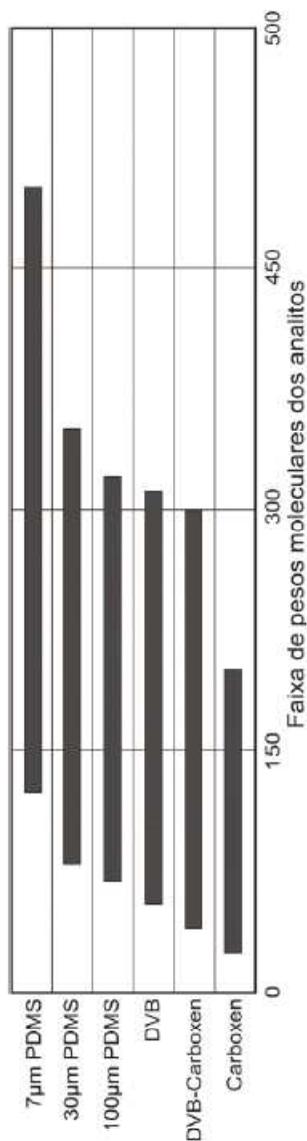


Figura 10 – Faixas de pesos moleculares para aplicação das fibras de SPME.

A sensibilidade do método, no que diz respeito à fibra de SPME, será determinada pelo volume do recobrimento. Como será equacionado mais adiante, quanto maior o volume da fibra, maior será sua capacidade de remover massa da matriz da amostra. Dessa forma, uma fibra de PDMS com $7\mu\text{m}$ terá menor sensibilidade em comparação com uma fibra de mesmo material, mas com $100\mu\text{m}$ de espessura (LORD e PAWLISZYN, 2000).

Por outro lado, quanto maior a espessura do recobrimento, maior será o tempo de exposição da fibra à matriz da amostra para que se estabeleça o equilíbrio entre as fases (VAS e VÉKEY, 2004).

Outra característica importante da fibra é sua seletividade. Propriedade que depende da afinidade entre os analitos e o material do recobrimento (MESTER e STURGEON, 2005). A Figura 11 mostra a diferença entre as quantidades extraídas por duas fibras de SPME com revestimentos de materiais diferentes. No cromatograma da esquerda, os compostos foram analisados utilizando uma fibra apolar, enquanto no segundo cromatograma os mesmos foram extraídos por meio de uma fibra polar. Observa-se que há uma diferença significativa entre os coeficientes de partição apresentados em função do tipo de material de recobrimento adotado.

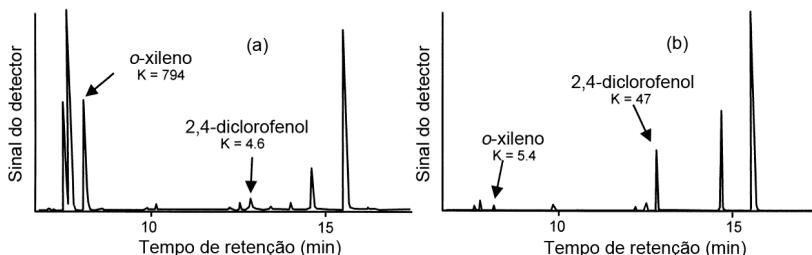


Figura 11 – Cromatograma de benzeno, tolueno, etilbenzeno, *o,m,p*-xileno e 2,4-diclorofenol em água extraído (a) com uma fibra de PDMS e (b) com uma fibra de PA.

Fonte: Adaptado de (LORD e PAWLISZYN, 2000).

Existe uma grande diversidade de materiais e espessuras de fibras de SPME disponíveis. A seleção da fibra a ser utilizada deve levar em consideração essas características, de forma a minimizar os tempos de extração, maximizar a sensibilidade e melhorar a seletividade. Diversos trabalhos têm sido publicados apresentando condições e parâmetros de extrações (CHAI e PAWLISZYN, 1995; MARTOS e PAWLISZYN,

1997; VAS e VÉKEY, 2004; LARROQUE, DESAUZIERS e MOCHO, 2007). A escolha de uma fibra para SPME pode ser baseada em resultados já publicados, bem como na experiência em cromatografia (LORD e PAWLISZYN, 2000).

2.4.2.2. Aspectos teóricos das fibras de SPME

2.4.2.2.1. Balanço de massa, termodinâmica e cinética

Os aspectos teóricos relevantes ao desenvolvimento do método analítico serão divididos em duas categorias: termodinâmica e cinética.

A termodinâmica envolvida na microextração em fase sólida baseia-se no processo de equilíbrio multifásico. Neste trabalho serão feitas extrações de uma matriz gasosa considerada homogênea, não reativa e estável, portanto são duas fases a serem consideradas: a fase extratora e a fase gasosa (MESTER e STURGEON, 2005).

O entendimento desse equilíbrio parte do balanço de mols. Atingido esse equilíbrio, o sistema, constituído de um recipiente hermético contendo um analito de interesse e uma fibra extratora exposta, pode ser representado pelo seguinte balanço de mols:

$$n_{ig}^0 = n_{if}^e + n_{ig}^e \quad (2)$$

Onde n_{ig}^0 é o número de mols inicial do componente i no recipiente, n_{if}^e e n_{ig}^e é o número de mols do componente i contido na fibra e no gás no equilíbrio, respectivamente. Essas quantidades podem ser expressas em termos de concentrações molares e volumes, haja vista que:

$$n_{ig}^0 = C_{ig}^0 \cdot V_g \quad (3)$$

$$n_{if}^e = C_{if}^e \cdot V_f \quad (4)$$

$$n_{ig}^e = C_{ig}^e \cdot V_g \quad (5)$$

Nas equações (3), (4) e (5), C_i^0 é a concentração molar inicial do componente i , C_{fi}^e é a concentração molar na fibra, no equilíbrio, C_{gi}^e é a concentração molar no gás, no equilíbrio, e V_f e V_g são os volumes da fibra e do gás, respectivamente.

O balanço de massa pode então ser representado da seguinte forma:

$$C_{ig}^0 \cdot V_g = C_{if}^e \cdot V_f + C_{ig}^e \cdot V_g \quad (6)$$

A distribuição dos analitos entre a fibra e a fase gasosa pode ser definida em termos do coeficiente de partição, a partir da lei de distribuição de Nernst, escrita em termos da concentração do componente nas fases em equilíbrio em uma determinada temperatura (MARTOS e PAWLISZYN, 1997):

$$K_i^{f-g} = \frac{C_{if}^e}{C_{ig}^e} \quad (7)$$

Dividindo a equação (6) por C_{ig}^e e multiplicando o resultado por $C_{if}^e \cdot V_f$ é possível definir a equação abaixo que indica uma relação de proporcionalidade entre o número de mols do componente na fibra no equilíbrio e a concentração na fase gasosa.

$$n_{if}^e = \frac{V_g \cdot K_i^{f-g} \cdot V_f \cdot C_{ig}^0}{K_i^{f-g} \cdot V_f + V_g} = \frac{K_i^{f-g} \cdot V_f \cdot n_{ig}^0}{K_i^{f-g} \cdot V_f + V_g} \quad (8)$$

Geralmente é possível considerar que o volume da amostra é muito maior do que o volume da fibra de SPME ($V_f \ll V_g$), ou seja, o número de mols absorvido na fibra, no equilíbrio, é muito menor do que o número de mols na amostra. Dessa forma, o termo $K_i^{f-g} \cdot V_f$ na equação (8) pode ser negligenciado, no denominador, resultando na seguinte relação matemática:

$$n_{if}^e = K_i^{f-g} \cdot V_f \cdot C_{ig}^0 \quad (9)$$

A equação acima indica que o número de mols absorvido na fibra, no equilíbrio, é independente do volume da amostra (PAWLISZYN, PAWLISZYN e PAWLISZYN, 1997). Assim sendo, o volume do recipiente de coleta não é importante em termos do equilíbrio termodinâmico, desde que satisfaça a hipótese assumida para obtenção da equação (9).

O desenvolvimento apresentado é aplicável quando se trata de fibras de polímero líquido como as de PDMS, posto que a fundamentação do modelo de equilíbrio baseia-se na lei de partição de Nernst. Entretanto, análise similar pode ser aplicável quando fibras sólidas forem utilizadas para análises onde todos os componentes presentes na amostra estejam em baixa concentração. Significa trabalhar fora da faixa de saturação do adsorvente, prevenindo interferências em função da competição por sítios de adsorção por parte dos compostos presentes na mistura. Além disso, a analogia só é possível desde que se assuma porosidade constante, isto é, que a área total disponível para adsorção seja proporcional ao volume do recobrimento da fibra (LORD e PAWLISZYN, 2000).

O coeficiente de partição fibra-gás está relacionado com a solubilidade do componente em estado gasoso na fibra de SPME, ou seja, a fração molar desse componente na fibra de SPME, no equilíbrio, a uma determinada temperatura e pressão. Segundo Martos e Pawliszyn (1997), a solubilidade pode ser estimada a partir da lei de Raoult para soluções não ideais em função da pressão de vapor do componente i puro p_i^0 , da pressão parcial p_{ig} do componente na fase gasosa e do coeficiente de atividade do analito na fibra γ_{if}' .

$$p_{ig} = \gamma_{if}' \cdot x_{if} \cdot p_i^0 \quad (10)$$

Sendo que x_{if} é a fração molar do componente na fibra.

A pressão parcial de cada componente pode ser calculada pela lei dos gases ideais, conhecendo-se a temperatura T e a concentração C_{ig}^0 do componente de interesse (DENBIGH, 1981).

$$p_{ig} = C_{ig}^0 \cdot R \cdot T \quad (11)$$

Onde R é a constante universal dos gases ideais.

Substituindo a equação (11) na equação (10), se obtém a seguinte relação:

$$C_{ig}^0 \cdot R \cdot T = \gamma_{if}' \cdot x_{if} \cdot p_i^0 \quad (12)$$

Martos e Pawliszyn (1997) sugerem um arranjo matemático para expressar a fração molar do componente na fibra em termos da concentração através de uma constante A .

$$A = \frac{x_{if}}{C_{if}^e} \quad (13)$$

Desta maneira a equação (12) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$C_{ig}^0 \cdot R \cdot T = \gamma_{if}' \cdot A \cdot C_{if}^e \cdot p_i^0 \quad (14)$$

A partir da equação (14) seria possível calcular o número de mols transferidos para fibra de SPME, no equilíbrio, a partir da concentração dos componentes da mistura gasosa. Com esta informação seria possível definir o coeficiente de partição do sistema fibra-gás para cada componente a uma determinada temperatura, sendo que $C_{ig}^0 \cong C_{ig}^e$. Todavia, a indisponibilidade de dados como γ_{if}' e A dificulta a aplicação direta do modelo.

Entretanto Martos e Pawliszyn (1997) utilizaram este equacionamento para avaliar a influência da temperatura sobre o coeficiente de partição de um sistema fibra-gás combinando a equação (14) com a equação de Clausius-Clapeyron para correção do valor de p_i^0 (equação (15)). Este arranjo matemático mostra uma relação de linearidade entre o $\log(K_i^{f-g})$ e $\frac{1}{T}$ (equação (16):

$$\log(p_i^0) = \frac{\Delta H^{vap}}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) + \log(p^*) \quad (15)$$

$$\log(K_i^{f-g}) = a \cdot \left(\frac{1}{T} \right) + b \quad (16)$$

Onde,

$$a = \frac{\Delta H^{vap}}{2,303 \cdot R}, \quad b = \left[\log \left(\frac{R \cdot T}{\gamma_{if} \cdot p^*} \right) + \frac{\Delta H^{vap}}{2,303 \cdot R \cdot T^*} \right] \text{ e } \gamma_{if} = \gamma_{if}' \cdot A$$

Sendo que ΔH^{vap} é o calor da vaporização do componente puro, p^* é pressão de vapor do componente puro, T^* a temperatura, γ_{if}' é o novo coeficiente de atividade do analito na fibra, T é a temperatura de equilíbrio do sistema e R é a constante universal dos gases ideais. Os

dados de entrada dessa equação devem estar nas unidades do sistema internacional (SI).

Segundo Martos e Pawliszyn (1997), a dependência do coeficiente linear em relação à temperatura promove erros pouco significativos e pode ser negligenciada.

Nesse estudo, os autores determinaram experimentalmente os coeficientes de partição entre as fibras PDMS de 30 e 100 μ m de espessura e diversos componentes, a pressão atmosférica, para diversas temperaturas. Os dados foram ajustados para obter os parâmetros da equação (16).

A Tabela 5 apresenta os valores dos coeficientes angulares e lineares obtidos experimentalmente pelos autores, além de valores teóricos dos coeficientes angulares calculados a partir de dados de ΔH^{vap} disponíveis na literatura.

Tabela 5- Estatísticas do ajuste de dados experimentais para equação (16).

Composto	a (exp.)	b	r ²	a ^L (lit.)	%dif. a e a ^L
benzeno	2025	-4,304	0,99	2241	-11
tolueno	2189	-4,419	0,98	2047	6
etilbenzeno	2252	-4,208	0,98	2032	10
p-xileno	2234	-4,097	0,97	2144	4
o-xileno	2316	-4,283	0,97	2185	6

Fonte: adaptado de (MARTOS e PAWLISZYN, 1997).

Os dados da Tabela 5 mostram que o parâmetro a da equação (16), calculado a partir do calor de vaporização ΔH^{vap} teórico, apresentou boas estimativas em relação aos valores obtidos na prática. Isso indica que, determinando experimentalmente o coeficiente de partição K_i^{f-g} para uma única temperatura, é possível calcular o valor de b , eliminando a necessidade de se conhecer os parâmetros γ_i' e A . É uma estratégia de cálculo que permite definir o comportamento do coeficiente de partição em função da temperatura utilizando fibras PDMS em condições de temperatura entre 286K a 312K.

Para tanto, o calor de vaporização à temperatura normal de ebulição pode ser obtido por diversos modelos empíricos. Três modelos bastante difundidos na literatura são os seguintes:

- Modelo de Riedel (RAO, 1997; SMITH, NESS e ABBOTT, 2004):

$$\frac{\Delta H^{vap}}{R \cdot T_e} = \frac{1,093 \cdot (\ln P_c - 1,013)}{0,93 - T_{er}} \quad (17)$$

- Modelo de Vetere (VETERE, 1979; JIA, WANG e MA, 2010):

$$\frac{\Delta H^{vap}}{R \cdot T_e} = \frac{\left[\ln(P_c) - 0,513 + \frac{0,5066}{P_c \cdot T_{er}^2} \right] \cdot (1 - T_{er})^{0,38}}{1 - T_{er} + F \cdot (1 - (1 - T_{er})^{0,38}) \cdot \ln(T_{er})} \quad (18)$$

- Modelo de Liu (JIA, WANG e MA, 2010; LIU, 2001):

$$\frac{\Delta H^{vap}}{R \cdot T_e} = \frac{\ln\left(\frac{P_c}{P_a}\right) \cdot \left(1 - \frac{T_e}{T_c}\right)^{0,38}}{1 - \frac{T_e}{T_c} + \frac{0,38 \cdot T_e \cdot \ln\left(\frac{T_e}{T_c}\right)}{T_c}} \cdot \left(\frac{T_e}{220}\right)^{0,0627} \quad (19)$$

Nessas equações a temperatura reduzida $T_{er} = T_e/T_c$. Caso em que T_c é a temperatura crítica do composto químico e T_e a temperatura de ebulição, ambas dadas em K . No modelo de Vetere $F = 1,05$ para compostos com mais de dois carbonos. A pressão crítica P_c e a pressão atmosférica P_a do modelo de Liu são dadas em bar , R é a constante universal dos gases ideais na unidade de $J/mol \cdot K$. O valor de ΔH^{vap} resultante é obtido em J/mol .

Os dados de entrada das equações (17), (18) e (19), para os componentes tratados neste estudo, estão apresentados na Tabela 6:

Tabela 6- Dados para cálculo do calor de vaporização.

Componente	Temperatura de ebulição (K)	Pressão crítica (bar)	Temperatura crítica (K)
Benzeno	353,3 ± 0,1	48,3 ± 0,4	562,0 ± 0,8
Tolueno	383,8 ± 0,2	40,5 ± 1,0	593,0 ± 2,0
Etilbenzeno	409,3 ± 0,3	35,9 ± 0,9	617,0 ± 2,0
<i>m</i> -Xileno	412,3 ± 0,3	35,4 ± 0,4	618,0 ± 4,0
<i>p</i> -Xileno	411,4 ± 0,5	34,5 ± 2,0	617,0 ± 3,0
<i>o</i> -Xileno	417,0 ± 2,0	36,5 ± 5,0	631,0 ± 3,0

Fonte: (PERRY e GREEN, 1997; NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 2008).

A partir dos dados já apresentados na Tabela 5, é possível ainda estimar os valores dos coeficientes de partição para os BTEX. Tais coeficientes podem ser utilizados para preparação de soluções em escalas de concentração corretas, servindo como base para os testes experimentais.

Quanto à cinética de extração de uma fibra de SPME, essa relaciona-se a dois fatores: a espessura do recobrimento (a_f) e o coeficiente de difusão (D_{if}) (MESTER e STURGEON, 2005; VALENTE e AUGUSTO, 2000), de acordo com a seguinte equação:

$$t_e = t_{95} = \frac{a_f^2}{2 \cdot D_{if}} \quad (20)$$

Onde t_e é tempo em que a fibra e o meio gasoso atingem o equilíbrio de fases. De acordo com Valente e Augusto (2000), em função dos erros experimentais, o tempo de equilíbrio prático corresponde ao tempo que a fibra demora para extrair 95% da massa que seria extraída em um tempo infinito.

A equação, entretanto, desconsidera o gradiente de concentração nas imediações da superfície do recobrimento. Nessa fina camada, a transferência de massa ocorre por pura difusão e independe da agitação externa. A agitação mais intensa, por sua vez, diminui a espessura dessa camada diminuindo o caminho molecular até a superfície do recobrimento. Portanto, são três fatores que influenciam no tempo de equilíbrio: a agitação da amostra, a espessura da fibra e a mobilidade molecular na matriz. Isto é, quanto maior a agitação e quanto menor a espessura da fibra, menor será o tempo de extração. Já a mobilidade molecular é aumentada quando se trabalha com matrizes gasosas ou pelo aquecimento (MESTER e STURGEON, 2005; VALENTE e AUGUSTO, 2000). É importante notar que o aumento da temperatura da amostra (ver item 2.4.2.2.2) e a redução da espessura da fibra de SPME são fatores que diminuem o limite de detecção do método analítico, pois reduzem o coeficiente de partição (K_i^{f-g}) (MARTOS e PAWLISZYN, 1997).

A Figura 12 mostra o perfil teórico de extração de uma fibra de SPME. Neste gráfico é demonstrada a relação entre a massa contida na fibra e o tempo de exposição, sendo que m_t é a massa contida na fibra em um determinado tempo t e m_e é a massa contida na fibra no tempo t_e .

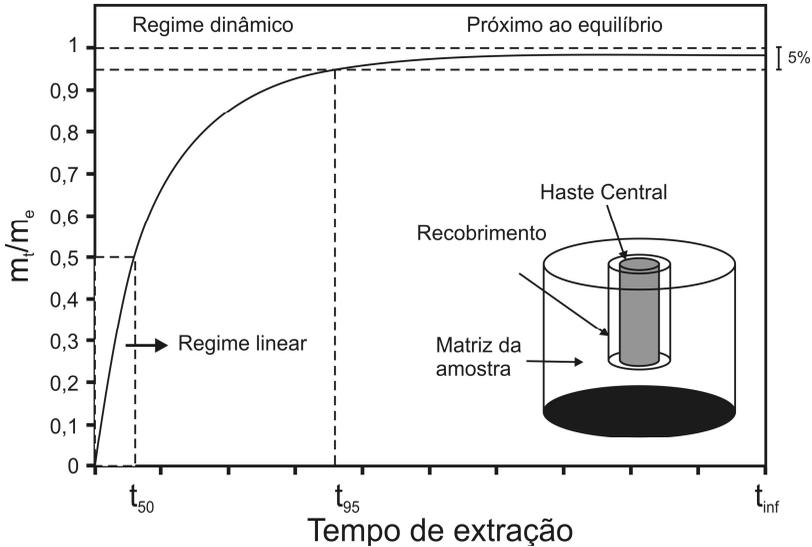


Figura 12 – Perfil teórico de extração de uma fibra de SPME exposta diretamente sobre uma matriz onde a difusão dentro do recobrimento determina a taxa de extração.

Fonte: Adaptado de (OUYANG e PAWLISZYN, 2007; PAWLISZYN, 1995).

Quando se trabalha com tempos de extração dentro do regime dinâmico (i.e. $t < t_{95}$), o controle de tempo é crítico, pois pequenas mudanças no tempo de extração resultam em grandes alterações na quantidade mássica retida na fase extratora. Já na região próxima ao equilíbrio (i.e. $t > t_{95}$) o tempo de extração não é fator crítico, sendo que pequenas variações no tempo não resultam em grandes variações na massa retida na fibra de SPME (VAS e VÉKEY, 2004).

2.4.2.2.2. A determinação do coeficiente de partição fibra-gás

Chai *et al.* (1993) apresentaram um procedimento experimental simples para determinação do coeficiente de partição em um sistema fibra-gás. A análise baseia-se na lei da partição de Nernst que governa a distribuição de um soluto em duas fases imiscíveis, de acordo com a equação (7), que pode ser reescrita da seguinte forma:

$$K_i^{f-g} = \frac{n_{fi}^e \cdot V_g}{n_{gi}^e \cdot V_f} \quad (21)$$

A quantidade de um determinado componente injetado em um cromatógrafo gasoso, dentro dos limites operacionais de cada detector, é proporcional a área do pico cromatográfico resultante.

De acordo com esta proporcionalidade, se uma determinada quantidade de um analito de interesse n_{fi}^e for extraída de uma solução gasosa de volume V_g e injetada em um CG, será obtida uma área cromatográfica A_{fi} correspondente a esta quantidade. Da mesma forma, se uma alíquota volumétrica V_g' dessa mesma solução, contendo uma quantidade mássica n_{gi}^e' do analito de interesse for injetada no CG (e.g. usando uma seringa *gas-tight*), será obtida outra área cromatográfica A_{gi} proporcional (CHAI e PAWLISZYN, 1995). Portanto, são válidas as seguintes correlações:

$$n_{fi}^e \propto A_{fi} \quad (22)$$

$$n_{gi}^e \propto A_{gi} \quad (23)$$

Aplicando o procedimento, será ocasionada uma redução da concentração mássica (e.g. mol/L) da solução gasosa decorrente da expansão volumétrica de V_g para $V_{exp} = V_g + V_g'$ quando uma alíquota da solução for retirada para injeção utilizando-se uma seringa *gás-tight*.

Portanto, deve-se garantir que $V_g' \ll V_g$, de forma que a expansão volumétrica não altere significativamente a concentração da solução gasosa.

Sendo essa a expansão volumétrica, isotérmica e com número de mols constante, esta pode ser descrita pela lei de Boyle-Mariotte:

$$P_g \cdot V_g = P_g' \cdot V_{exp} \quad (24)$$

Sendo P_g' a pressão do sistema depois da expansão. Considerando que $V_g' \ll V_g$, sabe-se que $V_{exp} \cong V_g$, portanto $P_g = P_g'$. Logo é cabível assumir que:

$$\frac{n_{gi}^e}{V_g} \propto \frac{n_{gi}^e'}{V_g'} \quad (25)$$

Assim sendo, a utilização do procedimento permite conhecer a relação entre n_{fi}^e e $n_{gi}^{e'}$ desde que estejam asseguradas essas hipóteses. Desse modo, a determinação experimental do valor do coeficiente de partição pode ser feita utilizando-se a seguinte equação:

$$K_i^{f-g} = \frac{A_{fi} \cdot V_g'}{A_{gi} \cdot V_f} \quad (26)$$

Qualquer alteração na solubilidade da fibra em relação aos compostos de interesse ou nas condições de termodinâmicas do sistema de extração afetará diretamente o coeficiente de partição (CHAI e PAWLISZYN, 1995; LORD e PAWLISZYN, 2000). Esse procedimento experimental pode ser aplicado tanto na determinação do coeficiente partição dos componentes de interesse, quanto na avaliação do efeito de interferências sobre o equilíbrio de fases.

