

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

***“AMOSTRAGEM PASSIVA DE BENZENO PRESENTE NA
ATMOSFERA”***

**Luci Carla Gheleri
Autora**

**Prof. Dr. Edson Tomaz
Orientador**

**Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco
Co-Orientador**

**Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.**

**Campinas – São Paulo
Dezembro/2003**

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÕES

IIDADE	48
CHAMADA	T/UNICAMP
	G341a
EX	
MBO BC/	6/001
OC.	16-11-04
C	☐
D	☒
91A	22-11-04
CPD	22,00

Lib Id 333644

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

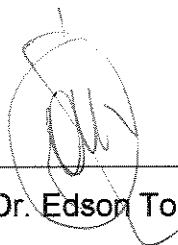
G341a Gheleri, Luci Carla
Amostragem passiva de benzeno : presente na
atmosfera / Luci Carla Gheleri. --Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientadores: Edson Tomaz e Marco Aurélio
Cremasco.

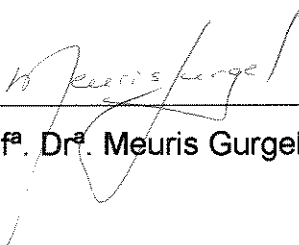
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Compostos orgânicos voláteis. 2. Amostragem
ambiental. 3. Ar - Analise. 4. Benzeno. I. Tomaz,
Edson. II. Cremasco, Marco Aurélio. III. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Química. IV. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Luci Carla Gheleri e aprovada em 17 de dezembro de 2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Edson Tomaz

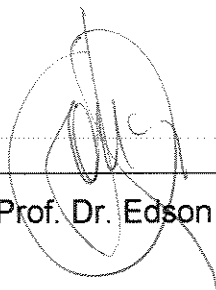


Profª. Drª. Meuris Gurgel Carlos da Silva



Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química apresentada por Luci Carla Gheleri e aprovada pela banca examinadora em 17 de dezembro de 2003.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'E' followed by 'dson Tomaz', is written over a horizontal line.

Prof. Dr. Edson Tomaz

A Deus por sempre iluminar meu caminho.
A minha família e ao Endrigo pelo amor e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Com carinho ao meu esposo Endrigo pelo amor, companheirismo, incentivo, apoio emocional e pelas sugestões e idéias que me ajudaram na realização deste trabalho.

Ao meu pai Moacir, a minha mãe Tereza e as minhas irmãs Suzi e Daniela pelo amor, carinho e apoio.

Com respeito e admiração ao meu orientador prof. Dr. Edson Tomaz por me confiar o desenvolvimento desse trabalho, pela orientação, incentivo e amizade.

Ao meu co-orientador prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco pela colaboração para o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos do laboratório LPDTA, Ana Cláudia, Kelly, Jorge, Edler e Luís Renato pela amizade e sugestões para o desenvolvimento do trabalho.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

Aos moradores da Vila Carioca, em São Paulo, ao Sr. Oswaldo e a Bann Química que colaboraram para a realização deste trabalho.

Ao prof^a. Dr^a. Meuris Gurgel Carlos da Silva e ao prof. Dr. José Roberto Guimarães pelas valiosas sugestões e idéias.

“A primeira lei da natureza é a tolerância - já que temos todos uma porção de erros e fraquezas.”