2.4.2.2.1. Cálculo do volume de uma fibra

Fibras de SPME disponíveis comercialmente, preenchem um volume anular em torno da microfibra de sílica (Figura 9), geralmente têm comprimento $L=1\text{cm}$ e sua espessura varia de 7 a $100\mu\text{m}$, de forma que seu volume é dado pela seguinte equação:

$$V_f = \pi \cdot L \cdot (r_2^2 - r_1^2) \quad (27)$$

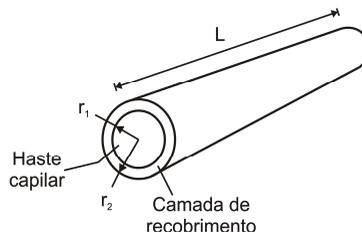


Figura 13 – Dimensões de uma fibra de SPME.

O valor de r_2 é considerado igual à metade do diâmetro nominal interno da agulha de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7- Bitolas padrão de tubos de aço utilizados na confecção de agulhas

Agulha	Diâmetro Externo Nominal		Diâmetro Interno Nominal		Espessura da Parede	
	mm	Tol. mm	mm	Tol. mm	mm	Tol. mm
23	0,635	-0.0000	0,318	-0.0000	0,152	-0,0127
24	0.559	-0.0000	0,292	-0.0000	0,127	-0,0127

Fonte: adaptado de (SIGMA-ALDRICH, 2011).

Estão disponíveis comercialmente, agulhas de bitolas 23 e 24. A bitola da agulha utilizada nas análises deve ser verificada para o cálculo do volume da fibra.

2.4.2.3. Efeitos de matriz

Os efeitos de matriz são causados pela influência que componentes presentes na matriz da amostra real podem ter sobre o equilíbrio de partição (i.e. ou de adsorção). Esses efeitos podem ocorrer por diversos motivos e de diversas formas.

Em fibras de SPME sólidas pode ocorrer competição pelos sítios de adsorção, o que pode influenciar na quantidade adsorvida de cada analito. Compostos com baixa afinidade pela fibra serão observados somente com baixos tempos de extração. Quando a fibra é exposta por longo período em uma mistura, os componentes de maior afinidade deslocam os menos afins, tomando seu lugar no adsorvente (LORD e PAWLISZYN, 2000).

Em alguns casos, o sistema de extração contém mais fases além da fase extratora e da fase fluída. Neste caso, sempre sucederá um equilíbrio em que as moléculas dos analitos poderão estar presentes em todas as fases. Zeng e Noblet (2002) estudaram o efeito da presença de sólidos e estrutura coloidais em suspensão em uma amostra de água, durante uma extração em *head-space*, utilizando uma fibra de SPME. Neste caso ocorrerá sempre um equilíbrio entre as cinco fases presentes no sistema. Os analitos vão se distribuir entre a fase aquosa, a fase gasosa, e a fase extratora (i.e. fibra de SPME), além de também serem retidos nas fases suspensas. Utilizando-se um modelo matemático e testes experimentais, os autores demonstraram a influência das fases suspensas no equilíbrio de fases, bem como apresentaram a formulação correta para tratamento de amostras complexas com SPME.

Um terceiro efeito, geralmente considerado em análises atmosféricas é o da umidade. Chai e Pawliszyn (1995) e Martos e Pawliszyn (1995), entretanto, publicaram resultados que demonstraram que uma fibra de PDMS de 100µm retém 10% menos massa em sistemas com mais de 90% de umidade relativa do ar. O estudo indicou que houve alteração pouco significativa da massa retida na fibra em condições de elevada umidade. O efeito da umidade na fibra líquida, como a que foi utilizada nesses estudos, é devido à absorção de água na fibra de SPME. Segundo Lord e Pawliszyn (2000), as quantidades extraídas de uma amostra no equilíbrio, variam somente se as propriedades da fibra se alterarem. Nesse caso, a extração de uma amostra atmosférica à elevada umidade relativa do ar pode resultar na absorção de grandes quantidades de água na fibra alterando o coeficiente de partição do sistema.

O efeito da umidade sobre fibras sólidas é interpretado como uma competição como mostrado no texto de Lord e Pawliszyn (2000) discutido anteriormente. Larroque, Desauziers e Mocho (2007) testaram a adsorção de dois compostos de grande afinidade e um de baixa afinidade por uma fibra de SPME de Carboxen em condições variadas de umidade relativa do ar. O estudo mostrou que os componentes com grande afinidade ao material de recobrimento sofreram menor influência de umidade em relação aos menos afins.

2.4.3. Preparação de soluções padrão

A preparação de soluções padrão na fase líquida consiste na tarefa simples de adicionar quantidades conhecidas dos compostos puros de interesse em uma determinada quantidade de um diluente. Os erros envolvidos na preparação de soluções estão geralmente relacionados à imprecisão dos instrumentos de medida ou a variações significativas de temperatura. A preparação de soluções padrão requer o uso de instrumentos de medição aferidos. A temperatura do ambiente de trabalho deve ser condicionada à temperatura de aferição dos instrumentos e as densidades utilizadas nos cálculos de concentração precisam ser corrigidas para essa temperatura de referência.

Depois de preparada, uma solução padrão líquida precisa ser armazenada adequadamente. O uso de recipientes herméticos evita perdas por evaporação, tratando-se de componentes com alta pressão de vapor. A Figura 14 mostra a relação entre a pressão de vapor dos componentes em questão.

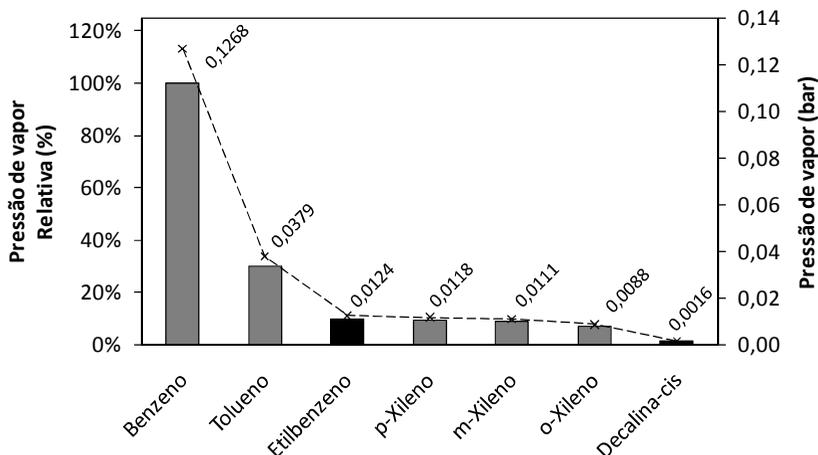


Figura 14 – Demonstrativo da relação entre as pressões de vapor dos compostos em estudo e a pressão de vapor do benzeno. Valores obtidos para temperatura de 25°C utilizando a equação de Antoine (barras cinza) e o método de Riedel para cálculo de pressões de vapor (barras pretas).
Fonte: (PERRY e GREEN, 1997).

Entretanto, além da evaporação, os componentes podem sofrer degradação natural. Geralmente, as soluções são armazenadas a baixas temperaturas (e.g. <5°C) para ajudar a estabilizar sua composição (SETTLE, 1997).

É comum em laboratório, armazenar soluções padrão em *vials* com septos faceados com teflon. O vazamento nesses recipientes ocorre geralmente pelo furo da camada de teflon que permite que os compostos entrem em contato com a camada de borracha utilizada para vedação. A perda de massa, nesse caso, será mais acentuada para os componentes que tiverem maior solubilidade na borracha. Assim, o uso de septos novos é imprescindível para o armazenamento adequado dos padrões.

O manuseio de soluções padrão durante análises de rotina é inevitável, portanto, havendo a possibilidade de alteração das soluções de calibração, é possível se fazer um controle de qualidade destas utilizando cartas de controle para avaliar as variações de concentração por tempo.

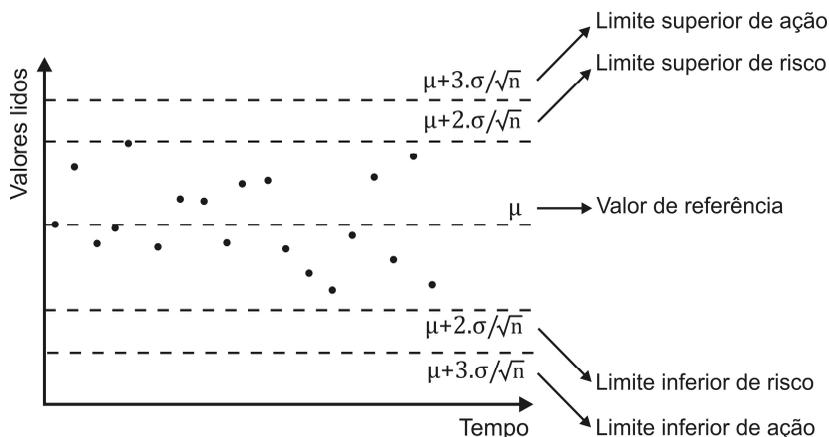


Figura 15 – Representação de uma carta de controle genérica em função do tempo.

Fonte: Adaptado de (HARRIS, 2007).

Uma carta de controle é a representação gráfica dos limites de confiança de uma distribuição gaussiana (HARRIS, 2007). Além do controle de qualidade do padrão, essa ferramenta pode ser aplicada para controle dos parâmetros de qualidade do método analítico como o erro relativo e diferença percentual (ver 2.4.2).

Na carta de controle mostrada na Figura 15, σ é o desvio padrão associado à precisão do processo de obtenção que objetiva o valor de referência μ (e.g. injeção de 1uL da solução padrão no CG) e n é o número de análises realizadas em cada avaliação de qualidade. Estatisticamente, 95,5% de todas as observações estão dentro de $\pm(2.\sigma)/\sqrt{n}$ e 99,7% estão dentro de $\pm(3.\sigma)/\sqrt{n}$ (SKOOG, WEST e HOLLER, 2004; HARRIS, 2007). Extrapolando-se um dos limites de ação, a solução padrão deve ser descartada e refeita.

O controle de qualidade do padrão pode ser feito aplicando-se as técnicas de padronização interna.

2.4.4. Cálculos de concentração em misturas gasosas

A concentração de uma amostra gasosa pode se expressa em partes por milhão (ppm) ou em unidades de massa por volume. Em sua definição, a expressão ppm é adimensional e pode ser representada por:

$$ppm = \frac{\text{partes}}{\text{milhão de partes}} \quad (28)$$

Substituindo partes pela unidade volumétrica de mililitros, obtém-se a definição de ppm volumétrico (ppm_v), de acordo com a seguinte relação:

$$ppm_v = \frac{mL}{1 \text{ milhão de mL}} = \frac{\mu L}{L} = \frac{nL}{mL} = \frac{pL}{\mu L} \quad (29)$$

Para expressar ppm_v em unidades de massa por volume (e.g. $\mu g/L$), é necessário conhecer o volume molar a uma dada temperatura e pressão de um determinado componente na fase gasosa. Como pode ser demonstrado pela lei dos gases ideais, um mol de qualquer gás ocupa 24,46 litros nas CPTP (i.e. $T_2 = 25^\circ C$ e pressão $P_2 = 760 mmHg$). Considerando $1ppm_v$ de benzeno na fase gasosa, obtém-se a seguinte relação:

$$1ppm_v = \frac{1\mu L}{L} \times \frac{1\mu mol}{24,46\mu L} \times \frac{78,11\mu g}{\mu mol} = 3,193 \frac{\mu g}{L} \text{ nas CPTP}$$

A demonstração acima revela que, mantendo as ordens de grandeza, a relação de ppm_v para gases equivale a uma concentração mássica dada em $\mu g/L$.

Sendo conhecido o número de mols n_{ig} de um determinado componente i contido em um volume V_1 , a concentração em ppm_v pode ser calculada e corrigida para as condições de temperatura T_2 e pressão P_2 de interesse a partir da seguinte equação:

$$ppm_v = 10^6 \times \frac{n_{ig} \cdot R \cdot T_1^2 \cdot P_2}{V_1 \cdot P_1^2 \cdot T_2} \quad (30)$$

A concentração mássica, por sua vez, pode ser calculada em ng/L e corrigida para as condições de interesse pela seguinte relação:

$$C_{ig} = 10^9 \times \frac{n_{ig} \cdot PM_i \cdot T_1 \cdot P_2}{V_1 \cdot P_1 \cdot T_2} \quad (31)$$

Nas equações (30) e (31), R é a constante dos gases ideais, PM_i é o peso molecular com componente i , T_1 e P_1 são as condições de

temperatura e pressão a serem corrigidas para as condições de interesse. O valor de R deve ser dado em $atm.L/mol.K$, V_1 em litros, PM_i em g/mol e as temperaturas e pressões em K e atm respectivamente.

2.4.1. Diluição de soluções gasosas em ampolas de vidro

Durante o preparo de soluções de baixa concentração, na análise de amostras concentradas e, até mesmo na determinação do coeficiente de partição fibra-gás, pode haver a necessidade de se realizar uma diluição gasosa. A diluição gasosa nesses casos será sempre determinada por um processo particular de expansão isotérmica combinado com uma diluição de amostras comum. Ou seja, em ampolas de vidro, o procedimento é feito utilizando uma seringa *gas-tight* de volume adequado (Figura 16). Ao injetar a seringa através do septo de uma ampola e puxar o êmbolo, se promove uma expansão volumétrica isotérmica do sistema (RAO, 1997; SMITH, NESS e ABBOTT, 2004; WINTERBONE, 1997).

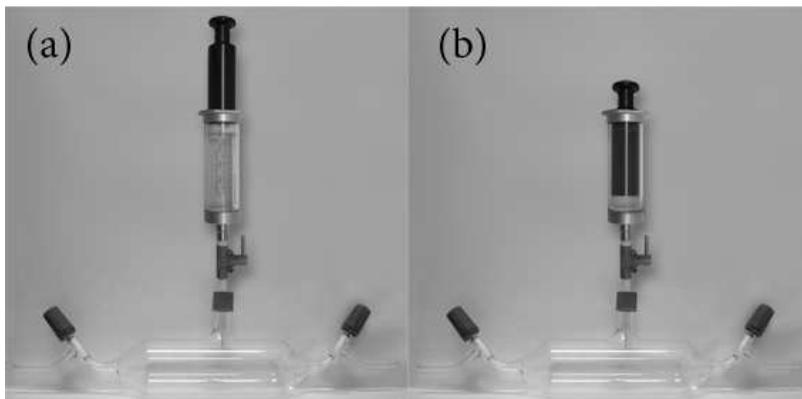


Figura 16 – Diluição de amostras gasosas em ampolas de vidro. (a) expansão volumétrica isotérmica, (c) adição com ou sem compressão isovolumétrica.

Em seguida, ao adicionar a massa contida na alíquota em uma segunda ampola, ocorrerá uma diluição comum com ou sem compressão isovolumétrica, pois a massa contida na alíquota ocupará agora o volume do recipiente. Para evitar o aumento da pressão interna na segunda ampola, uma alíquota de gás de mesmo volume da alíquota de amostra pode ser retirada antes da adição. Todavia, a primeira ampola pode ter sido preparada em condições diferentes da segunda, por

exemplo, quando a primeira ampola for uma amostra real coletada em condições atmosféricas e a segunda uma ampola com nitrogênio estabilizada a 40°C e 760mmHg (ver item 3.7). Nesse caso, o cálculo prévio das variações de pressão interna das ampolas pode mostrar se a diferença entre a pressão da alíquota de gás e a pressão da alíquota de amostra irá alterar significativamente a pressão final da segunda ampola. Verificada essa situação, deve-se levá-la em consideração nos cálculos.

No momento da adição, deve-se tomar o cuidado de apenas injetar o volume de gás e imediatamente remover a seringa, sem “bombear” o êmbolo mais de uma vez, como forma de evitar a adição da massa de analitos contida no volume morto da seringa *gas-tight* (e.g. volume interno da válvula e da agulha).

O cálculo de diluição é feito considerando as variações das condições internas da ampola antes e depois de cada transformação gasosa, a partir de uma equação de estado (RAO, 1997; SMITH, NESS e ABBOTT, 2004):

$$\frac{P_1 \cdot V_{g1}}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_{g2}}{T_2} \quad (32)$$

Após a determinação da nova pressão do sistema expandido, é possível calcular o número de mols total n dentro da alíquota de amostra através da lei dos gases ideais.

$$P \cdot V_g = n \cdot R \cdot T \quad (33)$$

Conhecendo-se a fração molar da mistura gasosa contida na ampola, determina-se então a quantidade de cada componente da mistura utilizando-se a seguinte equação (RAO, 1997; SMITH, NESS e ABBOTT, 2004):

$$x_{gi} = \frac{n_{gi}}{n} \quad (34)$$

Onde, x_{gi} é a fração molar de um determinado componente na fase gasosa e n_{gi} é o número de mols desse componente na mistura.

2.4.2. Figuras de mérito do processo de análise química: exatidão e precisão

O compêndio de metodologias SW-846 da EPA recomenda a avaliação da precisão da exatidão da metodologia analítica (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2009). Segundo Skoog, West e Holler (2004), a exatidão é a proximidade de um valor medido em relação ao valor verdadeiro. Esse parâmetro é expresso pelo erro absoluto de acordo com a equação (35).

$$e_a = x_j - x_v \quad (35)$$

Onde x_v é o valor verdadeiro e x_j é o valor lido que se pretende avaliar o erro nele contido.

Esse desvio pode ser quantificado na forma de um erro relativo (i.e. percentual), sendo calculado a partir da seguinte equação:

$$e_r = \frac{x_j - x_v}{x_v} \times 100 \quad (36)$$

Subtraindo o erro relativo da centena, este pode ser entendido como recuperação relativa.

O erro absoluto representa a tendência de um dado resultado que se está avaliando dentro de um critério de qualidade estatística. O compêndio SW-846 define este parâmetro através da fortificação de amostras reais com uma concentração conhecida dos compostos de interesse. O erro relativo permite avaliar a influência das diversas variáveis do processo de análise sobre os resultados produzidos. Nesse compêndio o erro absoluto é definido como *bias* (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2009).

Na metodologia analítica proposta, a exatidão, quando medida rotineiramente, permite avaliar os efeitos de fatores que podem afetar diretamente a eficiência do método, como efeitos de matriz, a capacidade de recuperação das fibras de micro-extração e a validade das curvas de calibração. Além disso, este parâmetro pode ser utilizado como critério para aceitação do procedimento de análise, a partir de análises de amostras de auditoria, onde a concentração nela é assumida com sendo o valor verdadeiro.

Já a precisão diz respeito à concordância entre vários resultados repetidos. Essa propriedade pode ser expressa pelo desvio padrão, de acordo com a equação (37) (HARRIS, 2007).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_j - \bar{x})^2}{(n - 1)}} \quad (37)$$

Onde \bar{x} é a média de todos os valores de x , sendo $j = 1, 2, 3, \dots, n$. O desvio padrão, quando dividido pela média dos valores que o geraram é denominado desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação (CV) (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2009).

$$DPR = CV = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100 \quad (38)$$

Quando estão disponíveis dois dados para comparação, é calculada a diferença percentual relativa (%DIF) de acordo com a seguinte equação:

$$\%DIF = \frac{x_1 - x_2}{\bar{x}} \times 100 \quad (39)$$

No método proposto, esses parâmetros podem ser usados para avaliar a precisão relacionada à técnica de micro-extração, como também a precisão de coleta, incluindo, neste caso, as possíveis variações durante o procedimento. A precisão da técnica de micro-extração pode ser calculada a partir da repetição da análise em uma única amostra (i.e. precisão de duplicata), enquanto a precisão de coleta pode ser avaliada por meio da coleta simultânea de duas amostras no mesmo ponto de coleta (i.e. precisão de replicata) (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999).

A Figura 17 demonstra a inter-relação entre exatidão e precisão.

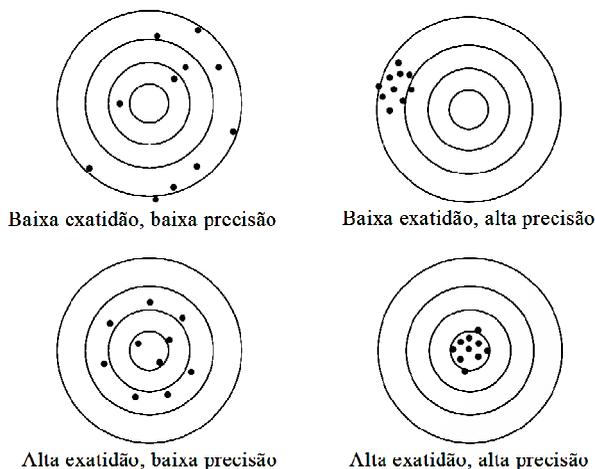


Figura 17 – Ilustração da interrelação entre exatidão e precisão.
 Fonte: (SKOOG, WEST e HOLLER, 2004).

O uso desses valores como critério para controle de qualidade depende do estabelecimento de limites de controle. O compêndio de metodologias SW-846 da EPA recomenda a definição da exatidão e precisão do método analítico, a partir da média histórica de cada valor mais ou menos três desvios padrão (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2009). As ações de controle de qualidade podem ser representadas nas cartas de controle.

2.4.3. Relação sinal-ruído e Limite de quantificação cromatográficos

Segundo Grob (1995), existem três parâmetros em um cromatograma que caracterizam a relação sinal ruído: a altura do pico S , a largura W_h e o ruído da linha-base N . A largura tem unidade de tempo (e.g. min.) e comumente é medida a meia-altura do pico cromatográfico. Já os outros dois parâmetros apresentam a unidade de resposta do detector utilizado (e.g. mV/min). A Figura 17 apresenta as cotas dessas medidas em um cromatograma.

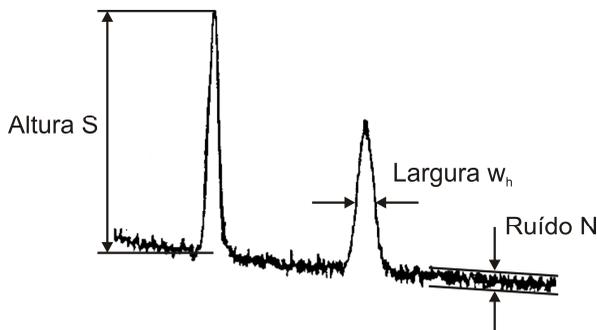


Figura 18 – Cromatograma ilustrando a altura e largura dos picos e o ruído da linha-base.

Fonte: Adaptado de (GROB, 1995).

A relação sinal-ruído $R_{S/N}$ é obtida dividindo-se a altura do pico de interesse pelo ruído de linha-base (S/N). Uma relação sinal-ruído de 2 indica 95% de probabilidade de um sinal representar um pico se o ruído for avaliado dentro de um intervalo de dez larguras de pico w_h . Se a relação sinal-ruído for de 2,65, então a probabilidade aumenta para 99% (GROB, 1995).

O limite inferior de quantificação (LIQ) de um método analítico pode ser definido como a menor quantidade que pode ser lida com boa confiabilidade estatística. Sob o ponto de vista da relação sinal-ruído uma leitura com $R_{S/N} = 3$ proporciona probabilidade >99% de o pico não ser um ruído. Todavia, é necessário que a leitura seja suficientemente exata e precisa (ver item 2.4.2) para ser assumida como limite de quantificação (SETTLE, 1997).

A EPA dos Estados Unidos, através da regulamentação federal (40 CFR 136 Apêndice B), define os procedimentos para determinação dos limites de detecção de métodos analíticos. Esses procedimentos têm por objetivo determinar a mínima quantidade de um analito que ainda permite a sua identificação na amostra com 99% de confiança (US NATIONAL ARCHIVES AND RECORDS ADMINISTRATION, 2007).

Na prática, são realizadas sete análises em replicata de amostras com concentração dos analitos de interesse de cinco vezes o LD estimado a partir das curvas de calibração para $R_{S/N} = 3$. O desvio padrão é então calculado e multiplicado por 3,143 que é o valor do t de Student para 99% de confiança para sete amostras (UNITED STATES

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999).

2.4.4. Calibração externa, Linearidade e sensibilidade

A calibração de um instrumento analítico é a determinação da relação entre o sinal de resposta do aparelho de medição e a quantidade de analito que gerou aquele sinal (SETTLE, 1997).

Geralmente, existe uma relação linear de calibração para a maioria dos instrumentos analíticos. Essa relação é descrita matematicamente pela equação de uma reta (i.e. $y = a \cdot x + b$). Em análises cromatográficas, a ausência do composto de interesse na amostra representa a ausência de sinal (e.g. teste em branco) e comumente se assume $b = 0$. O processo de calibração consiste então em determinar o coeficiente angular da reta, denominado fator de calibração.

Essa tarefa é realizada analisando-se soluções de concentrações conhecidas e verificando o sinal de resposta para cada uma delas. O ajuste linear dos dados revela o fator de calibração. A qualidade do ajuste é medida calculando-se o coeficiente quadrático de correlação r^2 de acordo com a seguinte equação (HARRIS, 2007).

$$r^2 = \frac{[\sum(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum(y_i - \bar{y})^2} \quad (40)$$

Onde \bar{x} é a média de todos os valores de x_i e \bar{y} é a média de todos os valores de y_i , sendo $i = 1, 2, 3, \dots, n$. Um bom ajuste dos dados experimentais em uma calibração é representado por valores de r^2 entre 0,995 e 1 (HARRIS, 2007).

Desvios significativos da linearidade podem indicar que a região de interesse na curva de calibração (i.e. geralmente altas concentrações) está fora da faixa linear. A Figura 19 demonstra esse comportamento.

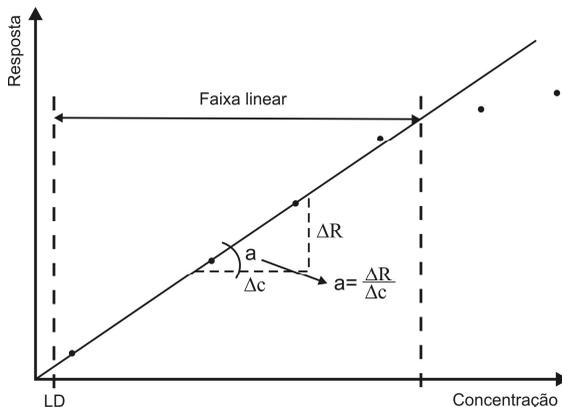


Figura 19 – Representação do desvio da linearidade em uma curva de calibração do um instrumento analítico.

Fonte: Adaptado de (SKOOG, WEST e HOLLER, 2004).

A faixa linear é a região da curva de calibração onde as concentrações têm uma relação linear com o sinal de resposta do instrumento analítico. O limite inferior da faixa linear é o limite de quantificação do método analítico e o limite superior é definido por um erro em relação à linearidade de até 5% (SKOOG, WEST e HOLLER, 2004).

Outra informação que pode ser obtida de uma curva de calibração é a sensibilidade do método para determinado analito. A sensibilidade de um sensor é medida pela inclinação da curva de calibração que indica o quão grande será a variação do sinal do sensor frente à variação de concentração da amostra (GROB, 1995).

Algumas considerações importantes devem ser levadas em conta para o uso de curvas de calibração externas quando se trata da análise de gases em ampolas utilizando fibras SPME. Os conceitos elucidados a seguir não têm origem em nenhuma referência, mas sim na interpretação da equação (8), considerando a compressibilidade dos gases e a necessidade de correção de volumes para as CPTP como forma de garantir a comparabilidade de dados de concentração de gases. A idéia fundamental de uma calibração externa está baseada no princípio de que amostras reais serão submetidas às mesmas condições de análise das amostras padrão e, portanto são diretamente comparáveis. Entretanto, no caso da análise de gases, a concentração de um composto varia em função da temperatura e pressão atmosféricas. Para que se possam fazer

comparações entre as concentrações em amostras reais e em amostras padrão (i.e. utilizar uma curva de calibração), o volume de gás adotado nos cálculos precisa ser corrigido para as CPTP. Esta correção é feita por intermédio da equação (1), que, quando aplicada para uma condição de temperatura e pressão de calibração pré-determinada, pode ser expressa da seguinte forma:

$$V_2^{cal} = F \cdot V_1^{cal} \quad (41)$$

Onde, V_2^{cal} é o volume corrigido para as condições padrão de análise e V_1^{cal} é o volume da ampola utilizada na calibração.

Por exemplo, se uma curva de calibração é gerada a partir da análise de amostras à temperatura $T_1^{cal} = 313,15K$ e pressão $P_1^{cal} = 760mmHg$ o fator de correção F para corrigir os valores de concentração para as CPTP será igual a 0,9521, sendo que:

$$F = \left(\frac{P_1^{cal}}{P_2} \right) \cdot \left(\frac{T_2}{T_1^{cal}} \right) \quad (42)$$

Onde P_2 e T_2 são as condições nas CPTP.

Assim são feitos os cálculos para determinação das concentrações da curva de calibração, que relaciona a área de um pico cromatográfico com concentrações corrigidas a partir das condições padrão de análise (i.e. $T_1^{cal} = 313,15K$ e pressão $P_1^{cal} = 760mmHg$ nesse caso). Ou seja, significa dizer que uma área cromatográfica, quando utilizada para cálculo da concentração a partir de uma curva de calibração, irá resultar em uma concentração equivalente C_{ig}^{eq} , referente à correção das condições de análise padrão.

Entretanto, em uma amostragem real, o volume da ampola pode ser ligeiramente diferente de V_1^{cal} , além de a coleta ser feita em condições variáveis de pressão e temperatura. Tais diferenças acabam por gerar fatores de correção diferentes de F , de forma que é necessário aferir o valor de C_{ig}^{eq} para um novo valor corrigido C_{ig}^{am} . Uma relação matemática pode ser estabelecida entre essas concentrações multiplicando C_{ig}^{eq} por um novo fator de correção F' . Esse leva em consideração o volume da ampola utilizada na amostragem, V_1^{am} , e as condições de temperatura e pressão medidas no momento da coleta, definidas como T_1^{atm} e P_1^{atm} , ou seja:

$$C_{ig}^{am} = C_{ig}^{eq} \cdot F' \quad (43)$$

Esse fator é na verdade a razão entre o volume corrigido para as condições de análise padrão V_2^{cal} e o volume corrigido para as condições de amostragem V_2^{am} . A partir da equação (1), podemos obter a seguinte relação para cálculo de F' .

$$F' = \frac{V_2^{cal}}{V_2^{am}} = \left(\frac{V_1^{cal}}{V_1^{am}} \right) \cdot \left(\frac{P_1^{cal}}{P_1^{am}} \right) \cdot \left(\frac{T_1^{am}}{T_1^{cal}} \right) \quad (44)$$

Para compreender a origem dessa expressão é necessário verificar que a equação (8) é dividida por $V_2 = V_1 \cdot P_1 \cdot T_2 / T_1 \cdot P_2$, sendo que, em se tratando do cálculo de concentrações de calibração a partir desta equação, V_2 é denominado V_2^{cal} .

Desde que sejam conhecidos os valores de V_1^{cal} , P_1^{cal} e T_1^{cal} , a equação (44) pode ser simplificada. Levando ainda em consideração o exemplo das condições padrão de análise, onde $V_1^{cal} = 0,274465 L$, a substituição da equação anterior na equação (8) resulta na seguinte expressão:

$$C_{ig}^{am} \cong 0,6661134 \cdot \frac{C_{ig}^{eq} \cdot T_1^{am}}{V_1^{am} \cdot P_1^{am}} \quad (45)$$

Essa então é a equação utilizada no cálculo das concentrações corrigidas para as condições de amostragem a partir das curvas de calibração de Área *versus* Concentração nas CPTP preparadas a $T_1^{cal} = 313,15K$ e $P_1^{cal} = 760mmHg$.

Como pôde ser observado, a correção das concentrações equivalentes é feita tomando como base a pressão de calibração P_1^{cal} . Portanto, assim como a temperatura, é necessário que as soluções de calibração sejam preparadas todas a mesma pressão de referência. Caso não seja possível, considera-se a pressão de $760mmHg$ como referência para as calibrações, fazendo com que a correção dos volumes seja feita somente em função da temperatura, pois a pequena variação da pressão em condições atmosféricas de pressão (e.g. entre 755 e $760mmHg$ - o equivalente à $\pm 0,658\%$) permite que seja adotado esse procedimento sem aumento significativo dos erros analíticos.

2.4.5. Compostos de recuperação e análise em branco

A análise em branco consiste na avaliação de uma amostra isenta de analitos. Nesta análise devem ser aplicados todos os procedimentos de um processo de análise convencional. A estratégia pode ser adotada como forma de averiguar e prevenir contaminações laboratoriais e durante o transporte das amostras (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1992).

Outro problema observado em laboratório é a perda de analitos em amostras armazenadas. Esse fenômeno pode ocorrer por diversas causas que geram incertezas e induzem a erros analíticos muitas vezes imperceptíveis. Durante o desenvolvimento da metodologia analítica é necessário rastrear as causas como forma de evitar os problemas delas advindos, sendo estas, monitoradas e controladas durante as análises de rotina. Utilizam-se para isso os *surrogates*. Esses componentes químicos geralmente são similares aos analitos no que diz respeito às suas propriedades físico-químicas e seu comportamento no processo analítico (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1992). Por meio do cálculo da recuperação de um *surrogate*, é possível inferir sobre problemas como alterações de composição e instabilidade de amostras, vazamentos em dispositivos de armazenamento de gases, efeitos de matriz, etc. Para que seu uso seja eficaz, naturalmente este composto não deve ser facilmente encontrado em amostras ambientais. O problema pode também ser sobreposto pelo uso de vários compostos de recuperação quando aplicável.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem o desígnio de apresentar os procedimentos experimentais adotados na definição da metodologia de análise de BTEX proposta neste trabalho.

3.1. CROMATÓGRAFO GASOSO

Para realização dos testes preliminares e definição da metodologia analítica, foi utilizado um cromatógrafo gasoso GC-17A da Shimadzu[®] com um detector de ionização por chama e um auto-injetor Shimadzu[®] AOC-5000. A coluna cromatográfica instalada foi uma DB-5 J&W Scientific (ref. 122-5032) com 30 metros de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme.

No estudo, foram adotados quatro métodos cromatográficos diferenciados. O método 1, mostrado no Quadro 4, foi configurado para permitir a separação cromatográfica dos BTEX em um curto tempo de análise visando economizar recursos de cromatografia. O método foi adotado nos ensaios de controle de qualidade dos padrões, cujas análises foram feitas por injeções líquidas.

Rampa de temperatura	50°C por 3min, 15°C/min. a 110°C por 0min, 45°C/min. a 260°C por 5min.
Pressão do gás de arraste	50 kPa
Split	80:1
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura do detector	280°C
Tipo de coluna	DB-5 30m Length / 0,25mm I.D. / 0,25µm Film
Tipo de liner	Split / I.D. 3,1mm

Quadro 4 – Condições operacionais do cromatógrafo gasoso configuradas para injeção líquida.

O método 2 foi desenvolvido também para permitir a separação cromatográfica dos BTEX em um curto tempo de análise, mas por injeção via SPME ou seringas *gas-tight*.

Rampa de temperatura	50°C por 4min, 10°C/min. a 110°C por 0min, 45°C/min. a 260°C por 5min
Pressão do gás de arraste	50 kPa
Split	5:1
Temperatura do injetor	270°C
Temperatura do detector	280°C
Tipo de coluna	DB-5 30m Length / 0,25mm I.D. / 0,25µm Film
Tipo de liner	Split / I.D. 3,1mm ou SPME / I.D. 0,75mm

Quadro 5 – Condições operacionais do cromatógrafo gasoso configuradas para injeção via SPME ou seringas *gas-tight*.

Já o método 3, apresentado no Quadro 6, foi configurado visando reduzir ao máximo a interferência dos contaminantes da gasolina sobre os picos cromatográficos dos BTEX.

Rampa de temperatura	35°C por 10min., 5°C/min. a 110°C por 0 min., 45°C/min. a 280°C por 10 min.
Pressão do gás de arraste	40 kPa
Split	<i>Splitless</i> por 5 min.
Temperatura do injetor	270°C
Temperatura do detector	280°C
Tipo de coluna	DB-5 30m Length / 0,25mm I.D. / 0,25µm Film
Tipo de liner	SPME / I.D. 0,75mm

Quadro 6 – Condições operacionais do cromatógrafo gasoso utilizadas para separação dos BTEX na gasolina.

O quarto método configurado visa reduzir o tempo de análise, bem como implementar os cuidados necessários para a determinação dos coeficientes de partição (ver item 3.13) de acordo com o método proposto por Chai, *et al.* (1993).

Rampa de temperatura	50°C por 4min, 10°C/min. a 110°C por 0min, 45°C/min. a 260°C por 5min
Pressão do gás de arraste	50 kPa
Split	<i>Splitless</i> por 5 min.
Temperatura do injetor	270°C
Temperatura do detector	280°C
Tipo de coluna	DB-5 30m Length / 0,25mm I.D. / 0,25µm Film
Tipo de liner	SPME / I.D. 0,75mm
Purga do septo	0 ml/min

Quadro 7 – Condições operacionais do cromatógrafo gasoso utilizadas para determinação dos coeficientes de partição.

3.2. MICRO-SERINGAS

A diluição de amostras gasosas foi feita utilizando uma micro-seringa *gas-tight* de 25mL, da marca Hamilton®, com válvula. Esta válvula permitiu a diluição de amostras contidas em ampolas sob condições de pressão e temperatura diferentes das condições ambientes. A mesma seringa, sem a válvula, foi utilizada para medição de grandes volumes de solvente nas diluições em fase líquida (Figura 20– a).

O preparo de soluções padrão foi feito utilizando seringas *gas-tight* de 500 μ L e 50 μ L, também da Hamilton® (Figura 20– c e d) e as adições de padrão nas ampolas utilizando uma micro-seringa de 10 μ L da Hamilton® instalada no auto-injetor (Figura 20– b).

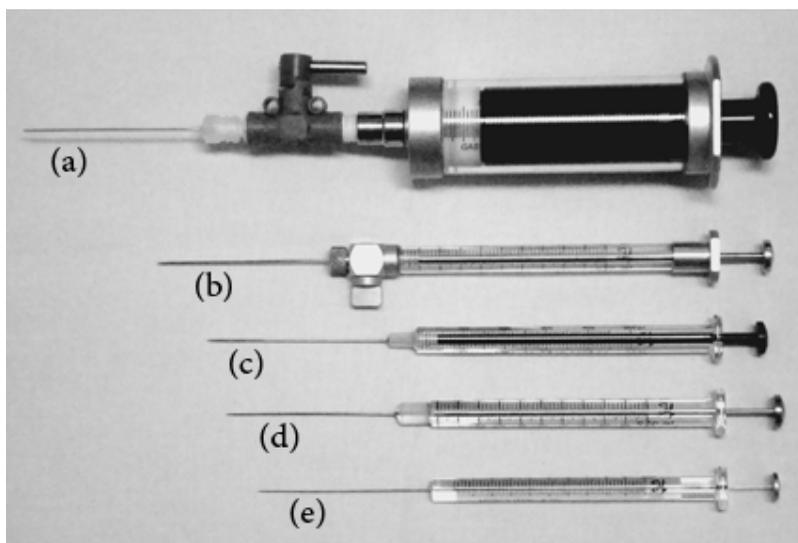


Figura 20 – Micro-seringas utilizadas nos ensaios laboratoriais. (a) 25mL *gas-tight* com válvula , (b)250 μ L *gas-tight* com válvula, (c) 500 μ L *gas-tight*, (d) 50 μ L *gas-tight*, (e) 10 μ L para líquido.

3.3. FIBRA DE MICRO-EXTRAÇÃO

Neste estudo, foi utilizada uma fibra de microextração composta de polidimetilsiloxano, com espessura de filme de 100 μ m da marca Supelco Analytical®. A fibra foi utilizada com um suporte manual para fibra de SPME, também fornecido pela mesma empresa (Figura 21).

A definição do tipo de fibra a ser utilizada no estudo levou em consideração dois fatores: a espessura e o material. A espessura da fibra diz respeito à quantidade de matéria que a fibra terá capacidade de reter como discutido anteriormente (ver item 2.4.2.1). Desta forma, optou-se por uma grande espessura, com o intuito de minimizar o limite de detecção do método analítico.

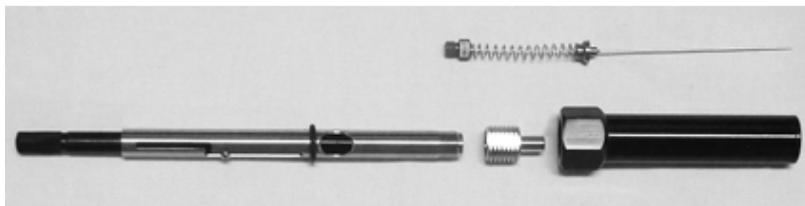


Figura 21 – Fibra de SPME e suporte manual.

Já o material apresenta duas características a serem notadas; sua afinidade pelos analitos e o tipo de recobrimento (i.e. polímero líquido ou sólido). O polidimetilsiloxano apresenta grande afinidade aos compostos apolares e é um polímero líquido. Esta última característica é importante, pois as fibras líquidas apenas sofrerão interferências da matriz em altas concentrações. Escolheu-se uma fibra líquida a fim de minimizar a influência dos diversos componentes presentes em amostras reais de vapores de gasolina.

3.4. CONTROLE DE TEMPERATURA

A limpeza das ampolas foi realizada utilizando uma estufa de secagem e esterilização da marca TECNAL® modelo TE-393/1 à temperatura aproximada de 150°C (Figura 22 - a). Os ensaios qualitativos e quantitativos foram realizados em uma incubadora refrigerada calibrada da marca TECNAL® modelo TE-424 que opera na faixa de 5 a 60°C com precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$ (Figura 22 -b).

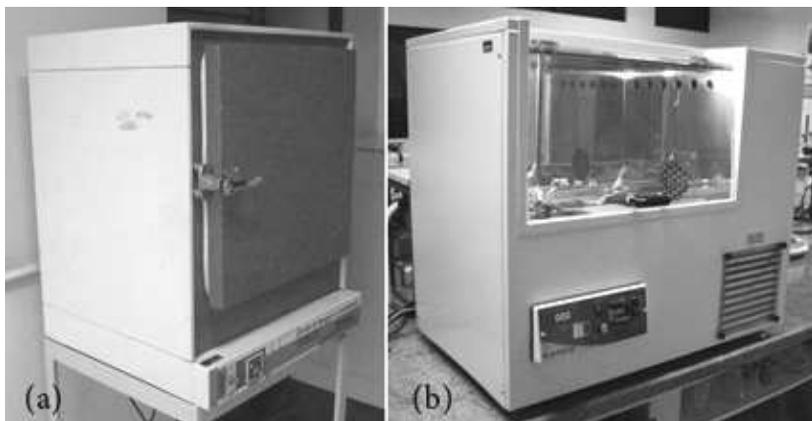


Figura 22 – Estufa e incubadora utilizadas nos ensaios para desenvolvimento da metodologia analítica. (a) estufa de secagem e esterilização, (b) incubadora calibrada.

3.5. PADRÕES ANALÍTICOS

Os compostos benzeno, tolueno, *m*-xileno, *p*-xileno e *o*-xileno foram adquiridos da Fluka[®], sendo os dois primeiros com pureza $\geq 99,9\%$ e os demais com pureza $\geq 99,5\%$. O etilbenzeno foi adquirido puro da Sigma-Aldrich[®], com pureza $\geq 99,8\%$. O isooctano, utilizado como composto de recuperação foi adquirido da Merck[®], com pureza $\geq 99,5\%$. A decalina foi obtida como mistura de isômeros *cis* e *trans* com pureza $\geq 99,0\%$ da Vetec[®].

3.6. PREPARAÇÃO E CONTROLE DE QUALIDADE DAS SOLUÇÕES PADRÃO

O padrão analítico de BTEX foi preparado misturando 100 μ L de benzeno, isooctano (*surrogate*), tolueno, etilbenzeno e *o*-xileno com 50 μ L de *m*-xileno e de *p*-xileno em um *vial* de 2mL, utilizando uma micro-seringa *gastight* de 100 μ L calibrada da Hamilton[®], totalizando um volume total de 600 μ L. Os compostos e a seringa foram equilibrados à temperatura de 20°C. As adições foram realizadas com a tampa do *vial* fechada, através do septo.

O controle de qualidade do padrão foi feito por meio da análise de rotina de uma solução diluída da mistura de padrões contendo uma quantidade de decalina como padrão interno. Esse composto foi

escolhido para essa função por ter baixa volatilidade, ser um hidrocarboneto e não co-eluir com nenhum dos compostos de interesse durante o processo de separação cromatográfica.

Uma diluição foi feita adicionando-se 500µL de metanol em um *vial* de 2mL e 10µL da solução padrão. A solução de padrão interno foi preparada adicionando-se 50µL de decalina em 1mL de metanol em um *vial* de 2mL. Uma última adição de 50µL da solução de padrão interno na solução diluída dos padrões foi feita e então essa mistura foi analisada a cada ação de controle.

Os padrões foram injetados no cromatógrafo em triplicata com o auxílio de um auto-injetor AOC-5000 da Shimadzu®, acoplado ao CG/DIC configurado de acordo com o método 1 (Quadro 4).

O valor verdadeiro das cartas de controle, para cada analito, foi assumido como sendo o resultado médio de dez análises de controle de qualidade realizadas imediatamente após a preparação do padrão analítico. Após essa determinação, uma análise de controle de qualidade foi realizada antes de cada uso do padrão, durante os testes quantitativos.

3.7. PROCEDIMENTO GERAL DE PREPARAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DAS AMPOLAS

Antes de cada teste, as ampolas foram lavadas e colocadas para secar na estufa a 150°C, sem os acessórios plásticos. Após o resfriamento e a recolocação dos plásticos, a ampola foi conectada a uma linha de nitrogênio puro para eliminação do ar de dentro do seu volume, aplicando-se uma vazão de 7 L/min durante 30 segundos. Após a limpeza, as ampolas eram pressurizadas até 10 psi para então serem levadas para estabilização à temperatura de interesse durante 15 minutos na incubadora. Atingida a temperatura correta, a válvula era aberta para estabilização da pressão e então, a temperatura e pressão atmosférica eram registradas para cálculos posteriores. A pressão atmosférica foi medida por um barômetro de Torricelli com precisão de 1mm e as temperaturas por meio de um termômetro com precisão de 1°C.

Para cálculos subsequentes o volume de cada ampola precisou ser determinado. Determinou-se o volume exato de cada ampola por meio da densidade, pesando-se o volume de água destilada que preencheu os recipientes.

3.8. TESTES DE ESTANQUEIDADE DAS AMPOLAS E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS

As ampolas foram confeccionadas em vidro borossilicato com uma boca para septo e duas válvulas do tipo *stop flow* para entrada e saída de gás, totalizando um volume interno de aproximadamente 270mL (Figura 23). Foram utilizados septos de silicone com 2mm de espessura faceados internamente por uma camada de teflon. Antes do teste de estanqueidade as ampolas foram pressurizadas a 10psi e então submersas num recipiente com água. Todas as ampolas foram submetidas a um teste de submersão em água para verificação da estanqueidade.



Figura 23 – Teste de submersão para verificação da estanqueidade das ampolas.

Os ensaios de preservação de amostras foram realizados através da adição de uma quantidade conhecida de BTEX nas ampolas e a posterior recuperação, após variações das condições de pressão e temperatura durante o armazenamento.

O primeiro teste consistiu em verificar a estabilidade de uma amostra armazenada em ampola, vedada com septo furado e submetida a grandes variações de temperatura (i.e. de 15 a 40°C). Nesse ensaio foram preparadas três ampolas, estabilizadas a 15°C, nas quais se adicionou 1µL da solução padrão. A análise cromatográfica via micro-

extração foi realizada imediatamente definindo as áreas cromatográficas relativas à concentração inicial de BTEX nos recipientes. Na seqüência, as ampolas foram armazenadas em estufa a 40°C e novamente analisadas mais duas vezes; após 3 horas e após 5 dias de armazenamento. O resultado do ensaio está apresentado em termos da recuperação percentual média dos BTEX.

O segundo teste visou averiguar a estabilidade de amostras armazenadas em condições ideais de armazenamento. Foi então preparada uma ampola, estabilizada à temperatura e pressão ambientes (i.e. 23°C e 760mmHg), contendo 1µL da solução padrão. Nesse caso, para preservar o septo, os padrões foram injetados na ampola sem tampa e imediatamente fechados com septos novos. Os testes realizados demonstraram que o método de adição não apresenta diferenças, em termos das áreas cromatográficas obtidas, em relação à adição com tampa fechada. Cada solução foi preparada quatro vezes, sendo que três delas foram analisadas imediatamente resultando em áreas cromatográficas médias dos BTEX. Essas áreas foram consideradas como sendo relativas à concentração inicial da quarta ampola, preparada adotando-se o mesmo procedimento. A ampola preparada por último foi então armazenada por um período de 33 dias, à temperatura ambiente e, então, analisada por cromatografia via micro-extração. O resultado está apresentado em termos da recuperação percentual dos BTEX. O método cromatográfico aplicado nesse ensaio está apresentado no Quadro 5.

3.9. TESTE DE MÚLTIPLAS EXTRAÇÕES

Para realização do teste, adicionou-se 1µL da solução padrão em uma ampola e foram feitas dez extrações subseqüentes. As amostras foram extraídas utilizando a fibra de microextração e injetadas no GC/DIC com as configurações apresentadas no Quadro 4. Os resultados estão apresentados na forma de um gráfico, da razão entre as áreas obtidas a cada extração, e as áreas da primeira extração *versus* o número de extrações.