Voltaire

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o emprego de amostradores passivos para monitoramento ambiental. O benzeno foi escolhido como composto traçador escolhido. As amostragens foram realizadas na área industrial de Paulínia e na Vila Carioca, em São Paulo, em um local próximo a uma base de armazenamento e distribuição de derivados do petróleo. Também foram realizados testes em laboratório utilizando atmosfera artificial. A amostragem passiva foi realizada simultaneamente com a amostragem ativa, a qual foi utilizada como método referência para comparação dos resultados. As amostras foram analisadas utilizando um dessorvedor térmico acoplado a um cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chama. Os resultados deste trabalho mostram que a equação simplificada da amostragem passiva não representa adequadamente o processo da amostragem passiva. Constatou-se que ocorre variação da taxa de amostragem ($123,34$ a $0,70$ ng ppm⁻¹ min⁻¹) com o tempo de amostragem e que esta variação é maior no início do processo de amostragem. Comprovou-se, experimentalmente, que o fenômeno da difusão reversa ocorre, principalmente na fase final do período de amostragem. A partir dos resultados obtidos em campo, uma correlação empírica foi proposta para a taxa de amostragem específica para a amostragem passiva de benzeno. Esta correlação proposta pode ser utilizada com bons resultados em diferentes locais e épocas. Para minimizar os erros, na predição da concentração, sugere-se tempos de amostragem entre 4 e 14 dias, para evitar influência excessiva da taxa de amostragem nos primeiros dias e influência negativa da difusão reversa no final do período.

PALAVRAS-CHAVE: compostos orgânicos voláteis, amostragem ambiental, ar – análise, benzeno.

ABSTRACT

In this work it has been evaluated the passive samplers application to environmental monitoring. The benzene has been chose as the tracer compound. The samplings have been performed in the Paulínia industrial area and Vila Carioca, in São Paulo, close to a storage and supply base of fuel. Also it has been performed tests in laboratory using artificial atmosphere. The passive sampling has been performed simultaneously with the active sampling, which has been used as reference method to comparison of the results. The samples have been analyzed using a thermal desorber coupled to a gas chromatograph with flame ionization detector. The results of this work show that the passive sampling simplified equation don't represent adequately the passive sampling process. It has been verified that occur the variation of the uptake rate ($123,34$ to $0,70 \text{ ng ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$) with the sampling time and that this variation is higher in the beginning of the sampling process. It has been proved experimentally that the reverse diffusion phenomenon occurs, mainly in the final phase of the sampling period. From the results obtained in the field, the empirical correlation was proposed to the specific uptake rate for benzene passive sampling. The correlation proposed may be used with good results for different sites and periods . To reduce the errors in the concentration prediction, it suggests sampling times among 4 and 14 days, to avoid excessive influences of uptake rate in the first days as well as the negative influence of the reverse diffusion at the end of the period.

KEYWORDS: volatile organic compounds, ambient sampling, air – analysis, benzene.

SUMÁRIO

Páginas iniciais

Folha de aprovação	iii
Folha versão final	v
Dedicatória	vii
Agradecimentos	ix
Epígrafe	xi
Resumo	xiii
Abstract	xv
Sumário	xvii
Lista de figuras	xxv
Lista de tabelas	xxxiii
Abreviações e Siglas	xxxix
Capítulo 1: INTRODUÇÃO	1
I – INTRODUÇÃO	3
Objetivo	6
Organização da dissertação	7
Capítulo II: REVISÃO DA LITERATURA	9
II – REVISÃO DA LITERATURA	11
II.1 – Compostos orgânicos voláteis (COV)	11
II.2 – Toxicologia dos COV	12
II.3 – Métodos utilizados para medir benzeno no ar ambiente	13
II.3.1 – Métodos automáticos	14
II.3.2 – Métodos manuais	14

II.4 – Amostragem ativa _____	19
II.5 – Amostragem passiva _____	20
II.6 – Teoria sobre a amostragem passiva _____	22
II.7 – Determinação experimental da taxa de amostragem _____	28
II.8 – Efeitos das condições ambientais _____	36
II.8.1 - Efeitos da umidade do ar _____	36
II.8.2 - Efeitos do nível de concentração _____	36
II.8.3 - Efeitos do tempo de exposição _____	37
II.8.4 - Efeitos da temperatura _____	37
II.8.5 - Efeitos da velocidade do vento _____	38
II.9 – Discussão sobre os conceitos da amostragem passiva _____	41
II.10 – Análise das amostras de ar _____	42
II.11 – Calibração _____	43
Capítulo III: MATERIAL E MÉTODOS _____	45
III – MATERIAL E MÉTODOS _____	47
III.1 – Amostradores _____	47
III.2 – Preparação dos tubos para amostragem _____	48
III.3 – Coleta das amostras em campo _____	49
III.3.1 – Seleção do composto traçador _____	49
III.3.2 – Seleção dos locais de amostragem _____	50
A – Área industrial de Paulínia _____	50
B – Vila Carioca, São Paulo _____	50
III.3.3 - Amostragem ativa _____	51
III.3.4 - Amostragem passiva _____	52
III.4 – Descrição do aparato experimental para geração e amostragem da atmosfera sintética de benzeno _____	54

III.5 – Coleta das amostras em atmosfera sintética	57
III.6 – Análise das amostras	58
III.7 – Calibração	61
Capítulo IV: RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
IV.1 – Curva analítica	67
IV.2 – Testes de campo	67
IV.2.1 – Primeira Campanha	67
IV.2.2 – Segunda Campanha	70
IV.2.3 – Terceira Campanha	72
IV.2.4 – Quarta Campanha	74
IV.3 – Outros analitos coletados pela amostragem passiva nos testes de campo	89
IV.4 – Testes de laboratório	90
IV.5 – Estimativas da taxa de amostragem pela equação simplificada da amostragem passiva	94
IV.5.1 – Testes de campo	94
IV.5.2 – Testes de laboratório	102
IV.6 – Determinação da correlação empírica da taxa de amostragem específica	104
IV.6.1 – Experimentos de campo: atmosfera real	104
IV.6.2 – Experimentos de laboratório: atmosfera controlada	108
IV.6.3 – Comparação da taxa de adsorção específica obtida da equação 6 com valores encontrados na literatura	109
Capítulo V: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	111
V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	113

V.1 – Conclusões _____	113
Quanto às variações de COV na atmosfera _____	113
Quanto ao uso do modelo simplificado proposto na literatura ____	114
Quanto à variação da taxa de amostragem com o tempo ____	114
Quanto à difusão reversa _____	115
Quanto ao modelo empírico proposto _____	115
Quanto aos testes de laboratório _____	116
Quanto aos erros na predição da concentração _____	117
..... Contribuição científica deste trabalho _____	117
V.2 – Sugestões para próximos trabalhos _____	118
Capítulo VI: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	119

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema de um amostrador tipo medalha (a) e de amostradores tipo tubo (b, c).	22
Figura 2: Processo de difusão para um sistema eficiente.	25
Figura 3: Taxa de amostragem do benzeno sobre Tenax TA em função da dose de exposição.	32
Figura 4: Taxa de amostragem do tolueno sobre Tenax TA em função da dose de exposição.	32
Figura 5: Razões entre as massas de benzeno adsorvidas para diferentes adsorventes (GR = Tenax GR, TA = Tenax TA, C = Carbopack) como função da dose de exposição.	34
Figura 6: (a) Esquema de um tubo amostrador PE; (b) tubos com tampa de metal, (c) tubos com tampa de teflon.	47
Figura 7: Tubo amostrador PE com cabeça de difusão utilizada durante a amostragem passiva.	48
Figura 8: Dessorvedor térmico automático, modelo ATD 400.	49
Figura 9: Amostrador Sequencial de tubo (STS25) da Perkin Elmer.	51
Figura 10: Suporte, amostradores passivos e STS25, durante amostragem no local A2.	54
Figura 11: Esquema do aparato experimental para geração e amostragem da atmosfera sintética de benzeno.	55
Figura 12: Parte do sistema utilizado para os testes realizados em laboratório.	56
Figura 13: Esquema do mecanismo indutor de fluxo.	57