3.10. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO

O tempo de equilíbrio foi determinado por meio de uma cinética de absorção. As ampolas foram estabilizadas a 40±1°C e pressão atmosférica, de acordo com os procedimentos destacados em 3.7.

Nesses experimentos foi adicionado 1µL da solução padrão em ampolas de aproximadamente 270ml, onde foram realizadas as

extrações via microextração para diversos tempos de exposição da fibra. Os ensaios foram realizados em triplicata e o cromatógrafo foi configurado de acordo com o método 2 (Quadro 5). Os resultados foram expressos em termos da razão entre as áreas cromatográficas obtidas para cada tempo e as áreas obtidas num tempo de quarenta e cinco minutos (i.e. tempo de equilíbrio).

3.11. CURVAS DE CALIBRAÇÃO

As curvas de calibração foram feitas preparando-se soluções gasosas padrão em ampolas de vidro e posterior análise cromatográfica via micro-extração. O cromatógrafo foi configurado de acordo com o método 3 (Quadro 6). Foi adotado um procedimento de diluição envolvendo três ampolas, onde se adicionou 5 μ L da solução padrão na primeira ampola ($V_1 = 0,275989$ L). Essas adições líquidas foram realizadas utilizando um auto-injetor AOC-5000 da Shimadzu®, por meio de uma adaptação feita ao cromatógrafo gasoso (Figura 24). Em seguida, uma alíquota gasosa de volume variável foi retirada da ampola, utilizando uma seringa *gas-tight* de 25mL, com válvula, e transferida para uma segunda ampola ($V_2 = 0,267859$ L). Uma nova alíquota também de volume variável foi então transferida da segunda ampola para a terceira ($V_3 = 0,274465$ L), concluindo o preparo da solução.



Figura 24 – Adaptação do auto-injetor para adição de padrões nas ampolas de coleta de gases.

O abaixo mostra o procedimento passo a passo para preparação de um ponto da curva de calibração em que se utilizou alíquotas de 10mL de gás nas diluições.

Etapa	Procedimento
Passo 1	Lavar ampolas (água, detergente e álcool etílico) e secar em estufa a 150°C.
Passo 2	Lavar seringa de 25mL com diclorometano, secar com N ₂ e levar à estufa a 40°C.
Passo 3	Esfriar ampolas e colocar os plásticos (tampas e válvulas).
Passo 4	Purgar o ar do interior das ampolas com nitrogênio gasoso a 7 L/min. durante 30 segundos e, por fim pressurizar ampolas até 10psi.
Passo 5	Colocar as ampolas na incubadora a 40°C e aguardar a estabilização da temperatura (e.g. 15min).
Passo 6	Abrir a tampa/válvula da ampola 1 para estabilização da pressão interna e anotar o valor da pressão atmosférica.
Passo 7	Adicionar 5uL do padrão analítico na ampola.
Passo 8	Deixar a ampola por 15 minutos a 40°C e retirar 10mL de gás da ampola 2 utilizando a seringa estabilizada a 40°C.
Passo 9	Bombear três vezes o volume da alíquota na ampola 1; na terceira vez retirar a alíquota de 10mL e transferir para ampola 2.
Passo 10	Injetar a seringa na ampola 2 empurrando o êmbolo uma única vez.
Passo 11	Deixar a ampola por 5 minutos a 40°C.
Passo 12	Enquanto isto purgar a seringa de 25mL com N ₂ e levar a estufa a 40°C.
Passo 13	Repetir os procedimentos 6 a 11 considerando agora as ampolas 2 e 3.
Passo 14	Expor a fibra de micro-extração no interior da ampola durante 15min e injetar no cromatógrafo.
Passo 15	Deixar a fibra por 5 minutos no injetor.

Quadro 8 – Passo a passo do procedimento adotado para preparo das soluções de calibração.

O último ponto da curva de calibração foi obtido a partir dos experimentos para determinação dos limites de detecção. Os procedimentos para esse ensaio estão descritos no item 3.12.

A concentração dos componentes nas ampolas foi calculada de acordo com a equação (31). Os resultados das calibrações estão apresentados na forma de ajustes lineares dos gráficos de área do pico cromatográfico *versus* concentração dos analitos nas CPTP.

3.12. DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

De acordo com os procedimentos da regulamentação federal (40 CFR 136 Apêndice B) dos Estados Unidos, uma estimativa do LD foi feita a partir da determinação do ruído da linha-base e da curva de calibração para um $R_{S/N} = 3$. O ruído da linha-base N foi determinado de acordo com o item 2.4.3 para todos os cromatogramas da curva de calibração, sendo utilizado o valor médio para os cálculos. Entretanto, o ruído é expresso na unidade de mV e precisa ser convertido para unidade de área, isto é, $mV \cdot min$. A relação entre área e altura dos picos foi representada na forma de um gráfico de Área *versus* $R_{S/N}$, onde os valores de $R_{S/N}$ foram calculados dividindo-se a altura média dos picos cromatográficos (i.e. média das triplicatas) de cada componente pelo valor de N obtido. Um ajuste linear dos gráficos permitiu estimar o valor da área do pico equivalente a $R_{S/N} = 3$. Conhecendo-se a área e com base nas curvas de calibração, foi determinada a concentração equivalente a uma altura de pico algumas vezes maior do que N.

Foi preparada uma solução contendo 500 μ L de metanol, 130 μ L de benzeno, 55 μ L de tolueno, 50 μ L de etilbenzeno, 30 μ L de *m*-xileno, 30 μ L de *p*-xileno e 40 μ L de *o*-xileno. Adicionou-se 5 μ L da mistura líquida em uma ampola estabilizada a 40°C e pressão atmosférica, e uma alíquota de 50 μ L de gás foi transferida para outra ampola estabilizada nas mesmas condições, utilizando um seringa *gas-tight* com válvula (Figura 20 - b). Dessa forma, foi preparada a concentração equivalente ao LD estimado para determinação dos LD do método.

A definição experimental do LD e do LIQ foi feita através da análise em duplicata de sete amostras, com concentração igual a duas vezes o valor estimado de LD para benzeno e tolueno e cinco vezes para etilbenzeno e *m,p,o*-xileno. A partir dos resultados obtidos, foram calculados o erro relativo (e_r) de cada análise, a diferença percentual (%DIF) das duplicatas e o desvio padrão (σ) das concentrações obtidas a partir da curva de calibração para as sete amostras. Os dois primeiros critérios foram empregados para controle de qualidade, enquanto o desvio padrão foi empregado na determinação do LD de acordo com a equação abaixo).

$$LD = t(n - 1, 1 - \alpha = 0,99) \cdot \sigma \quad (46)$$

Onde, $t(n - 1, 1 - \alpha = 0,99)$ é o valor apropriado de t de student para um nível de confiabilidade de 99% e um desvio padrão estimado com $n-1$ graus de liberdade. Para sete replicatas, o valor tabelado desta variável é 3,143.

Atendidos os critérios de qualidade para o erro relativo e para a diferença percentual, as concentrações analisadas foram adotadas como sendo o LIQ do método.

3.13. DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE PARTIÇÃO

Os coeficientes de partição foram determinados pelo procedimento apresentado por Chai, *et al.* (1993), detalhado no item 2.4.2.2.2. Foram preparadas três soluções gasosas injetando-se 1 μ L da mistura líquida de padrões utilizada na determinação do LD (ver item 3.12) em uma ampola estabilizada a 40°C e pressão atmosférica. Esta adição resultou nas concentrações de 159ppm_v para benzeno, 57 ppm_v para tolueno, 45 ppm_v para etilbenzeno, 33ppm_v para *o*-xileno e 53ppm_v somando-se *m*-xileno e *p*-xileno. As amostras foram então analisadas via micro-extração e utilizando-se uma seringa *gas-tight* com válvula (Figura 20-b), resultando em dois cromatogramas para cada amostra. Foram determinadas as áreas cromatográficas de cada composto, em cada análise, e o coeficiente de partição calculado a partir da equação (26). O volume da fase gasosa foi considerado igual ao volume da ampola e o volume da fibra de microextração foi calculado de acordo com o item 2.4.2.2.1.

Alguns cuidados são requeridos para garantir que os cromatogramas obtidos por meio das duas técnicas de injeção diferenciadas pudessem ser comparados. Ou seja, faz-se necessária a igualdade de condições no que tange a quantidade de massa que entra na coluna cromatográfica. Uma área cromatográfica obtida via SPME deve necessariamente ser equivalente à massa absorvida na fibra. Significa dizer que toda a massa desorvida no injetor precisa entrar na coluna sem divisão nem perdas significativas. O mesmo vale para a massa contida na alíquota de 50 μ L, injetada no cromatógrafo com a seringa *gas-tight*. Para garantir essas condições, as análises foram feitas no modo *splitless* e a purga do septo foi configurada para 0 mL/min e lacrada com um tampão. Isso garante que não haverá vazamento pela purga do septo durante injeções de gás (e.g. por aumento da pressão interna no injetor) e que toda a massa injetada irá diretamente para a coluna cromatográfica. As análises foram realizadas adotando-se o método 4 (Quadro 7) que implementa os cuidados mencionados.

Outro aspecto importante é o preparo de concentrações que estejam dentro da região linear de detecção, de acordo com as curvas de calibração. Isto garante que a quantidade mássica disponível para absorção não satura a capacidade da fibra, ou, em outras palavras, que é válida a relação de proporcionalidade entre a concentração do analito na fibra e na fase gasosa (ver item 2.4.2.2.1). A constatação foi realizada extrapolando-se as curvas de calibração e verificando se os resultados obtidos por SPME, nos ensaios de determinação dos coeficientes de partição, recaíam sobre a reta. O uso de concentrações mais elevadas foi feito com o intuito de facilitar o preparo de soluções. Nos dois métodos cromatográficos configurados para desenvolvimento das curvas de calibração e determinação dos coeficientes de partição, foram realizadas injeções *splitless* via microextração. Portanto, neste caso, as áreas cromatográficas obtidas, independentemente das rampas de temperatura, são proporcionais a massa injetada na coluna.

3.14. DESEMPENHO DA METODOLOGIA ANALÍTICA E CONTROLE DE QUALIDADE

O desempenho da metodologia analítica foi avaliada com base no controle do erro relativo e da diferença percentual calculados para os BTEX e para o isooctano, de acordo com o item 2.4.2. Os valores foram calculados a partir da análise em duplicata de uma série de dez amostras padrão. Foram preparadas ampolas com concentrações iguais ao segundo ponto da curva de calibração, segundo o procedimento apresentado no item 3.11. Os dados foram graficados na forma de cartas de controle e, através dos resultados obtidos, foi possível estabelecer parâmetros iniciais para o controle de qualidade. Para cada grupo de amostras coletadas, é necessário coletar uma amostra adicional que é fortificada em laboratório, utilizando uma solução padrão qualificada (ver item 3.6), para verificação da precisão e exatidão. Essa ação de controle permite calcular a influência da matriz daquele grupo de amostras sobre a absorção na fibra de micro-extração, na forma do erro relativo e da diferença percentual. Além disso, em todas as amostras adiciona-se também o *surrogate*, que permite calcular o erro relativo de cada análise individualmente.

Após a averiguação da qualidade da solução padrão de acordo com item 3.6, esta deve ser utilizada para validação de rotina da curva de calibração. Além dos testes, uma análise em branco a cada grupo de amostras coletadas demonstra a ausência de contaminações durante o manuseio e transporte de amostras.

3.15. TESTES COM AMOSTRAS REAIS

Os testes com amostras reais tiveram o objetivo de demonstrar a aplicabilidade da metodologia proposta para análises BTEX em vapores de gasolina. Foi realizada uma batelada analítica com quatro amostras de campo, um branco e uma amostra de controle laboratorial. Essa última foi analisada três vezes, sendo que, após a primeira análise, adicionou-se uma quantidade conhecida dos BTEX e do *surrogate* para o cálculo posterior do erro relativo e da diferença percentual. Na amostra em branco e nas amostras de campo, foi adicionada uma quantidade conhecida do *surrogate* para a determinação somente da diferença percentual.

A solução de adição do *surrogate* foi preparada misturando-se 10 μ L de isoctano em 40mL de metanol, enquanto a solução de adição para análise de controle laboratorial foi preparada adicionando-se 10 μ L de benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos e isoctano em 40 mL de metanol. A adição de 4 μ L dessas soluções nas ampolas de 270mL, em condições normais de temperatura e pressão, resulta em concentrações semelhantes às do segundo ponto das curvas de calibração (ver 4.6). Essas concentrações não são especificadas, pois variam em função da temperatura e pressão no momento das coletas.

Os resultados foram comparados com as cartas de controle de qualidade para avaliação da viabilidade analítica da metodologia proposta.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos, interpretações e discussões pertinentes.

4.1. RESULTADOS DO CONTROLE DE QUALIDADE DO PADRÃO ANALÍTICO

O objetivo principal do controle de qualidade do padrão analítico é criar parâmetros para avaliar quando uma solução padrão deve ser substituída. Isso foi feito por intermédio de uma carta de controle, em que foram estabelecidos os limites de variação da relação de áreas entre os analitos de interesse A_i e a decalina-*cis* A_{PJ} . Devido à grande diferença de volatilidade entre os compostos de interesse, sua perda por volatilização ocorrerá de forma diferenciada para cada analito, concentrando os menos voláteis e diluindo os de maior pressão de vapor (Figura 14). Como mencionado anteriormente, também é sabido que a absorção de compostos derivados de petróleo em borrachas ocorre de forma diferenciada, fazendo com que os compostos que têm menor “afinidade” pelo material do septo usado na vedação dos *vials* sejam preservados por mais tempo. Tal procedimento não visa controlar a exatidão do preparo de amostras para calibração e controle de qualidade, mas sim apenas garantir a repetibilidade dos procedimentos propostos.

Dessa forma, para fins de controle de qualidade do padrão, a relação de áreas deve manter-se dentro dos limites de três sigmas para análises em triplicata, durante o período de uso da mistura padrão. As figuras 25 a 29 mostram o controle de qualidade de cada componente durante o período de desenvolvimento da curva de calibração.

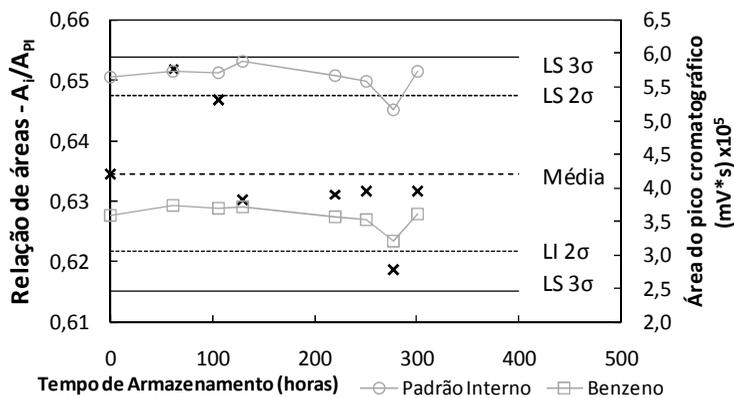


Figura 25 – Carta de controle da relação de área entre benzeno e decalina (padrão interno) por tempo de armazenamento da solução padrão.

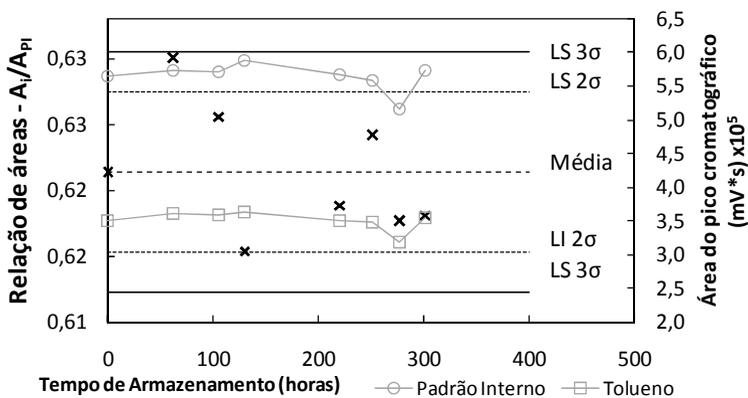


Figura 26 – Carta de controle da relação de área entre tolueno e decalina (padrão interno) por tempo de armazenamento da solução padrão.

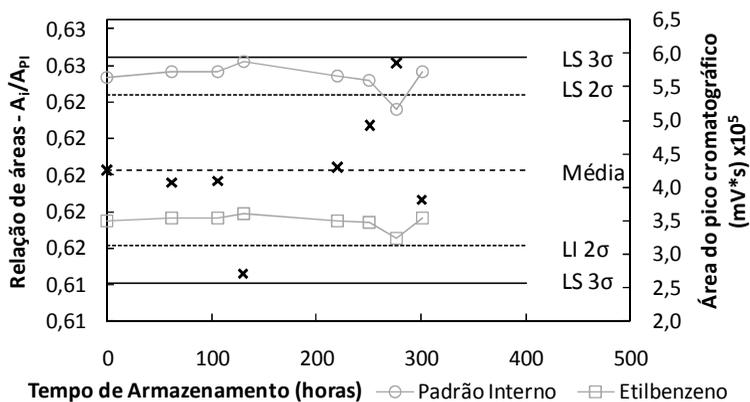


Figura 27 – Carta de controle da relação de área entre etilbenzeno e decalina (padrão interno) por tempo de armazenamento da solução padrão.

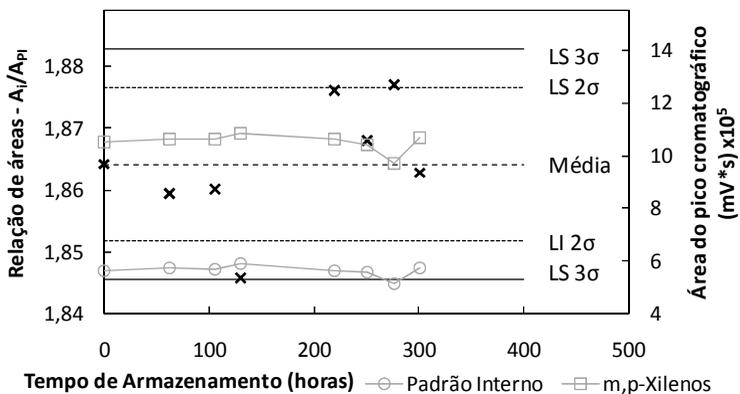


Figura 28 – Carta de controle da relação de área entre *m*, *p*-xilenos e decalina (padrão interno) por tempo de armazenamento da solução padrão.

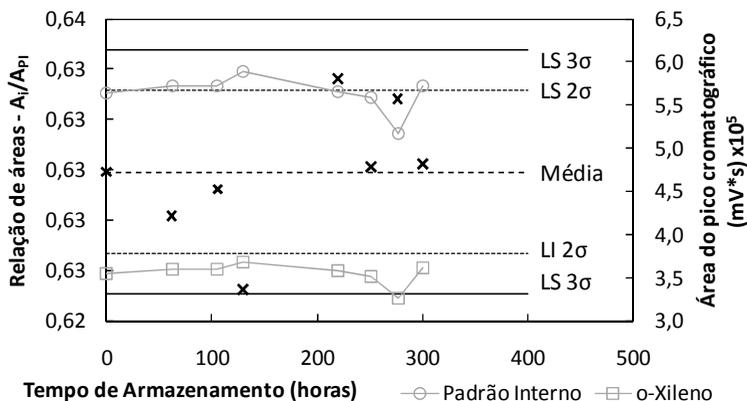


Figura 29 – Carta de controle da relação de área entre *o*-xileno e decalina (padrão interno) por tempo de armazenamento da solução padrão.

Nas figuras Figura 25 a 29, as linhas contínuas marcadas representam as áreas cromatográficas médias, obtidas a cada ação de controle (eixo da direita) e demonstram a repetibilidade dos experimentos de controle de qualidade do padrão. Nestes gráficos os limites de controle balizam os resultados obtidos durante as ações de controle de qualidade do padrão. A maioria dos pontos obtidos recaiu dentro do limite de dois sigmas e em nenhum dos casos foi extrapolado o limite de ação de três sigmas. Dessa forma, é possível afirmar que a solução padrão utilizada não sofreu alteração significativa dentro do período considerado (i.e. durante os procedimentos de calibração do cromatógrafo). Pode-se também considerar adequado o procedimento de manuseio e armazenamento das soluções padrão de BTEX adotado neste estudo.

4.2. RESULTADOS DOS TESTES DE ESTANQUEIDADE DAS AMPOLAS E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS

As ampolas de vidro foram, em primeiro momento, confeccionadas com torneiras comuns de teflon (Figura 30 - a). Os testes de submersão e análises de recuperação dos BTEX por cromatografia indicaram vazamentos nesses dispositivos, de forma que foram considerados inadequados para o uso em ampolas para coleta de gases.

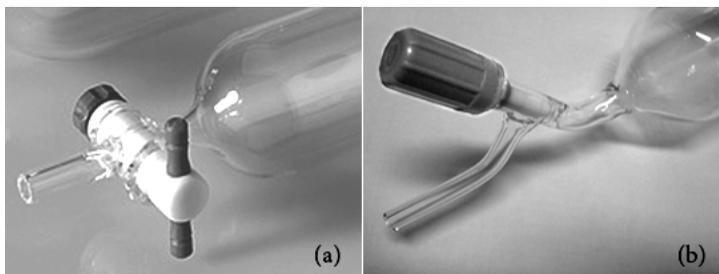


Figura 30 – Ilustração dos tipos de torneiras de teflon disponíveis para o uso em ampolas de vidro para coleta de gases. (a) torneiras e (b) válvulas *stop flow*.

As torneiras foram substituídas por válvulas *stop flow* de teflon (Figura 30 - b) e os testes de estanqueidade foram refeitos apresentando a estanqueidade adequada.

Após a constatação de estanqueidade, foram conduzidos os testes para verificação da estabilidade dos analitos dentro da ampola, em função do tempo de armazenamento, para duas condições diferentes de temperatura e pressão. Num primeiro teste, a ampola com septo já perfurado foi submetida a uma variação de temperatura de 15 a 40°C e, portanto, a uma compressão isovolumétrica em função desse aquecimento. Considerou-se que as condições atmosféricas variam em média dentro dessa escala, sendo essa condição considerada crítica. O gráfico da Figura 31 apresenta esses resultados.

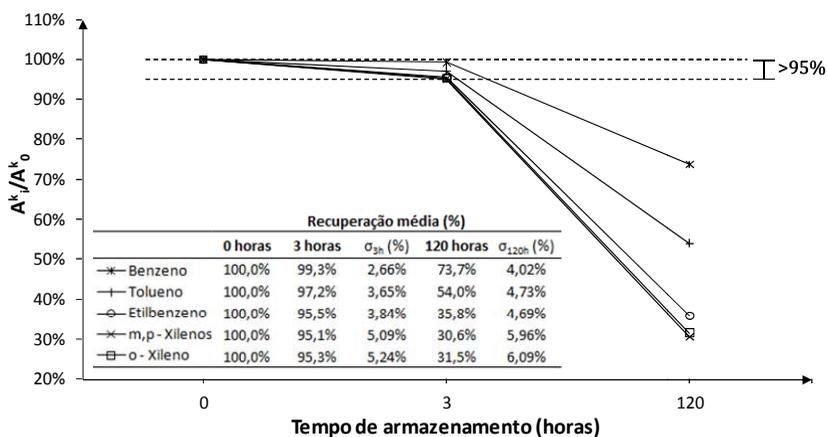


Figura 31 – Estabilidade de amostras de BTEX preparadas em ampola de vidro à temperatura de 15°C e armazenadas a 40°C sob condições de compressão isovolumétrica em função do aumento de temperatura.

De acordo com Martos e Pawliszyn (1997), o benzeno e o tolueno apresentam um menor coeficiente de partição com o PDMS. Observa-se, na Figura 31, que a perda de massa é mais acentuada para os compostos que têm maior solubilidade no PDMS (i.e. um polímero líquido). De acordo com os resultados da Figura 31, presume-se que o mesmo comportamento se reproduza na absorção desses hidrocarbonetos na borracha de silicone utilizada na vedação das ampolas. O ensaio demonstra que uma amostra contida em ampolas armazenadas nas condições críticas pode manter a concentração (i.e. >95%) de todos os compostos de interesse por até três horas. Dessa forma, a coleta de amostras utilizando septos furados não deve ser realizada, a menos que a análise seja feita imediatamente.

O segundo teste consistiu em reproduzir condições ideais de armazenamento, isto é, à temperatura média de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ com septo novo. A Figura 32 apresenta os resultados desse ensaio. A ampola de teste permaneceu armazenada entre 2 de fevereiro e 8 de março de 2011, representando um período de 33 dias.

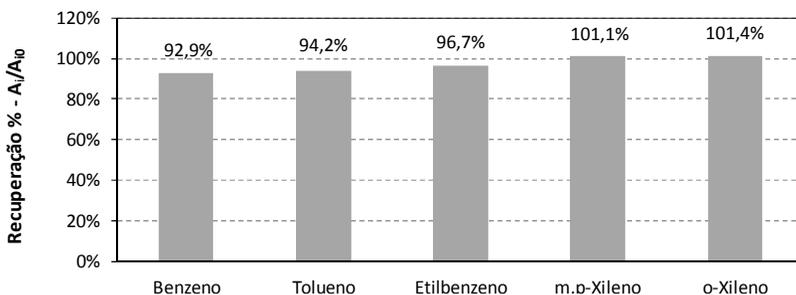


Figura 32 – Estabilidade de amostras de BTEX preparadas em ampola de vidro armazenadas a 20°C sob pressão atmosférica durante um período de 33 dias.

Os resultados indicam que a utilização de válvulas *stop flow* e septos novos é imprescindível para garantir a estabilidade das amostras em ampolas de vidro, podendo manter as concentrações dos analitos de interesse por até 33 dias com alteração de menos de 8%. Outro aspecto interessante a ser observado é que a perda de analitos utilizando septos novos foi mais acentuada para os compostos de maior pressão de vapor (Figura 14), evidenciando um mecanismo de vazamento diferente do observado em condições críticas de armazenamento.

4.3. RESULTADOS DOS TESTES DE MULTIPLAS EXTRAÇÕES

O teste visou averiguar se o volume das ampolas satisfaz a hipótese feita para obtenção da equação (9) onde se considerou que $V_f \ll V_g$. Na prática, significa avaliar se a realização de múltiplas extrações em uma mesma ampola descaracterizaria uma amostra. Foram feitas oito extrações subseqüentes de uma ampola de volume nominal igual a 270 mL, gerando o gráfico apresentado na Figura 33. Nesse gráfico A_i^k é área do pico cromatográfico do componente k na i ésima extração e A_0^k representa a área cromatográfica de cada componente obtida na primeira extração.

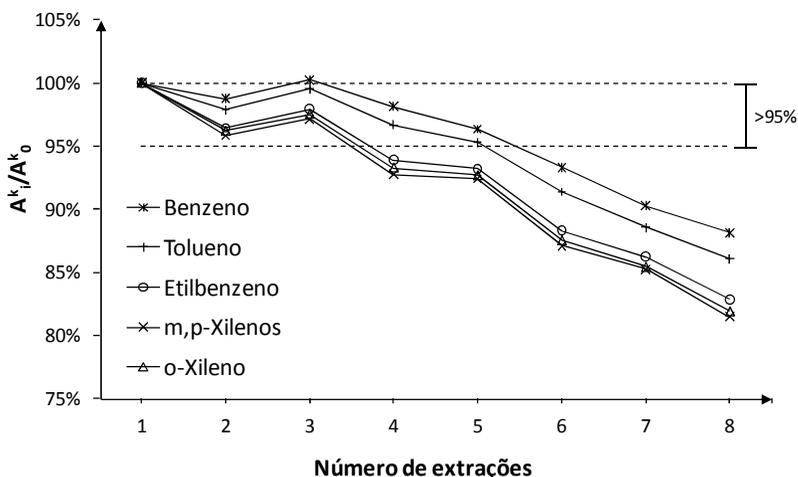


Figura 33 – Redução da massa contida numa ampola de 270 mL em função do número de extrações subseqüentes utilizando uma fibra de micro-extração de PDMS 100 μ m.

Admitindo um erro de 5% no processo de análise, o teste mostrou que as primeiras três extrações reproduzem os resultados e, a partir da quarta, há uma redução sistemática da massa contida no recipiente. Visando reproduzir a análise de uma amostra real, o ensaio avaliou o efeito global das influências no sistema, haja vista que além da remoção pela fibra de micro-extração, deve-se considerar também que a camada de teflon do septo é furada a partir da primeira extração, permitindo contato da amostra com o silicone. Esse fato adiciona um novo componente ao equilíbrio termodinâmico do sistema, acentuando a remoção dos componentes da fase gasosa por efeito de suas solubilidades no silicone.

Os resultados demonstram que o volume da ampola permite até três extrações da mesma amostra, sem alteração significativa da sua concentração. Os componentes benzeno e tolueno não sofreram redução significativa até a quinta extração. É possível então, considerar que a concentração dos analitos na fibra, no equilíbrio, depende somente do volume da fibra e a equação (9) pode ser aplicada para o volume da ampola testada.

4.4. RESULTADOS DOS ENSAIOS CINÉTICOS PARA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO

Os ensaios cinéticos têm o objetivo específico de determinar o tempo de equilíbrio de fases utilizando uma ampola de 270mL, sem agitação e aquecida à temperatura de $40\pm 1^\circ\text{C}$. As figuras 34 a 38 mostram a variação da massa em função do tempo de exposição da fibra.

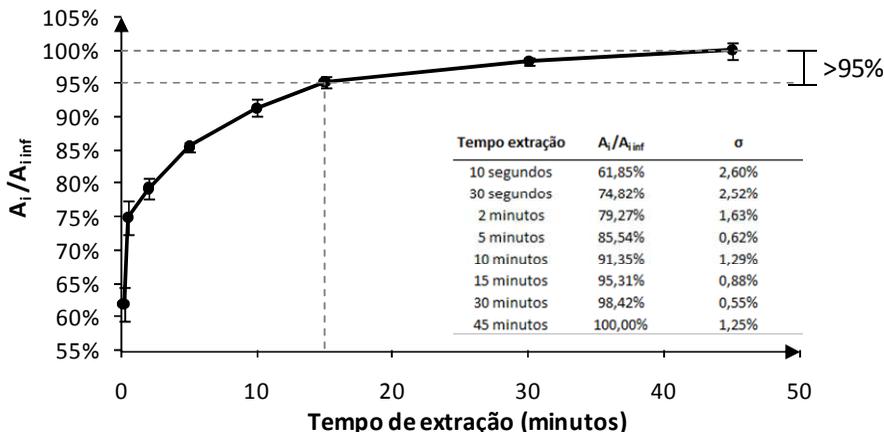


Figura 34 – Cinética de absorção do benzeno em uma fibra de micro-extração de PDMS 100µm, em ampola de vidro de 270mL, sem agitação.

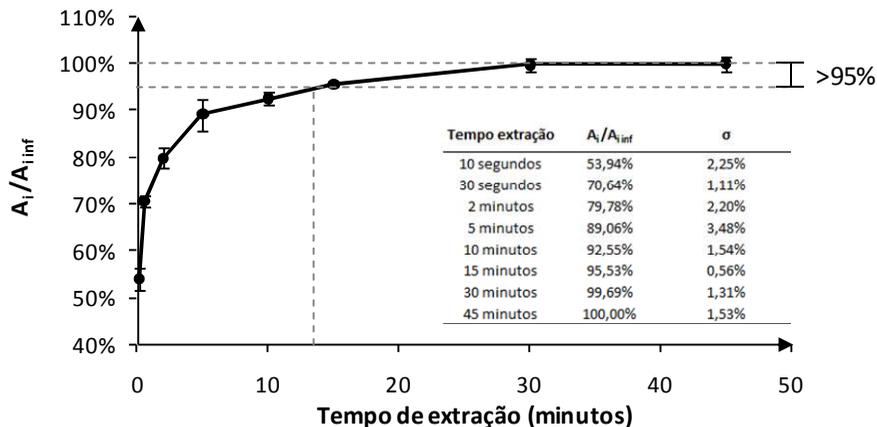


Figura 35 – Cinética de absorção do tolueno em uma fibra de micro-extração de PDMS 100 μ m, em ampola de vidro de 270mL, sem agitação.

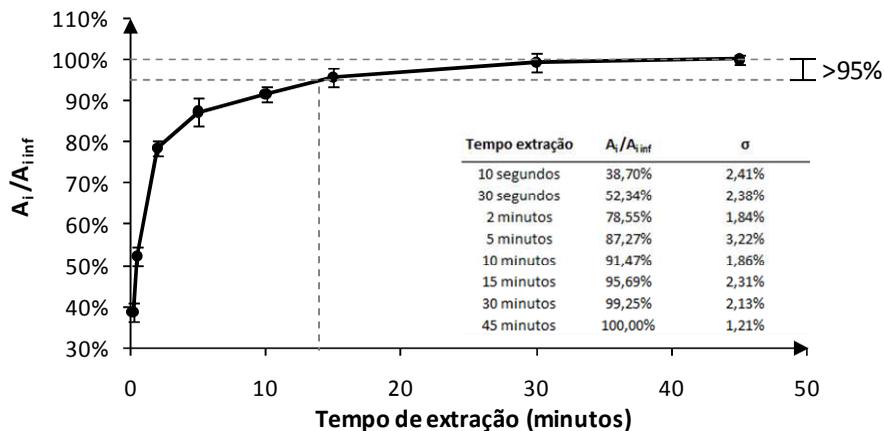


Figura 36 – Cinética de absorção do etilbenzeno em uma fibra de micro-extração de PDMS 100 μ m, em ampola de vidro de 270mL, sem agitação.

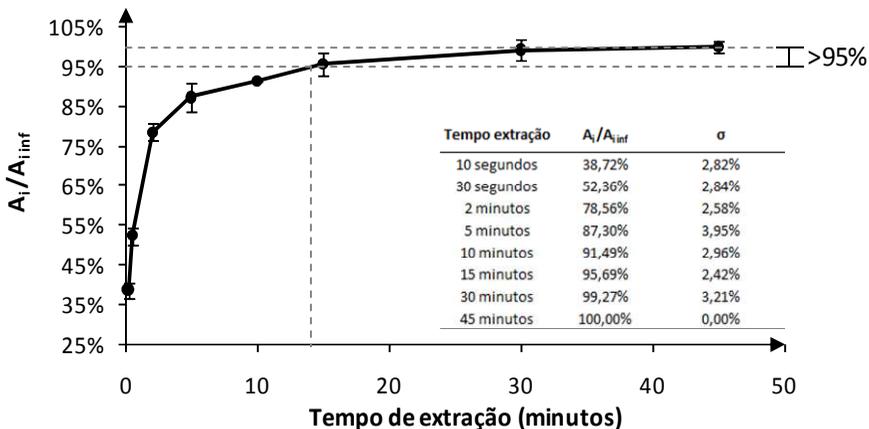


Figura 37 – Cinética de absorção do m, p-xilenos em uma fibra de micro-extração de PDMS 100 μ m, em ampola de vidro de 270mL, sem agitação.

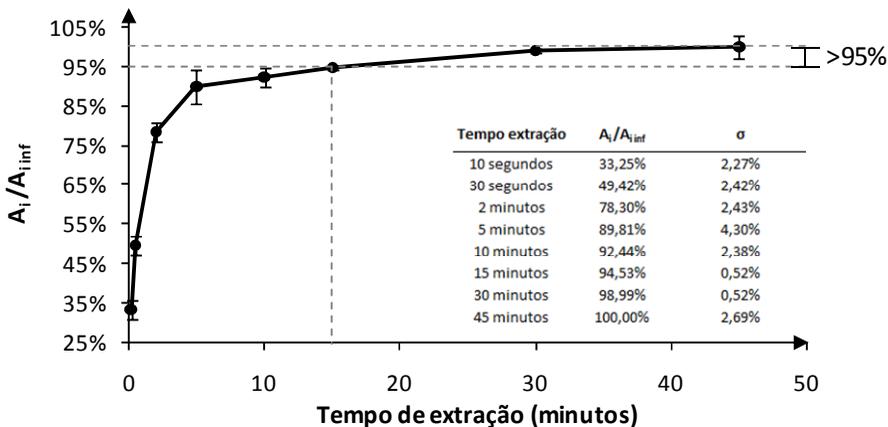


Figura 38 – Cinética de absorção do o-xileno em uma fibra de micro-extração de PDMS 100 μ m em ampola de vidro de aproximadamente 270mL, sem agitação.

Todos os compostos alcançaram o equilíbrio em aproximadamente 15 minutos, admitindo-se um erro de 5% no processo de análise. Os tempos de equilíbrio exatos foram calculados por interpolação linear dos dados experimentais, de acordo com a tabela a seguir.

Tabela 8 – Tempos de equilíbrio para extração estática de BTEX utilizando uma fibra PDMS de 100µm, em uma ampola de vidro de 270mL.

Composto	Tempo de equilíbrio (min.)
Benzeno	14,95
Tolueno	14,92
Etilbenzeno	14,89
m, p-Xilenos	14,89
o-Xileno	15,07

Tendo em vista que em sistemas estáticos (i.e. sem agitação) a difusão é o principal mecanismo de transferência de massa da matriz para a fibra de microextração, era esperado um elevado tempo de equilíbrio. Os tempos obtidos foram mais elevados do que os tempos utilizados nos trabalhos de Martos e Pawliszyn (1997). A extração via SPME em ampolas consiste de um sistema estático, portanto, os resultados experimentais são coerentes. Desta forma, foi adotado o tempo de 15 minutos como tempo de equilíbrio do método.

4.5. RESULTADOS DOS ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE PARTIÇÃO

A metodologia proposta para análise de BTEX armazenado em ampolas de vidro padroniza o aquecimento das amostras a 40°C, com o intuito de evitar a condensação dos analitos na parede do recipiente. A determinação do coeficiente de partição não é estritamente necessária para o desenvolvimento da metodologia, mas traz informações pertinentes sobre a possibilidade de se diminuir o limite de detecção do método. A idéia aqui é determinar o coeficiente de partição para a temperatura de 40°C, aplicando a metodologia proposta por Chai, *et al.* (1993), e extrapolar os dados utilizando o modelo descrito e validado por Martos e Pawliszyn (1997) (ver item 2.4.2.2.2).

Foram então determinados os coeficientes de partição de acordo com o procedimento descrito em 3.13. Os dados foram calculados pela equação (26) e comparados com os resultados apresentados pelos autores. A fibra utilizada nos dois estudos tem espessura de filme igual a 100µm, comprimento de 1cm e

bitola da agulha 23. O volume calculado de acordo com o item 2.4.2.2.1 é igual a 0,69 μ L. A Tabela 9 mostra a comparação considerando-se o erro relativo entre os valores obtidos experimentalmente e os dados disponíveis na literatura de referência.

Tabela 9 – Comparação entre os coeficientes de partição experimentais obtidos para temperatura de 40°C em ampolas e os valores extrapolados para a mesma temperatura pelos ajustes lineares propostos por Martos e Pawliszyn (1997).

Composto	$K_{\text{exp}} (40^{\circ}\text{C})$	DPR_{exp}	$K_{\text{autor}} (40^{\circ}\text{C})$	e_r
Benzeno	134,4	1,86%	145	-7,55%
Tolueno	397,6	0,76%	373	6,69%
Etilbenzeno	953,6	2,08%	963	-0,93%
<i>m, p</i> -Xilenos	1030,4	4,07%	--	--
<i>p</i> -Xileno	--	--	1089	--
<i>o</i> -Xileno	1264,2	2,31%	1297	-2,50%

NOTA: Os valores K_{autor} foram obtidos a partir dos modelos lineares propostos para a temperatura de 40°C.

É sabido que a determinação dos coeficientes de partição pode ser significativamente afetada por erros experimentais e, principalmente, por eventuais variações no comprimento real das fibras comercializadas em relação aos valores nominais utilizados nos cálculos (MARTOS e PAWLISZYN, 1997). Os experimentos realizados para determinação do coeficiente de partição apresentaram desvios padrão relativos menores que 4,1% e demonstram boa repetibilidade. Os resultados desses experimentos foram bastante próximos dos dados encontrados na literatura (MARTOS e PAWLISZYN, 1997). Observando os erros relativos, percebe-se uma boa reprodutibilidade dos experimentos. Os coeficientes de partição para etilbenzeno e *o*-xileno apresentaram valores menores do que 2,5%, enquanto o benzeno e o tolueno apresentaram erros menores do que 7,6% quando comparados com os dados de referência.

A partir dos coeficientes de partição obtidos, foi determinada a correlação entre esses parâmetros e a temperatura, utilizando três modelos empíricos diferentes para o cálculo do calor de vaporização dos componentes da mistura. Uma estimativa foi feita para os compostos *m*-xileno e *p*-xileno, utilizando a média dos valores das propriedades físico-químicas dos analitos para os cálculos. Essa aproximação foi feita, pois estes isômeros não são separados na coluna cromatográfica pelo método configurado (i.e. método 4),

sendo portanto quantificados de forma total. Os resultados estão apresentados nas tabelas a seguir.

Tabela 10 – Comparação entre parâmetros a e b da equação (16) determinados a partir do modelo de Riedel e dos coeficientes de partição experimentais a 40°C e os valores apresentados por Martos e Pawliszyn (1997).

Composto	a_{lit}	b_{lit}	a_{autor}	b_{autor}	e_r entre a_{lit} e a_{autor}	e_r entre b_{lit} e b_{autor}
Benzeno	1808	-3,980	2025	-4,304	-10,71%	-7,53%
Tolueno	1965	-4,037	2189	-4,419	-10,26%	-8,63%
Etilbenzeno	2122	-4,191	2252	-4,208	-5,76%	-0,41%
<i>m, p</i> -Xilenos	2142	-4,224	--	--	--	--
<i>p</i> -Xileno	2127	--	2234	-4,097	--	--
<i>o</i> -Xileno	2156	-4,181	2316	-4,283	-6,91%	-2,37%

Tabela 11 – Comparação entre parâmetros a e b da equação (16) determinados a partir do modelo de Vetere e dos coeficientes de partição experimentais a 40°C e os valores apresentados por Martos e Pawliszyn (1997).

Composto	a_{lit}	b_{lit}	a_{autor}	b_{autor}	e_r entre a_{lit} e a_{autor}	e_r entre b_{lit} e b_{autor}
Benzeno	1854	-4,135	2025	-4,304	-8,44%	-3,92%
Tolueno	2013	-4,202	2189	-4,419	-8,04%	-4,92%
Etilbenzeno	2168	-4,345	2252	-4,208	-3,73%	3,25%
<i>m, p</i> -Xilenos	2186	-4,373	--	--	--	--
<i>p</i> -Xileno	2174	--	2234	-4,097	--	--
<i>o</i> -Xileno	2204	-4,343	2316	-4,283	-4,85%	1,40%

Tabela 12 – Comparação entre parâmetros a e b da equação (16) determinados a partir do modelo de Liu e dos coeficientes de partição experimentais a 40°C e os valores apresentados por Martos e Pawliszyn (1997).

(continua)						
Composto	a_{lit}	b_{lit}	a_{autor}	b_{autor}	e_r entre a_{lit} e a_{autor}	e_r entre b_{lit} e b_{autor}
Benzeno	1826	-3,701	2025	-4,304	-9,85%	14,00%
Tolueno	1977	-3,715	2189	-4,419	-9,66%	15,92%
Etilbenzeno	2121	-3,793	2252	-4,208	-5,83%	9,86%
<i>m, p</i> -Xilenos	2136	-3,807	--	--	--	--

Tabela 12 – Comparação entre parâmetros a e b da equação (16) determinados a partir do modelo de Liu e dos coeficientes de partição experimentais a 40°C e os valores apresentados por Martos e Pawliszyn (1997).

Composto	a_{lit}	b_{lit}	a_{autor}	b_{autor}	(conclusão)	
					e_r entre a_{lit} e a_{autor}	e_r entre b_{lit} e b_{autor}
<i>p</i> -Xileno	2124	--	2234	-4,097	--	--
<i>o</i> -Xileno	2161	-3,800	2316	-4,283	-6,68%	11,28%

Nas tabelas 10, 11 e 12, a_{lit} representa os coeficientes angulares da equação (16) para cada componente, estimados a partir de dados de temperatura e pressão críticas disponíveis na literatura. Os coeficientes lineares b_{lit} foram calculados a partir das mesmas propriedades críticas com referência nos coeficientes de partição determinados experimentalmente a 40°C. Analisando as tabelas, é possível perceber que todos os três modelos propostos subestimaram os coeficientes angulares.

O cálculo dos coeficientes angulares é independente dos coeficientes de partição e é diretamente proporcional ao calor de vaporização. Desta forma, a definição do melhor modelo para o cálculo de ΔH^{vap} foi formada com base na análise dos erros relativos desses coeficientes angulares em relação aos dados experimentais apresentados por Martos e Pawliszyn (1997). A Figura 39 apresenta o módulo desses erros e sintetiza a aferição.

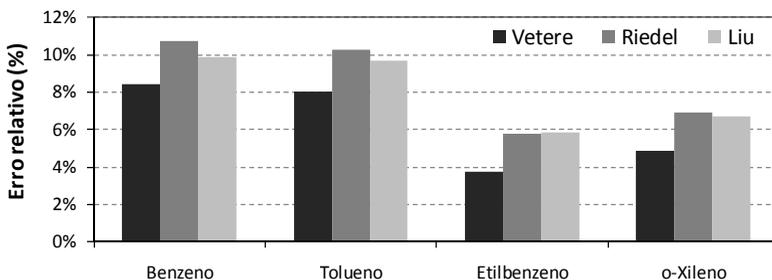


Figura 39 – Erro relativo dos coeficientes angulares dos gráficos $\log(K)$ versus $1/T$ determinados a partir de três modelos empíricos para cálculo do calor de vaporização em relação aos dados apresentados por Martos e Pawliszyn (1997).

O modelo de Vetere apresentou melhores resultados e permite o cálculo do coeficiente angular com erro de aproximadamente 8,5% para benzeno, 8% para tolueno e menos de 5% para o etilbenzeno e *o*-xileno. Os demais modelos apresentam erros entre 5 e 11% para todos os compostos. O gráfico a seguir mostra a correlação entre o $\log(K)$ versus $1/T$, obtida a partir do modelo de

Vetere com referência nos coeficientes de partição determinados experimentalmente a 40°C.

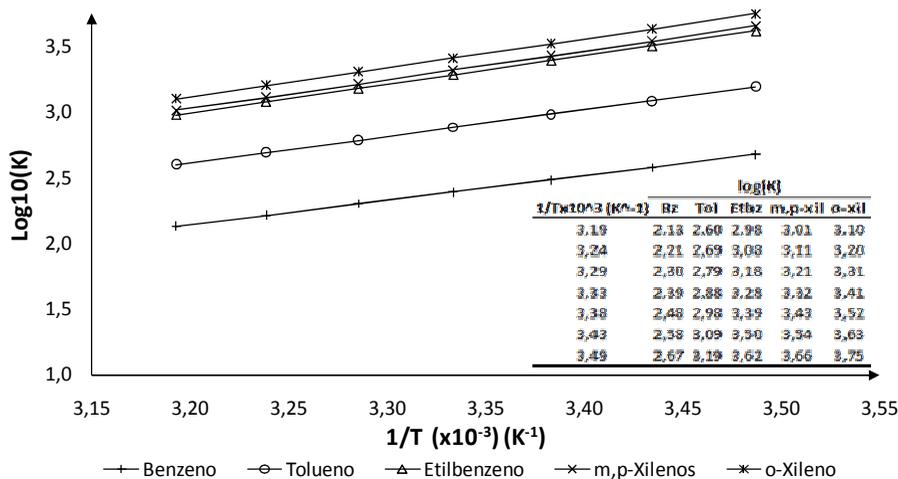


Figura 40 – Gráficos da relação entre temperatura e os coeficientes de partição dos BTEX para entalpias de vaporização calculadas a partir da equação de Vetere.

A Tabela 13 mostra os valores dos coeficientes de partição estimados a partir do modelo proposto.

Tabela 13 – Coeficientes de partição estimados a partir da equação (16) com parâmetros definidos através modelo de Vetere com referência nos coeficientes de partição determinados experimentalmente a 40°C.

Temp. (°C)	Coeficiente de partição K				
	Bz	Tol	Etbz	m, p-xil	o-xil
40	134,4	397,6	953,6	1030,4	1264,2
35,6	163,3	490,9	1196,8	1295,7	1592,6
31,2	199,4	609,9	1512,0	1640,2	2019,8
26,8	244,9	762,6	1923,3	2090,6	2579,4
22,4	302,7	959,9	2464,0	2684,0	3318,1
18	376,6	1216,6	3180,4	3472,0	4301,1
13,6	471,6	1553,2	4137,5	4527,0	5619,7

Como pode ser observado na Tabela 13 a redução da temperatura de equilíbrio resulta em um aumento do coeficiente de partição. Dentro da escala de temperatura avaliada, esses valores podem ser superados entre 3,5 e 4,5 vezes, podendo representar melhorias significativas no limite de detecção do método analítico. Os resultados podem ser utilizados em desenvolvimentos futuros da metodologia proposta, avaliando-se a necessidade de aquecimento das ampolas até 40°C ou propondo-se um modelo de cálculo de concentrações baseado no coeficiente de partição.

4.6. CURVAS DE CALIBRAÇÃO

A calibração do método analítico foi feita para atender a uma faixa de concentração entre aproximadamente 5-8 µg/L e o menor LIQ possível para cada componente, de acordo com o item 3.12. A escolha dessa faixa de concentração foi feita com base nas concentrações comumente encontradas em amostras reais. Entretanto, também objetivou tornar possível a padronização da técnica de diluição adotada, de forma que essa pudesse ser utilizada no preparo de todos os pontos da curva, exceto o LIQ. Assim, o erro de preparo das soluções é constante e repetível contribuindo para boa precisão das replicatas. As figuras 41 a 45 apresentam os ajustes lineares das curvas de calibração dos BTEX, preparadas de acordo com os procedimentos descritos em 3.11.

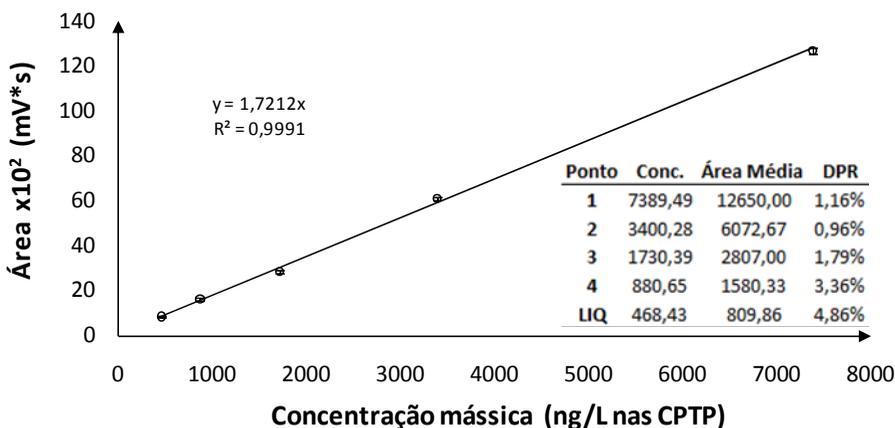


Figura 41 – Curva de calibração em GC/DIC para benzeno gasoso extraído por micro-extração em fase sólida utilizando uma fibra PDMS 100µm.

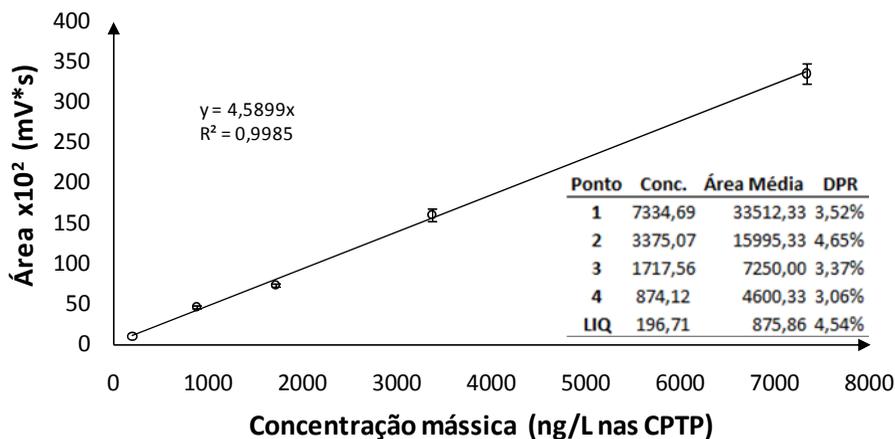


Figura 42 – Curva de calibração em GC/DIC para tolueno gasoso extraído por micro-extração em fase sólida utilizando uma fibra PDMS 100 μ m.

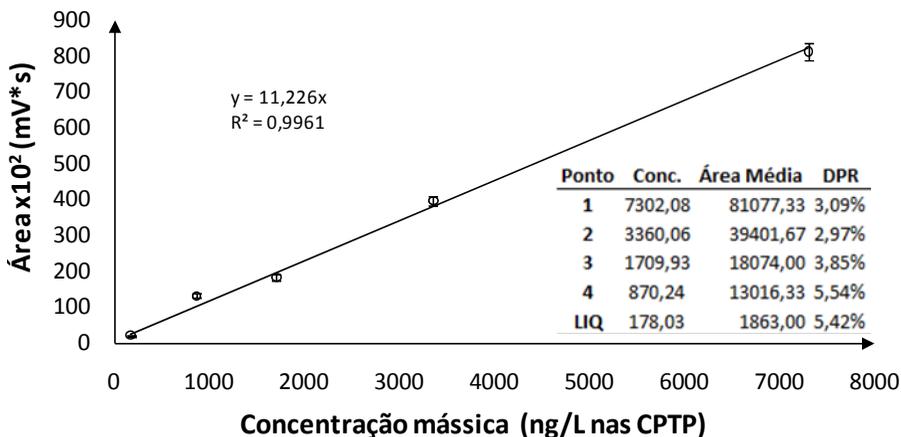


Figura 43 – Curva de calibração em GC/DIC para etilbenzeno gasoso extraído por micro-extração em fase sólida utilizando uma fibra PDMS 100 μ m.

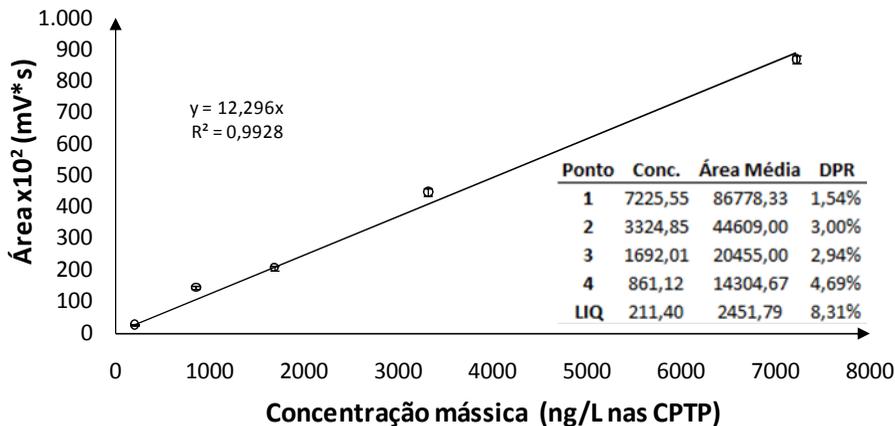


Figura 44 – Curva de calibração em GC/DIC para *m, p*-xilenos gasoso extraído por micro-extração em fase sólida utilizando uma fibra PDMS 100 μ m.

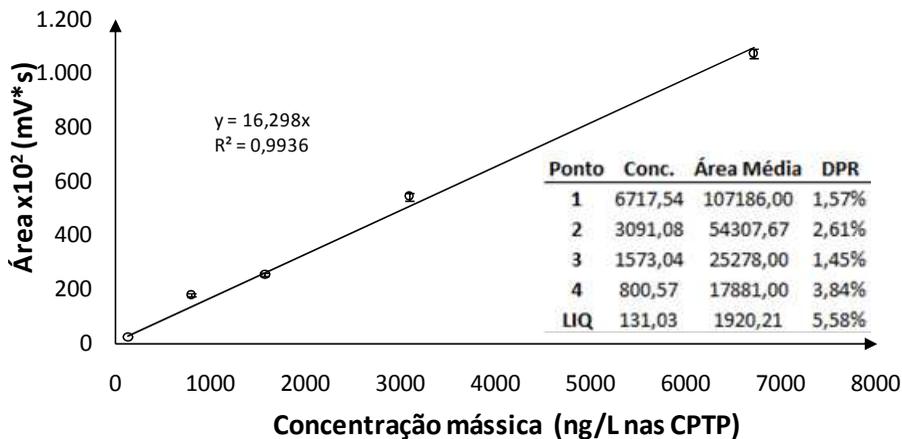


Figura 45 – Curva de calibração em GC/DIC para *o*-xileno gasoso extraído por micro-extração em fase sólida utilizando uma fibra PDMS 100 μ m.

As curvas apresentaram $R^2 > 0,995$ e desvios padrão menores do que 5,6%, exceto o ajuste dos dados para o *m*-xileno e *p*-xileno. Caso em que se obteve um $R^2 > 0,993$, mas com desvios padrão dentro do esperado. O desvio da linearidade pode estar relacionado com a grande solubilidade destes compostos na borracha de silicone dos septos. Como observado nos ensaios de estanqueidade, o *m*- e *p*-xileno são os compostos que mais vazam quando armazenados com septo furado, assim como o-xileno. Outro fato que apóia essa hipótese é que os compostos com menor solubilidade apresentam melhores coeficientes de correlação, em comparação aos mais solúveis.

Um fator contribuinte para o aumento dos erros globais é a correção somente da variação de temperatura para o cálculo dos volumes de amostra aferidos para as CPTP, considerando-se desprezível a variação de pressão (ver 2.4.1).

Todavia, os resultados demonstram que a técnica de diluição utilizando seringas *gas-tight* com válvula produz resultados repetíveis e pode ser utilizada para diluição de soluções gasosas, além de proporcionar curvas de calibração suficientemente lineares.

Além dos BTEX, a Figura 46 mostra a curva de calibração de isooctano. Componente que foi calibrado para possibilitar o controle de qualidade das análises de rotina sendo utilizado como *surrogate*. A concentração do composto de recuperação varia com as condições atmosféricas de coleta e, a partir da curva de calibração, o isooctano pode apresentar-se nas amostras em qualquer concentração dentro da faixa calibrada permitindo o cálculo do erro relativo e da diferença percentual.

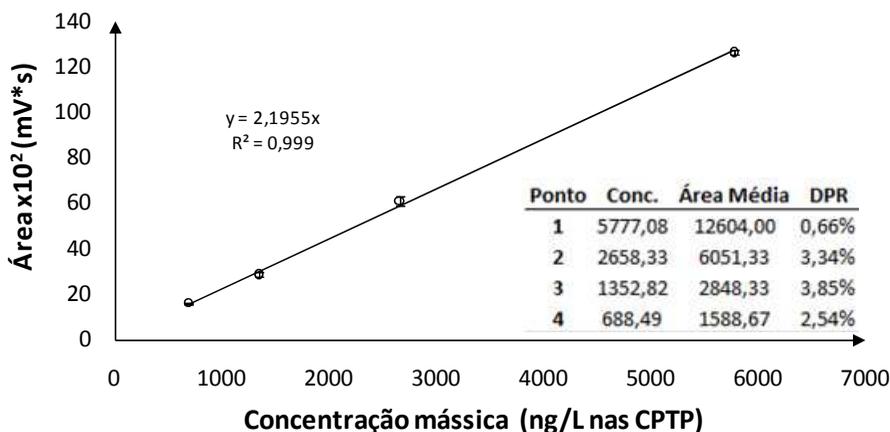


Figura 46 – Curva de calibração em GC/DIC para isooctano gasoso (*surrogate*) extraído por micro-extração em fase sólida utilizando uma fibra PDMS 100 μ m.

Esse hidrocarboneto apresenta uma absorção muito parecida com a do benzeno na fibra PDMS 100 μ m e representa bem este último; os demais analitos têm maior afinidade pela fibra e apresentam um comportamento um pouco diferenciado, não sendo, portanto tão bem representados por este *surrogate*. Há uma grande dificuldade de encontrar hidrocarbonetos que não coeluem com nenhum contaminante proveniente da gasolina. Esse problema poderia ser solucionado pelo uso de uma coluna de cromatografia de maior comprimento, que permitiria uma melhor separação, possibilitando a introdução de outros compostos de recuperação. Por outro lado, uma coluna cromatográfica de 30m tem um menor preço de compra e permite análises mais rápidas. Haja vista a possibilidade de separação dos BTEX no vapor de gasolina, o uso deste tipo de coluna permite reduzir os custos da análise, tanto em termos dos investimentos iniciais quanto da redução de gastos com gases especiais.

As curvas de calibração foram construídas utilizando o método cromatográfico apresentado no Quadro 6. A Figura 47 mostra a variação das áreas dos picos cromatográficos. Utilizando uma coluna DB-5 de 30m é possível separar os BTEX em menos de 10 minutos. O tempo de análise obtido é relativamente extenso (i.e. 22 minutos) e isso se deve à dificuldade de separação dos analitos de interesse dos demais contaminantes presentes na gasolina (Figura 62), que só foi possível com a redução da temperatura inicial de análise para 35°C e abrandamento da rampa de forno para 5°C/min. (Quadro 6).

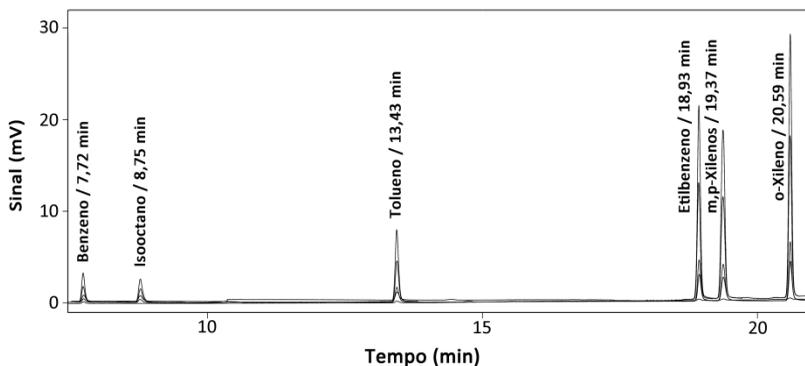


Figura 47 – Cromatogramas sobrepostos das curvas de calibração.

Além disso, o uso de *liner* específico para SPME (i.e. I.D. 0,75mm) é imprescindível para obtenção de cromatogramas com boa resolução. Em

função do pequeno diâmetro interno, a velocidade linear na entrada da coluna cromatográfica é aumentada, diminuindo o efeito de dispersão da nuvem de componentes dessorvidos da fibra no injetor do cromatógrafo.

4.7. DESEMPENHO DA METODOLOGIA ANALÍTICA E DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

O controle que qualidade consiste essencialmente na comparação entre as variáveis de controle e um valor verdadeiro. Esse valor, entretanto, é desconhecido, pois depende de diversos fatores como uso de septos de silicone, precisão do controle de temperatura durante os experimentos, erros no preparo de soluções, imprecisões nas medições de temperatura e pressão. Dessa forma, a média dos dez resultados foi assumida como sendo o valor verdadeiro no controle do erro relativo e da diferença percentual. A partir da análise em replicata de dez amostras padrão, com concentrações equivalentes ao segundo ponto da curva de calibração de cada componente, foram criados breves históricos dos parâmetros utilizados como os critérios no controle de qualidade. Os dois critérios adotados foram o erro relativo e a diferença percentual (ver item 2.4.2).

O primeiro parâmetro é calculado para estimar a exatidão da análise e deve ser determinado para o *surrogate* em todas as amostras, no branco e para os BTEX nas amostras fortificadas de controle laboratorial. Foram estabelecidas cartas de controle do erro relativo para o isoctano e para os BTEX de acordo com as figuras 48 a 53.

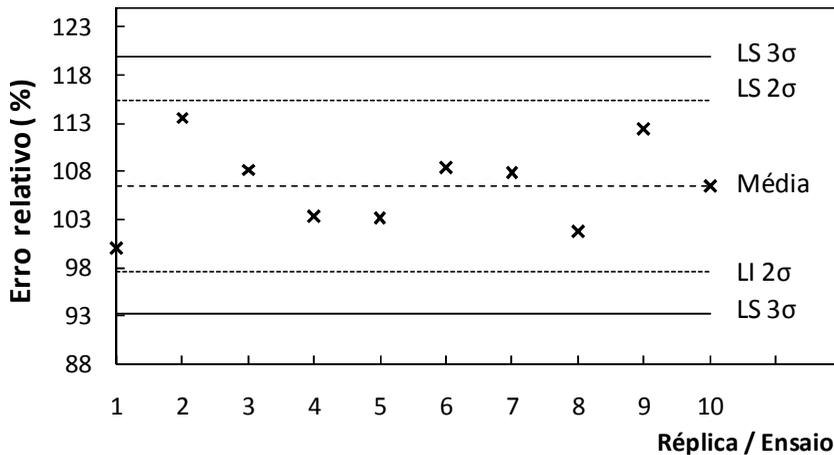


Figura 48 – Carta de controle do erro relativo de dez análises em replicata em amostras padrão de isoctano nas CPTP, para determinação do histórico de controle de qualidade.

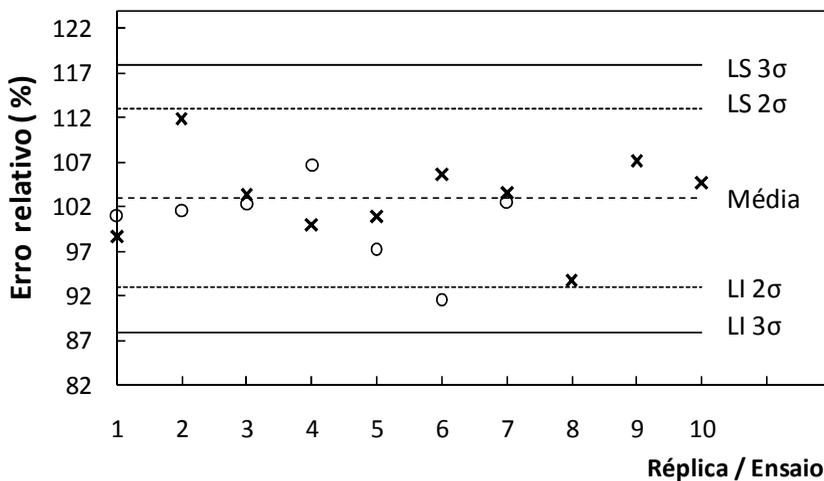


Figura 49 – Carta de controle do erro relativo de dez análises em replicata de benzeno em amostras padrão. x – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, o – ensaios para determinação do LIQ.

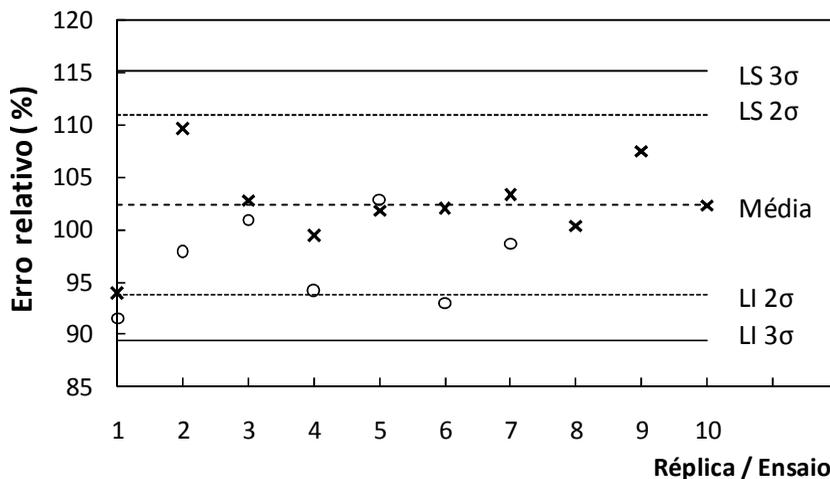


Figura 50 – Carta de controle do erro relativo de dez análises em replicata de tolueno em amostras padrão. **x** – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, **o** – ensaios para determinação do LIQ.

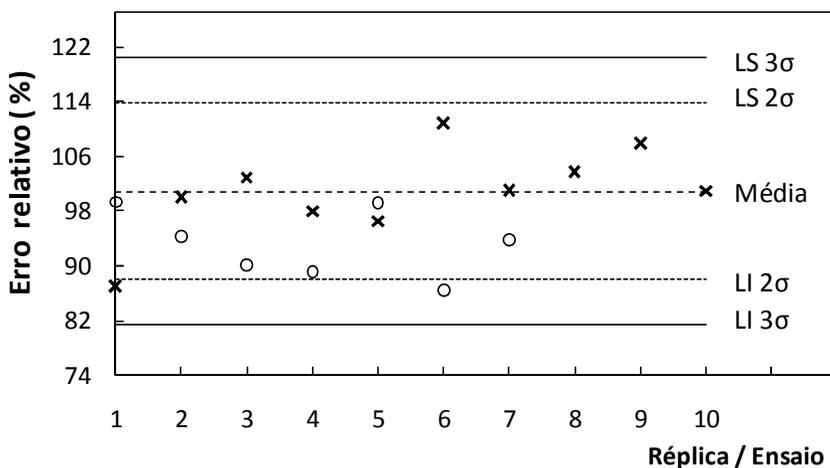


Figura 51 – Carta de controle do erro relativo de dez análises em replicata de etilbenzeno em amostras padrão. **x** – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, **o** – ensaios para determinação do LIQ.

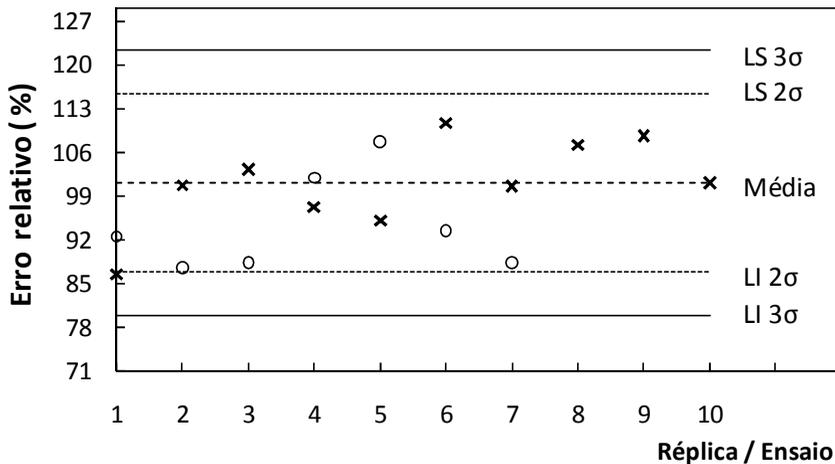


Figura 52 – Carta de controle do erro relativo de dez análises em replicata de *m, p*-xilenos em amostras padrão. **x** – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, **o** – ensaios para determinação do LIQ.

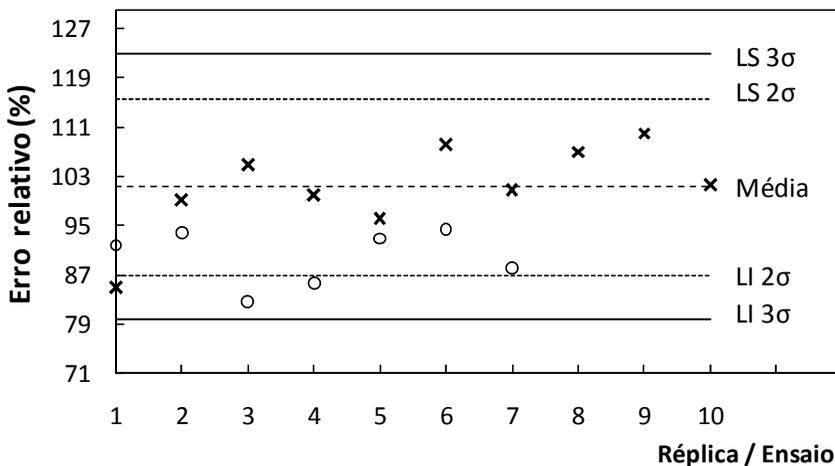


Figura 53 – Carta de controle do erro relativo de dez análises em replicata de *o*-xilenos em amostras padrão. **x** – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, **o** – ensaios para determinação do LIQ.

Os valores obtidos trazem informações sobre a recuperação dos compostos armazenados na ampola em soluções padrão, criando-se condições para se avaliar a validade dos resultados de análises de rotina, em termos da exatidão, por meio da comparação com o histórico de dados. A tabela a seguir apresenta os limites de controle estabelecidos.

Tabela 14- Limites de controle do erro relativo.

Componente	LS 3 σ	LS 2 σ	LI 2 σ	LI 3 σ	\bar{e}_r	σ	$\bar{e}_r \pm$
Isooctano	119,9%	115,4%	97,6%	93,2%	106,5%	4,45%	13,35
Benzeno	117,9%	112,9%	93,0%	88,0%	103,0%	4,99%	14,97
Tolueno	115,2%	110,9%	93,8%	89,5%	102,3%	4,28%	12,85
Etilbenzeno	120,4%	113,9%	87,9%	81,5%	100,9%	6,49%	19,46
<i>m,p</i> -Xilenos	122,3%	115,3%	86,9%	79,9%	101,1%	7,08%	21,23
<i>o</i> -Xileno	122,8%	115,7%	86,9%	79,8%	101,3%	7,18%	21,53

De acordo com os dados da Tabela 14, os resultados obtidos em análises de rotina que apresentarem um erro relativo menor que 13,35% para o *surrogate* estão sob controle estatístico e podem ser reportados. Quanto à análise dos BTEX na amostra fortificada de controle laboratorial, esse erro pode variar entre 15% e 21,5% em relação à média. Metodologias renomadas como a EPA TO-15 e TO17 aceitam erros de até 30% em relação à concentração real em amostras de auditoria (i.e. representado pelo %ERROR no Quadro 2. A auditoria é equivalente a uma ação de controle interno do laboratório, com base no erro relativo, diferenciando-se apenas pela origem certificada do padrão analítico. Portanto, considerando um histórico de dez replicatas e tomando o valor de 30% como referência, pode-se avaliar que os limites de controle obtidos neste trabalho representam boa exatidão do método analítico.

A extração dos componentes com a fibra de microextração caracteriza a única etapa de manuseio da amostra, portanto é pertinente a análise em duplicata da amostra fortificada de controle laboratorial como forma de avaliar a precisão propiciada pela fibra. A análise de diferença percentual poderia ser aplicada para avaliar a precisão de coleta (i.e. coleta de duas amostras idênticas no mesmo local ao mesmo tempo), todavia em coletas com ampolas a concentração não depende da vazão da bomba de vácuo, pois o volume final de ar coletado será o volume da ampola. Dessa forma, a concentração não é afetada pelo sistema de coleta e a precisão do método estará somente relacionada à precisão da fibra de microextração e da estanqueidade da ampola

de vidro. Portanto, foram analisadas as duplicatas de dez amostras fortificadas de controle laboratorial por meio do cálculo da diferença percentual, possibilitando inferir a precisão da fibra de microextração. Os resultados estão apresentados nas Figuras 54 a 59.

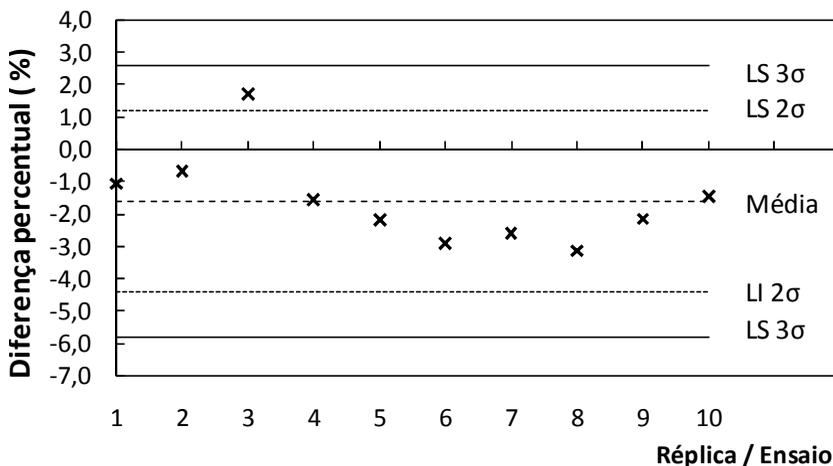


Figura 54 – Carta de controle da diferença percentual de dez análises em replicata de em amostras padrão de isooctano nas CPTP para determinação do histórico de controle de qualidade.

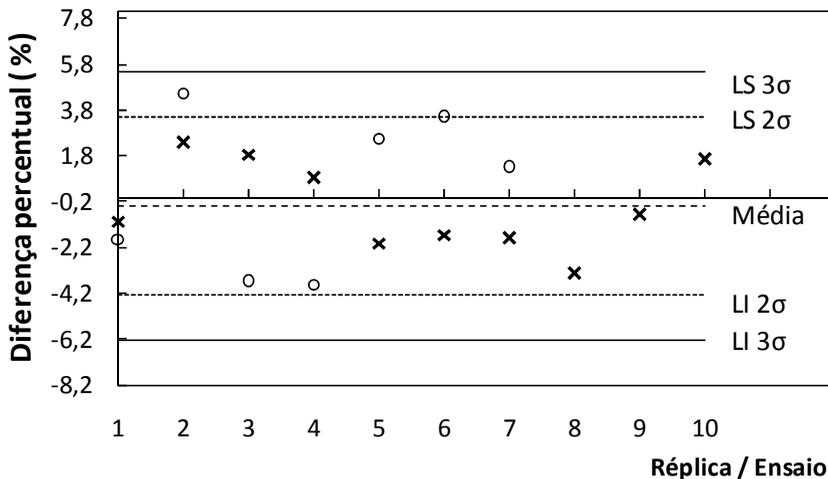


Figura 55 – Carta de controle da diferença percentual de dez análises em replicata de benzeno em amostras padrão. x – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, o – ensaios para determinação do LIQ.

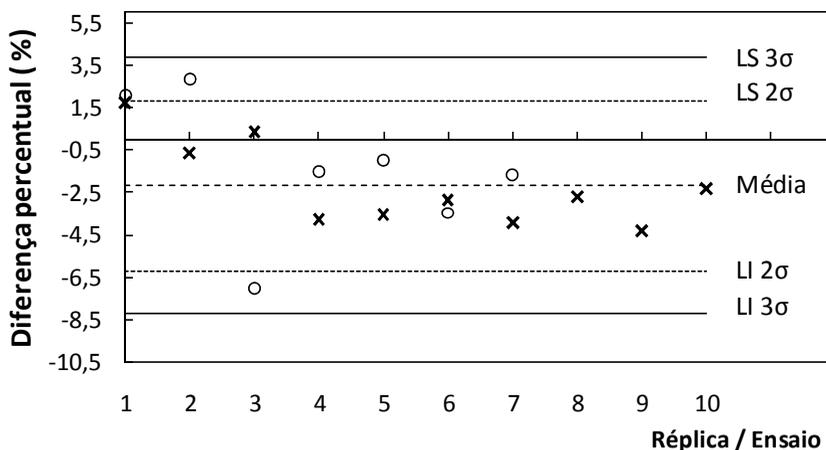


Figura 56 – Carta de controle da diferença percentual de dez análises em replicata de tolueno em amostras padrão. **x** – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, **o** – ensaios para determinação do LIQ.

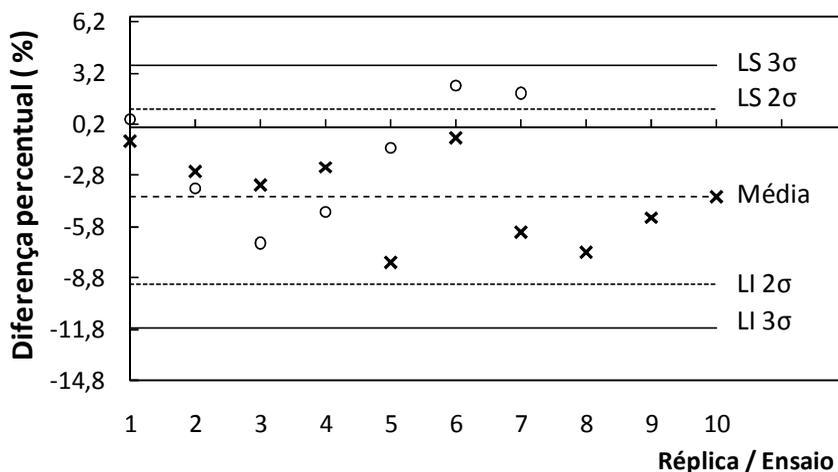


Figura 57 – Carta de controle da diferença percentual de dez análises em replicata de etilbenzeno em amostras padrão. **x** – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, **o** – ensaios para determinação do LIQ.

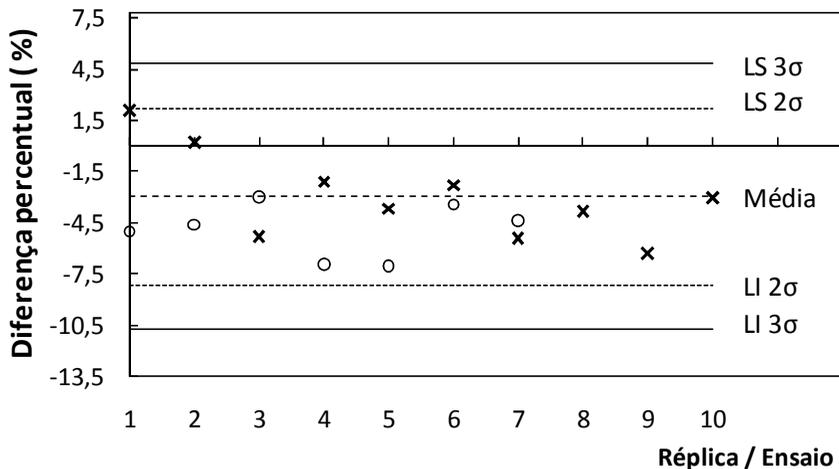


Figura 58 – Carta de controle da diferença percentual de dez análises em replicata de *m, p*-xilenos em amostras padrão. x – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, o – ensaios para determinação do LIQ.

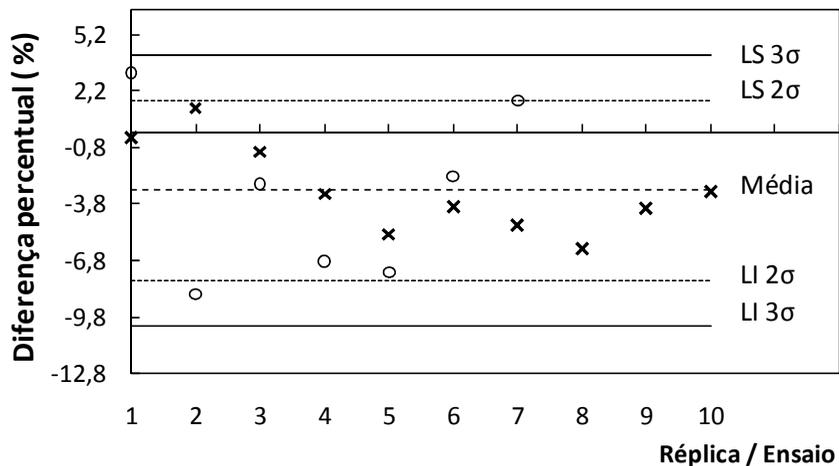


Figura 59 – Carta de controle da diferença percentual de dez análises em replicata de *o*-xilenos em amostras padrão. x – ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade, o – ensaios para determinação do LIQ.

A maioria dos resultados obtidos nos ensaios para determinação do histórico de controle de qualidade varia entre a média $\pm 2\sigma$. A partir desses dados verificou-se que o uso de fibras de microextração produz resultados satisfatoriamente precisos, isto é, repetíveis. A Tabela 15 resume os limites de controle estabelecidos.

Tabela 15- Limites de controle da diferença percentual.

Componente	LS 3σ	LS 2σ	LI 2σ	LI 3σ	% \overline{DIF}	σ	% $\overline{DIF} \pm$
Isooctano	2,6%	1,2%	-4,4%	-5,8%	-1,60%	1,40%	4,20
Benzeno	5,5%	3,5%	-4,3%	-6,2%	-0,38%	1,95%	5,86
Tolueno	3,8%	1,8%	-6,2%	-8,2%	-2,19%	2,01%	6,03
Etilbenzeno	3,7%	1,1%	-9,1%	-11,7%	-4,01%	2,56%	7,69
<i>m, p</i> -Xilenos	4,8%	2,2%	-8,1%	-10,7%	-2,96%	2,59%	7,78
<i>o</i> -Xileno	4,1%	1,7%	-7,9%	-10,2%	-0,31%	2,39%	4,38

Idealmente a diferença percentual entre os resultados de uma análise em duplicata de amostras padrão deve ser igual a 0%. Verificou-se que, nas condições de análise, esse parâmetro de controle varia entre -5,8 e 2,6% para o isooctano sobre uma média de 1,4%. Os BTEX apresentaram médias entre -4,0 e 0,3% com limites entre -11,7 e 5,5%. Essas médias apresentam uma tendência negativa para todos os compostos, em função da perda de analitos de dentro das ampolas, no intervalo de tempo entre as análises. Entretanto, os desvios padrão menores que 2,6% demonstram que o comportamento repetiu-se em todas as dez análises, indicando que as médias e os limites de controle obtidos representam o processo de análise.

As cartas de controle foram, então, utilizadas para determinação dos limites inferiores de quantificação do método analítico. Durante a análise de baixas concentrações, observou-se que os erros de integração cromatográfica influenciaram significativamente na quantificação das concentrações. Portanto, os LIQ foram definidos como sendo a concentração mínima quantificável dentro dos limites de controle do erro relativo e da diferença percentual.

A determinação do LIQ foi feita com base no LD, estimado para uma relação sinal-ruído igual 3, a partir das curvas de calibração e dos gráficos de Área *versus* $R_{s/n}$ (Tabela 16).

Tabela 16- Coeficientes angulares e de correlação dos ajustes lineares dos gráficos da Área do pico *versus* $R_{s/n}$.

Componente	Coef. Angular (mV.l/ng)	R ²
Benzeno	142,4	0,9996
Tolueno	156,5	0,9953
Etilbenzeno	141,7	0,9949
m,p-Xilenos	173,8	0,9962
o-Xileno	138,6	0,9947

Os valores estimados dos limites de detecção e quantificação obtidos experimentalmente estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17- Limites de detecção e quantificação do método analítico.

Componente	LD		LIQ	
	ng/L	ppb _v	ng/L	ppb _v
Benzeno	71,9	23,63	496,4	163,20
Tolueno	27,2	7,59	204,6	57,01
Etilbenzeno	28,3	6,83	189,4	45,80
m,p-Xileno	52,1	12,60	212,0	51,28
o-Xileno	20,7	5,00	127,5	30,85

Quanto menor for um pico cromatográfico, mais significativo se torna o erro de integração. Portanto, existe uma concentração mínima quantificável (i.e. >LD). A determinação dessa concentração deve seguir os critérios de qualidade adotados no método analítico. Os resultados de erro relativo e diferença percentual obtidos nas sete análises para determinação do LIQ (ver 3.12) foram comparados com as cartas de controle apresentadas anteriormente (Figura 48 a 59). O LD e o LIQ também dependem do coeficiente de partição dos analitos na fibra de SPME, portanto, para que os critérios de qualidade pudessem ser atingidos, foi necessário adotar concentrações duas vezes maiores do que o LD para determinação do LIQ de benzeno e tolueno e concentrações cinco vezes maiores para etilbenzeno, *m*-xileno, *p*-xileno e *o*-xileno.

Os limites de detecção obtidos variaram entre 5 e 24 ppb_v. Essa discrepância ocorre em função da diferença nos coeficientes de partição dos compostos analisados na fibra de PDMS. Como pode ser observado na equação (8), quanto maior o valor do coeficiente de partição, maior será o número de mols absorvido na fibra, no equilíbrio. Portanto, quanto menor o coeficiente de partição maior será o LD do componente em estudo. Os xilenos, o tolueno e o etilbenzeno apresentaram limites de detecção bem próximos dos apresentados pelos métodos OSHA 111, OSHA 1002, enquanto o benzeno apresentou o valor mais elevado. Outros métodos reconhecidos como EPA TO-15 e TO17, ASTM 546 apresentam valores menores ou iguais a 1ppb_v. Esses limites de detecção são possíveis porque essas técnicas adotam grandes volumes e longos tempos de amostragem. Dentro da metodologia proposta, menores limites de detecção podem ser alcançados pela redução da temperatura de análise (ver 4.5) e com o uso de detectores mais sensíveis (e.g. DFI) (BUCK SCIENTIFIC, 2010).

Os LD obtidos para a metodologia proposta permitem análise de amostra com concentrações bem abaixo dos limites de tolerância vigentes no Brasil. Entretanto, os valores desses limites são expressos em termos de médias ponderadas no tempo. A técnica de coleta proposta pode ser utilizada para geração destes valores, por meio de coletas integradas. Utilizando-se essa técnica de coleta, a Instrução Normativa N°1 do MTE determina um número mínimo de oito coletas por período de trabalho (BRASIL, 1995). Além disso, é possível se fazer o uso complementar de técnicas que adotam longos períodos de coleta com técnicas de amostragem instantânea, visando descrever com maior fidelidade as condições de contaminação de ambientes trabalhistas.

4.8. RESULTADOS DOS TESTES COM AMOSTRAS REAIS

As amostras foram coletadas em um posto de combustíveis sob condições normais de temperatura e pressão. O sistema de coleta (Figura 60) foi montado de acordo com a seqüência de dispositivos apresentada no item 2.3.2.1.



Figura 60 – Sistema de coleta montado para coletas em campo.

A pressão e temperatura foram medidas por um barômetro de Torricelli e um termômetro de bulbo. Essas variáveis, bem como o volume das ampolas, foram registradas a cada coleta e utilizadas para correção das concentrações equivalentes. A tabela a seguir apresenta essas informações.

Tabela 18 - Dados para cálculo das concentrações corrigidas das amostras coletadas em campo.

Componente	Volume da ampola (L)	Temperatura (°C)	Pressão (mmHg)
Amostra de Controle Laboratorial	0,274465	27,0	766
Branco	0,240733	23,0	765
Amostra 1	0,274465	22,6	765
Amostra 2	0,275989	22,3	766
Amostra 3	0,240733	22,0	766
Amostra 4	0,267859	21,0	765

De acordo com as recomendações da Instrução Normativa N°1 do MTE, as amostras foram coletadas na zona de respiração do trabalhador (i.e. região hemisférica com um raio de aproximadamente 30 cm das narinas no momento do abastecimento), durante o abastecimento de gasolina tipo C. As concentrações resultantes da análise das amostras estão apresentadas nas tabelas 19 e 20.

A vazão de coleta foi ajustada para 6 L/min., equivalendo, em um período de 30 segundos, a aproximadamente dez vezes o volume nominal de uma ampola. Adotando-se essa vazão, todo o ar contido em uma ampola é trocado a cada 2,7 segundos, caracterizando a coleta instantânea.

Observando os dados obtidos para a amostra de controle laboratorial, nota-se que os erros relativos e as diferenças percentuais, calculadas para o benzeno e o tolueno, recaem dentro do limite de dois sigmas, enquanto os demais apresentaram valores dentro de três sigmas. Todos os valores apresentaram-se abaixo da média determinada através da análise de amostras padrão. Todavia, os resultados obtidos pela análise de amostras padrão preparadas por diluições na fase gasosa e por meio da adição de padrões diluídos em metanol, apresentaram resultados equivalentes, dentro dos limites de qualidade. Tais resultados demonstram a viabilidade da diluição de soluções gasosas em armazenadas em ampolas de vidro, utilizando seringas *gas-tight*.

Tabela 19- Resultados da análise da amostra de controle laboratorial.

Componente	Conc. réplica 1 (ng/L nas CPTP)	Conc. réplica 2 (ng/L nas CPTP)	e _r (%) réplica 1	%DIF entre réplicas 1 e 2	e _r			%DIF		
					LI 3σ	média	LS 3σ	LI 3σ	média	LS 3σ
Isocetano	2455,65	2426,65	98,8%	-1,19%	93,2%	106,5%	119,9%	-5,8%	-1,6%	2,6%
Benzeno	2989,83	2906,46	94,1%	-2,83%	88,0%	103,0%	117,9%	-6,2%	-0,4%	5,5%
Tolueno	2866,27	2733,13	90,8%	-4,76%	89,5%	102,3%	115,2%	-8,2%	-2,2%	3,8%
Etilbenzeno	2650,46	2436,11	84,4%	-9,83%	81,5%	100,9%	120,4%	-11,7%	-4,0%	3,7%
<i>m,p</i> -Xileno	5165,25	4687,61	83,1%	-9,70%	79,9%	101,1%	122,3%	-10,7%	-3,0%	4,8%
<i>o</i> -Xileno	2288,56	2088,49	79,2%	-9,14%	79,8%	101,3%	122,8%	-10,2%	-3,1%	4,1%

Tabela 20- Resultados da análise de amostras atmosféricas coletadas na altura de respiração do trabalhador durante o abastecimento de carros com gasolina tipo C.

Componente	Concentração (ng/L nas CPTP)				
	Branco	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Isocetano	2832,8	2344,05	2621,41	2730,38	2525,25
Benzeno	--	4055,09	6318,94	3162,97	7704,66
Tolueno	--	2626,38	4113,95	2048,58	4990,13
Etilbenzeno	--	136,99	2183,45	<LIQ	260,28
<i>m,p</i> -Xileno	--	483,61	839,49	377,22	918,86
<i>o</i> -Xileno	--	127,17	188,77	<LIQ	241,62
e _r (surr.)	100,86%	95,53%	93,65%	97,80%	100,99%

A análise em branco demonstra a ausência de contaminações durante o processo de análise (Figura 61). As demais análises mostram as concentrações encontradas em amostras reais. Os resultados do erro relativo, em todas as amostras, ficaram aquém da média do erro relativo obtida nos ensaios com amostras padrão.

Os erros obtidos em análises de amostras reais podem ser atribuídos a diversos fatores. Os principais a serem destacados são os efeitos de matriz, a perda de amostra através de septos furados, as imprecisões das medidas de temperatura e pressão, além dos erros envolvidos na correção de volumes utilizando a equação de estado para gases ideais.

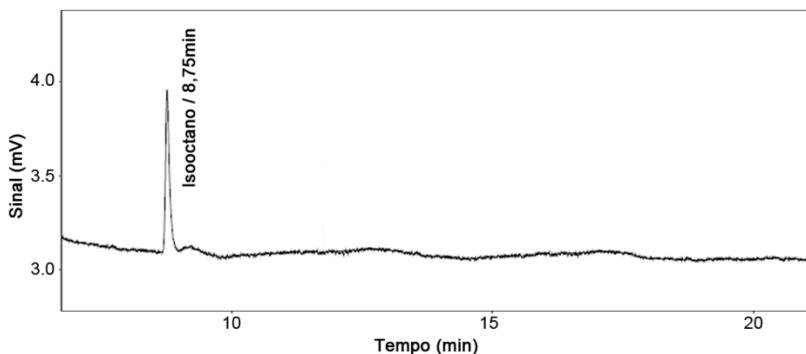


Figura 61 – Cromatograma da análise em branco.

A abaixo mostra o cromatograma de uma análise de vapores de gasolina, por microextração, utilizando uma coluna cromatográfica DB-5 de 30 metros de comprimento. O benzeno e o isooctano não puderam ser completamente separados e a determinação das áreas cromatográficas desses compostos foi feita por meio do recurso de horizontalização da linha de integração, disponível na maioria dos softwares de cromatografia gasosa.

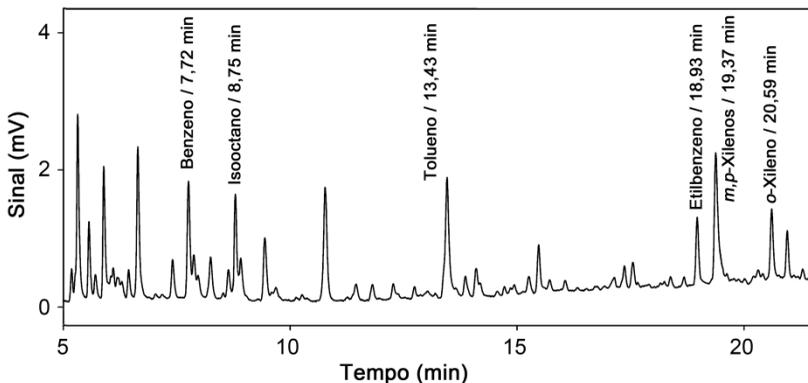


Figura 62 – Cromatograma demonstrativo da análise de vapores gasolina, por SPME, em coluna cromatográfica de 30 metros.

A escolha de um composto para ser utilizado como *surrogate* nas análises de vapores de gasolina torna-se uma tarefa difícil, tendo em vista a grande quantidade de hidrocarbonetos que compõem a mistura. Nos ensaios realizados um destes componentes co-eluiu com isooctano, causando dificuldades no cálculo da recuperação. Na gasolina, existem componentes com estruturas químicas muito parecidas com a do isooctano (2,2,4-trimetilpentano) como o 1,1,3-trimetilpentano, o 2,4,4-trimetilpentano e o 2,2,3-trimetilpentano. Esses compostos podem apresentar o mesmo tempo de retenção do *surrogate* adotado. Para sobrepor esse problema, foi realizada uma análise antes da adição do composto de recuperação, para determinação da área cromatográfica do contaminante presente na amostra de campo. O erro relativo foi calculado, subtraindo-se essa quantidade da área de isooctano, obtida após a fortificação das amostras.

5. CONCLUSÃO

A evaporação da gasolina durante o abastecimento de veículos em postos de abastecimento propicia a criação de situações risco em potencial, em relação à concentração de contaminantes. A análise da contaminação de trabalhadores frentistas precisa ser abordada, nestas situações, a partir da caracterização das concentrações atmosféricas a que o indivíduo se expõe e de indicadores biológicos de exposição.

A caracterização das concentrações atmosféricas pode ser realizada através de diversas técnicas de coleta e análise química que resultam, também em diversos tipos de resultados (e.g. STEL, TWA, MPT). Sistemas de coleta que adotam longos períodos de amostragem, não são capazes de caracterizar picos de concentração. O uso complementar de técnicas para análise de picos de concentração pode propiciar uma melhor caracterização das condições de exposição em ambientes trabalhistas.

A metodologia de análise química de concentrações de BTEX em ar, proposta neste trabalho mostrou-se adequada para o uso na caracterização de picos de concentração. O estudo demonstrou que análise química de BTEX, em amostras de vapor de gasolina, é tecnicamente viável e permite a análise de concentrações muito abaixo dos limites de tolerância adotados atualmente no Brasil.

As análises químicas em geral sempre incorporam erros aos resultados, entretanto é importante que a magnitude desses erros seja medida e controlada. Os procedimentos de controle de qualidade do processo de análise foram implementados com erros menores do que os aceitos em metodologias reconhecidas. A técnica de microextração, associada à coleta de alíquotas gasosas em ampolas de vidro, possibilitou a obtenção de resultados com boa precisão e exatidão.

Foram realizados experimentos que permitiram conhecer o comportamento de variáveis importantes no processo de análise. Os ensaios cinéticos permitiram a obtenção do tempo ótimo de extração dos BTEX do ar em ampolas de vidro, utilizando-se a fibra de microextração de PDMS 100 μ m. A estabilidade das amostras armazenadas em ampolas de vidro foi demonstrada e a diluição de amostras gasosas, através do uso de seringas *gas-tight* com válvula, apresentou bons resultados. Um experimento simplificado foi realizado para análise do efeito da temperatura sobre os coeficientes de partição.

Os resultados permitiram inferir a magnitude dessa influência e a possibilidade de redução dos limites de detecção.

A metodologia analítica foi calibrada em um cromatógrafo gasoso com detector DIC e apresentou limites de detecção suficientemente baixos para análise de vapores de gasolina. Em comparação com metodologias reconhecidas, os limites de detecção do método foram satisfatórios, considerando-se as diferenças entre cada método analítico, em relação aos princípios de análise e os volumes de amostra.

A análise de amostras reais demonstrou a aplicabilidade da metodologia, apesar da dificuldade de se obter boa resolução cromatográfica, utilizando-se uma coluna DB-5 de 30 metros para análise de vapores de gasolina.

Os resultados obtidos neste trabalho dão suporte para determinação de limites de tolerância mais restritivos, em termos da viabilidade técnica da análise de BTEX em amostras atmosféricas de postos de combustíveis. Estudos mais elaborados precisam ser realizados para demonstrar a contaminação em postos de combustíveis, todavia os testes em amostras reais indicam elevadas concentrações dos BTEX em postos de combustíveis.

5.1. SUGESTÕES FUTURAS

Como sugestões futuras para trabalho apresentado, destacam-se:

- ✓ A aplicação válvulas Mininert[®] em substituição dos septos de silicone para vedação das ampolas. As válvulas apenas permitem o contato da amostra com superfícies de Teflon[®], evitando a perda de analitos;
- ✓ O estudo do efeito da umidade sobre a absorção na fibra;
- ✓ A calibração da metodologia proposta utilizando um detector de fotoionização para obtenção de limites de detecção ainda mais reduzidos;
- ✓ A calibração da metodologia proposta utilizando uma coluna cromatográfica de 100 metros de comprimento para melhoria das separações cromatográficas, possibilitando a implementação de outros *surrogates*.
- ✓ O estudo mais aprofundado dos efeitos de matriz sobre o equilíbrio de extração e a utilização da técnica conhecida por *multiple headspace* para sobrepor essas interferências, principalmente na análise de altas concentrações.

- ✓ A calibração da técnica utilizando equações de estado para gases não ideais e validação interlaboratorial da metodologia analítica.
- ✓ Aplicação da metodologia analítica em estudo para caracterização da contaminação atmosférica em postos de combustíveis.
- ✓ A aplicação da metodologia analítica para validação de simulações computacionais de diversas situações de exposição em postos de combustíveis.

6. REFERÊNCIAS

AKDENIZ, N. et al. Air Sampling and Analysis Method for Volatile Organic Compounds (VOCs) Related to Field-Scale Mortality Composting Operations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 5658–5664, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR/ISO/IEC 17025:2005**. Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro. 2005.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Boca Raton: Taylor & Francis Group and CRC Press, 2005. ISBN 08-247-5344-5.

BIRON, E.; EVANS, M. J. B. Dynamic Adsorption of Water-Soluble and Insoluble Vapours On Activated Carbon. **Carbon**, v. 36, n. 7-8, p. 1191-1197, 1998.

BRASIL. Instrução Normativa N.º 1 de 20 de Dezembro de 1995. Aprova o texto que dispõe sobre a "AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE BENZENO EM AMBIENTES DE TRABALHO". **Ministério do Trabalho e Emprego**, 1995. Disponível em: <http://www.mte.gov.br/legislacao/instrucoes_normativas/1995/default.asp>. Acesso em: 2010 dez. 25.

BRAVO, H. et al. Concentrations of benzene and toluene in the atmosphere of the southwestern area at the Mexico City Metropolitan Zone. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 3843–3849, 2002.

BROWN, R. H. Monitoring volatile organic compounds in air—the development of ISO standards and a critical appraisal of the methods. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 4, n. 6, p. 112N-118N, 2002.

BUCK SCIENTIFIC. Buck Scientific. **Environmental Analysis of BTEX Compounds in Soil, Water, and Sludge by GC/PID**, 2010. Disponível em: <<http://www.bucksci.com/application-notes/by-product/gas-chromatography.html>>. Acesso em: 5 mar. 2011.

CAPLETON, A. C.; LEVY, L. S. An overview of occupational benzene exposures and occupational exposure limits in Europe and North America. **Chemico-Biological Interactions**, v. 43, n. 53, p. 153–154, 2005.

CHAI, M. et al. Determination of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Air and Water With Solid-phase Microextraction. **Analyst**, v. 118, p. 1501-1505, 1993.

CHAI, M.; PAWLISZYN, J. Analysis of Environmental Air Samples by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Ion Trap Mass Spectrometry. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 3, p. 693-701, 1995.

COOPER, D.; WATSON, N. Air & Waste Management Associations. **A&WMA's Vapor Intrusion 2010 Conference**. Setembro 2010. Disponível em: <<http://www.awma.org/education/vapor-proceed.html>>. Acesso em: 31 Janeiro 2011.

COSTA, M. A. F. D.; COSTA, M. D. F. B. D. BENZENO: UMA QUESTÃO DE SAÚDE PÚBLICA. **Interciência**, v. 27, n. 4, 2002. ISSN ISBN 0378-1844.

COSTA, M. F. B. **Estudo da aplicabilidade do ácido trans-mucônico urinário como indicador biológico da exposição ao benzeno**. [S.l.]: [s.n.], 2001. 98 p. Tese (Doutorado em Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde, Rio de Janeiro, 2001.

COSTA, M. F. B. **Estudo da aplicabilidade do ácido trans-mucônico urinário como indicador biológico da exposição ao benzeno**. [S.l.]: [s.n.], 2001. 98 f. Tese (Doutorado em Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde, Rio de Janeiro, 2001.

CRUZ-NÚÑEZA, X.; M.HERNÁNDEZ-SOLÍS, J.; G.RUIZ-SUÉREZ, L. Evaluation of vapor recovery systems efficiency and personal. **The Science of the Total Environment**, v. 309, p. 59-68, 2003.

DAVOLI, E. et al. Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. **Chemosphere**, v. 51, n. 5, p. 357-368, 2003.

DENBIGH, K. G. **The Principles of Chemical Equilibrium: With Applications in Chemistry and Chemical Engineering**. 4. ed. New York: Cambridge University Press, 1981. 520 p. ISBN -10: 0521281504 / ISBN-13: 978-0521281508.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. London: Imperial College Press, v. 2, 1998. ISBN 1-86094-130-3 / 1-86094-137-0 (pbk).

DURMUSOGLU, E.; TASPINAR, F.; KARADEMIR, A. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1-3, p. 870-877, 2010.

EGEGHY, P. P.; TORNERO-VELEZ, R.; RAPPAPORT, S. M. Environmental and Biological Monitoring of Benzene during Self-Service Automobile

Refueling. **Environmental Health Perspectives**, v. 108, n. 12, p. 1195-1202, 2000.

ESTEVE-TURRILLAS, F. A.; PASTOR, A.; GUARDIA, M. D. L. Assessing air quality inside vehicles and at filling stations by monitoring benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes with the use of semipermeable devices. **Analytica Chimica Acta**, n. 593, p. 108–116, 2007.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN ISO16017-1:2000**. Indoor, ambient and workplace air - sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography: Parte1 - pumped sampling. Bruxelas. 2000.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN ISO16017-1:2000**. Indoor, ambient and workplace air - sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography: Parte2 - pumped sampling. Bruxelas. 2000.

EUROPEAN PARLIAMENT. Directive 2004/37/EC of the European Parliament and of the Council. **EUR-Lex**: Access to European Union Law, 20 March 2004. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32004L0037:en:NOT>>. Acesso em: 22 Set. 2010.

FERREIRA, A. et al. Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos. **Separações e Operações Unitárias**: Fundamentos de Absorção, 2007. Disponível em: <<http://labvirtual.eq.uc.pt/>>. Acesso em: 3 outubro 2010.

FREITAS, N. B. B.; ARCURI, A. S. A. Valor de Referência Tecnológico (VRT) – a nova abordagem do controle da concentração de benzeno nos ambientes de trabalho. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, n. 89-90, p. 71-85, 1997.

GLASS, D. C. et al. Retrospective Exposure Assessment for Benzene in the Australian Petroleum Industry. **British Occupational Hygiene Society**, v. 44, n. 4, p. 301-320, 2000.

GONZALEZ-FLESCA, N. et al. Personal exposure of children and adults to airborne benzene in four French cities. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 2549–2558, 2007.

GREAT BRITAIN HEALTH & SAFETY EXECUTIVE. MDHS method 72: volatile organic compounds in air, Março 1993.

GREAT BRITAIN HEALTH & SAFETY EXECUTIVE. MDHS method 80: Volatile organic compounds, Agosto 1995.

GREAT BRITAIN HEALTH & SAFETY EXECUTIVE. MDHS method 88: volatile organic compounds in air, dezembro 1997.

GROB, R. L. **Modern Practice of Gas Chromatography**. 3. ed. New York: Wiley-Interscience, 1995. 912 p. ISBN -10: 0471597007 / ISBN-13: 978-0471597001.

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. 5. ed. New York: W.H. Freeman and Company, 2007. 817 p. ISBN -10: 0716776944 / ISBN-13: 978-0716776949.

HINSHAW, J. V. LCGC Chromatographyonline.com. **Solid-Phase Microextraction**, Hillsboro, 2003. Disponível em: <<http://chromatographyonline.findanalytichem.com/Hinshaw>>. Acesso em: 1 dez. 2010.

IGNACIO, J. S.; BILLOCK, W. H. **A strategy for assessing and managing occupational exposures**. 3. ed. Fairfax: AIHA Press, 2006. 452 p. ISBN 1931504695.

INMETRO. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Acreditação**, 2011. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/>>. Acesso em: 28 Janeiro 2011.

JEFFERY, G. H. et al. **Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis**. 5. ed. New York: Longman Scientific & Technical, 1989. 906 p. ISBN 0582446937.

JIA, Q.; WANG, Q.; MA, P. Prediction of the Enthalpy of Vaporization of Organic Compounds at Their Normal Boiling Point with the Positional Distributive Contribution Method. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 12, p. 5614-5620, 2010.

KARAKITSIOS, S. P. et al. Assessment and prediction of exposure to benzene of filling station employees. **Atmospheric Environment**, n. 41, p. 9555-9569, 2007.

KIM, S. et al. Genetic polymorphisms and benzene metabolism in humans exposed to a wide Range of air concentrations. **Pharmacogenetics and Genomics**, n. 17, p. 789-801, 2007.

KRÓL, S.; ZABIEGAŁA, B.; NAMIEŚNIK, J. Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 9, p. 1101-1112, 2010.

LARINI, L. **Toxicologia**. 3. ed. São Paulo: Manole Ltda, 1997. 301 p.

LARROQUE, V.; DESAUZIERS, V.; MOCHO, P. Modelling of toluene solid-phase microextraction for indoor air sampling. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 1, p. 147-156, 2007.

LIU, Z.-Y. Estimation of heat of vaporization of pure liquid at its normal boiling temperature. **Chemical Engineering Communications**, v. 184, n. 1, p. 221-228, 2001.

LORD, H.; PAWLISZYN, J. Evolution of solid-phase microextraction technology. **Journal of Chromatography A**, v. 885, n. 1-2, p. 153-193, 2000.

MARTINS, E. M. et al. Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. **Chemosphere**, v. 67, n. 10, p. 2096-2103, 2007.

MARTOS, P. A.; PAWLISZYN, J. Calibration of Solid Phase Microextraction for Air Analyses Based on Physical Chemical Properties of the Coating. **Analytical Chemistry**, v. 69, n. 2, p. 206-215, 1997.

MATA, A. R. et al. Identificação de Compostos Voláteis da Curcúma Empregando Microextração por Fase Sólida e Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 1, p. 151-157, 2004.

MESTER, Z.; STURGEON, R. Trace element speciation using solid phase microextraction. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 60, n. 9-10, p. 1243-1269, 2005.

MICHELS, C. **Avaliação de risco à saúde humana nos terminais de armazenamento de petróleo e derivados de Barueri e Cubatão**. [S.l.]: [s.n.], 2005. 137 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.

MICHELS, C. **Avaliação de risco à saúde humana nos terminais de armazenamento de petróleo e derivados de Barueri e Cubatão**. [S.l.]: [s.n.], 2005. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.

MINDRUP, R.; SHIREY, R. E. Improved Performance of SPME Fibers and Applications. **Sigma-Aldrich®**, 2001. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Supelco/Brochure/10942.Par.0001.File.tmp/10942.pdf>>. Acesso em: 6 dezembro 2010.

MINISTÉRIO DO TRABALHO & EMPREGO. Ministério do Trabalho e do Emprego. **N15 - ATIVIDADES E OPERAÇÕES INSALUBRES**, 6 Julho

1978. Disponível em: <<http://www.mte.gov.br/legislacao/default.asp>>. Acesso em: 6 Setembro 2010.

MINISTÉRIO DO TRABALHO E DO EMPREGO. Legislação. **Portal do Trabalho e do Emprego**, 2008. Disponível em: <www.mte.gov.br/legislacao>. Acesso em: 7 Setembro 2010.

MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. Acordo Benzeno. **Portal do Trabalho e Emprego**, 1994. Disponível em: <http://www.mte.gov.br/seg_sau/comissoes_benzeno_acordo.asp>. Acesso em: 22 Setembro 2010.

MOCHO, P.; LARROQUE, V.; DESAUZIERS, V. Modelling of toluene solid-phase microextraction for indoor air sampling. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. Vol. 388, n. N° 1, p. p. 147-156, 2007. ISSN DOI: 10.1007/s00216-007-1231-1.

MOLDOVEANU, □.; DAVID, V. **Sample preparation in chromatography**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2002. 930 p. ISBN ISBN 0444503943.

NAMIESNIK, J. Trace Analysis - Chalange and Problems. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 32, n. 4, p. 271-300, 2002.

NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH. Occupational Safety and health guideline for bezene potential human carcinogen. **Center for Desease Control and Prevention**, DHHS (NIOSH) Publication Number 81-123, 1988. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/docs/81-123/pdfs/0049.pdf>>. Acesso em: 22 Setembro 2010.

NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH. METHOD 1501: Aromatic Hydrocarbons. **NIOSH Manual of Anyltical Methods**, 2003. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/method-b.html>>. Acesso em: 25 Janeiro 2011.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. NIST Chemistry WebBook. **NIST Standard Reference Database Number 69**, 2008. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 13 dezembro 2010.

OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH STANDARDS. United States Department of Labor. **Toxic and Hazardous Substances: Benzene**, 2010. Disponível em: <http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=10042>. Acesso em: 22 Setembro 2010.

OKAZAKI, M.; TAMON, H.; TOEI, R. Prediction of Binary Adsorption Equilibria of Solvent and Water Vapor on Activated Carbon. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 11, n. 3, p. 209-215, 1978.

OUYANG, G.; PAWLISZYN, J. SPME in environmental analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, n. 4, p. 1059–1073, 2006.

OUYANG, G.; PAWLISZYN, J. Configurations and calibration methods for passive sampling techniques. **Journal of Chromatography A**, v. 1168, n. 1-2, p. 226-235, 2007.

PAWLISZYN, J. New directions in sample preparation for analysis of organic compounds. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 14, n. 3, p. 113-122, 1995.

PAWLISZYN, J.; PAWLISZYN, B.; PAWLISZYN, M. Solid Phase Microextraction (SPME). **The Chemical Educator**, v. 2, n. 4, 1997.

PERIAGO, J. F.; PRADO, C. Evolution of Occupational Exposure to Environmental Levels of Aromatic Hydrocarbons in Service Stations. **Annals of Occupational Hygiene**, v. 49, n. 3, p. 233–240, 2005.

PERRY, R.; GREEN, D. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Professional, 1997.

PICELI, P. C. **Quantificação de Bezeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos no Ar em Ambientes Ocupacionais**. [S.l.]: [s.n.], 2005. 132 p. Dissertação (Mestrado em engenharia ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.

PICELI, P. C. **Quantificação de Bezeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos no Ar em Ambientes Ocupacionais**. [S.l.]: [s.n.], 2005. 132 f. Dissertação (Mestrado em engenharia ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. Legislação. **Presidência da República Federativa do Brasil**, 2007. Disponível em:
<<http://www.presidencia.gov.br/legislacao/>>. Acesso em: 7 set. 2010.

RAO, Y. V. C. **Chemical Engineering Thermodynamics**. [S.l.]: Universities Press, 1997. 601 páginas p. ISBN ISBN 8173710481.

RAY, B. M.; PETERSON, M. M. National Service Center for Environmental Publications. **APTI Correspondence Course 434: Introduction to Ambient Air Monitoring**, July 1983. Disponível em:
<<http://www.epa.gov/nscep/index.html>>. Acesso em: 12 nov. 2010.

REYNOLDS, J. P.; JERIS, J. S.; THEODORE, L. **Handbook of Chemical and Environmental Engineering Calculations**. New York: A John Wiley & Sons, Inc., 2002. 959 p. ISBN ISBN 0471402281.

SCHNELLE, K. B.; BROWN, C. A. **Air Pollution Control Technology Handbook**. New York: CRC Press, 2002. 380 p. ISBN 0849395887 (alk. paper).

SEBRAE. Perguntas frequentes. **Postos de Combustíveis**, 2010. Disponível em: <<http://www.sebrae-sc.com.br/faq/default.asp?vcdtexto=4920&^^>>. Acesso em: 7 set. 2010.

SETTLE, F. A. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. Upper Saddle River: Prentice Hall PTR, 1997. 968 p. ISBN ISBN 0131773380.

SIGMA-ALDRICH. Sigma-Aldrich®. **Syringe Needle Gauge Chart**, 2011. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/stockroom-reagents/learning-center/technical-library/needle-gauge-chart.html>>. Acesso em: 26 Março 2011.

SIGMA-ALDRICH CORPORATION. Sigma-Aldrich. **Air Monitoring**, 1999. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Sigma/Bulletin/t411091.Par.001.File.tmp/t411091.pdf>>. Acesso em: 7 Out. 2010.

SIGMA-ALDRICH CORPORATION. Technical Documents. **Polyethylene Glycol (PEG) SPME Fibers**, 2007. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Supelco/Product_Information_Sheet/t407068.Par.0001.File.tmp/t407068.pdf>. Acesso em: 6 dez. 2010.

SILVA, J. D.; MARINHO, R.; PEDRA, T. D. **A lorotinha do balacobaco**. [S.l.]: [s.n.], 2098.

SKC INC. SKC: World Leader in Sampling Technologies. **How Sorbent Tube Sampling Works**, 2004. Disponível em: <<http://www.skcinc.com/abosor.asp>>. Acesso em: 8 nov. 2010.

SKC INC. SKC: World Leader in Sampling Technologies. **Guide to SKC Bag Materials**, 2010. Disponível em: <<http://www.skcinc.com/prod/samplebag.asp>>. Acesso em: 27 nov. 2010.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentals of analytical chemistry**. 8. ed. [S.l.]: Thomson-Brooks, 2004. 1051 p. ISBN 0030355230.

SKOV, H. et al. An overview of commonly used methods for measuring benzene in ambient air. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 1, p. 141-148, 2001. Suplemento.

SMITH, J. M.; NESS, H. V.; ABBOTT, M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 2004. 840 p. ISBN -10: 0073104450.

SØRENSEN, M. et al. Urban benzene exposure and oxidative DNA damage: influence of genetic polymorphisms in metabolism genes. **Science of the Total Environment**, v. 309, n. 1-3, p. 69–80, 2003.

SOUTH DAKOTA DEPARTMENT OF ENVIRONMENT & NATURAL RESOURCES. Department of Environment & Natural Resources. **Standard Operating Procedure: General Air Sampling Guidelines**, 2003. Disponível em: <<http://denr.sd.gov/des/gw/Spills/Handbook/SOP11.pdf>>. Acesso em: 27 nov. 2010.

SPIES, B. R. et al. Biomarkers of hydrocarbon exposure and sublethal effects in embiotocid fishes from a natural petroleum seep in the Santa Barbara Channel. **Aquatic Ecology**, v. 34, n. 3, p. 195–219, 1996.

TAO, W.-H. et al. Effect of Moisture on the Adsorption of Volatile Organic Compounds by Zeolit 13x. **Journal of Environmental Engineering**, v. 130, n. 10, p. 1210-1216, 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. U.S. Environmental Protection Agency. **SW-846 On-line**, Julho 1992. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/>>. Acesso em: 12 Dezembro 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. AP42: Compilation of Air Pollutant Emission Factors (Chapter 5). **Technology Transfer Network Clearinghouse for Inventories & Emissions Factors**, North Caroline, 1995. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/>>. Acesso em: 2010 março 14.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Compendium Method TO-15: Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), p. p. 1-63, Janeiro 1999.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Compendium Method TO-17: Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, Janeiro 1999.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Test Methods. **SW-846 On-line**, 2009. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm#table>>. Acesso em: 17 fevereiro 2011.

US NATIONAL ARCHIVES AND RECORDS ADMINISTRATION. Electronic Code of Federal Regulations. **Title 40 - Protection of Environment / Part 136 - Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants**, 2007. Disponível em: <<http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr&sid=018a7b9f00cc4bf1d986be850924fd67&rgn=div9&view=text&node=40:22.0.1.1.1.0.1.7.2&idno=40>>. Acesso em: 17 fevereiro 2011.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Microextração por Fase Sólida. **Química Nova**, v. 23, n. 4, 2000.

VAS, G.; VÉKEY, K. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 39, n. 3, 2004.

VETERE, A. A new correlations for predicting vaporization enthalpies of pure compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 17, p. 157-162, 1979.

WILSON, M. L. et al. National Service Center for Environmental Publications. **APTI Course 435 Atmospheric Sampling**, Chicago, September 1980. Disponível em: <<http://www.epa.gov/nscep/index.html>>. Acesso em: 2010 set. 28.

WINTERBONE, D. E. **Advanced Thermodynamics for Engineers**. Toronto: John Wiley & Sons Inc., 1997. 576 p. ISBN 0-340-67699X.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air Quality Guidelines for Europe**. 2. ed. Copenhagen: WHO Regional Publications, 2000. 273 p. ISBN 9289013583.

ZENG, E. Y.; NOBLET, J. A. Theoretical Considerations on the Use of Solid-Phase Microextraction with Complex Environmental Samples. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 15, p. 3385-3392, 2002.