Figura 14: Funcionamento do ATD 400 durante a dessorção das amostras: (a) dessorção primária – tubo amostrador e (b) dessorção secundária – coletor.	59
Figura 15: Foto do sistema de análise (Espectrômetro de massa, cromatógrafo-DIC, dessorvedor térmico e sistema de aquisição de dados).	61
Figura 16: Injetor projetado para injeção das soluções padrões nos tubos amostradores.	63
Figura 17: Curva analítica do benzeno obtida pela introdução de soluções padrões nos tubos amostradores.	67
Figura 18: Variação temporal da concentração de benzeno no local A1 de 15 a 22 de maio de 2002 (campanha 1).	69
Figura 19: Variação temporal da concentração de benzeno no local B de 20 a 24 de agosto de 2002 (campanha 2).	71
Figura 20: Variação temporal da concentração de benzeno no local A2 de 16 a 22 de setembro de 2002 (campanha 3).	73
Figura 21: (a) Variação temporal da concentração de benzeno e (b) distribuição dos amostradores passivos ao longo dos 14 dias de coleta, realizada no local A2, durante a campanha 4.	78
Figura 22: Variação temporal da concentração de benzeno para 2 dias de amostragem.	81
Figura 23: Variação temporal da concentração de benzeno para 8 dias de amostragem.	82
Figura 24: Variação temporal da concentração de benzeno para 10 dias de amostragem.	83
Figura 25: Variação temporal da concentração de benzeno para 12 dias de amostragem.	84

Figura 26: Variação da massa média de benzeno coletada pelos amostradores passivos, na campanha 4, em função do tempo de amostragem. 85

Figura 27: Comparação entre a variação temporal da concentração de benzeno para 2, 3, 8, 10 e 12 dias de amostragem, no local A2, durante a campanha 4 (amostragem direta). 86

Figura 28: Comparação entre a variação temporal da concentração de benzeno para 6, 8, 12 e 14 dias de amostragem, no local A2, durante a campanha 4 (amostragem direta). 87

Figura 29: Comparação entre a variação temporal da concentração de benzeno para 2, 4, 12, 13 e 14 dias de amostragem, no local A2, durante a campanha 4 (amostragem complemento). 88

Figura 30: Comparação entre a variação temporal da concentração de benzeno para 4, 6, 10 e 12 dias de amostragem, no local A2, durante a campanha 4 (amostragem complemento). 88

Figura 31: Variação da massa de benzeno coletada no sistema montado no laboratório, pelos amostradores passivos, em função do tempo de amostragem. 93

Figura 32: Variação da taxa de amostragem do benzeno em função do tempo de amostragem, para todos os dados coletados pelos amostradores passivos no local A2, durante a campanha 4. 97

Figura 33: Variação da taxa de amostragem do benzeno em função do tempo de amostragem, para os dados coletados pelos amostradores passivos no local A2 com exceção dos dados de 6h, durante a campanha 4. 97

Figura 34: Variação da taxa de amostragem do benzeno para a amostragem direta e amostragem complemento (local A2, campanha 4). 98

Figura 35: Taxa de amostragem experimental do benzeno determinada pela equação (3), em função da dose de exposição determinada da concentração média real de benzeno na atmosfera, durante a campanha 4. 102

Figura 36: Variação da taxa de amostragem, determinada pela equação (3), em função do tempo de amostragem para os testes realizados no laboratório. 103

Figura 37: Variação da taxa de amostragem específica do benzeno em função do tempo de amostragem para os dados coletados pelos amostradores passivos no local A2, com exceção dos dados de 0,25, 0,75 e 1,25 dias, durante a campanha 4. 105

Figura 38: Relação entre a concentração predita e a real em função do tempo de amostragem, para os dados da campanha 4. 107

Figura 39: Variação da taxa de amostragem específica do benzeno em função do tempo de amostragem, para os dados coletados no laboratório. 108

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores de taxa de amostragem para benzeno, tolueno e xileno em resina Tenax TA.	29
Tabela 2: Valores de taxa de amostragem para diferentes concentrações.	30
Tabela 3: Resultados dos testes realizados em campo.	35
Tabela 4: Taxas de amostragem, em função da concentração, obtidas em laboratório.	37
Tabela 5: Resultados de concentração para os amostradores passivos em testes realizados em campo.	40
Tabela 6: Parâmetros do CG para separação e quantificação dos compostos presentes nas amostras coletadas em campo e em laboratório.	60
Tabela 7: Valores das massas de benzeno utilizados para construir a curva analítica.	62
Tabela 8: Resultados da amostragem ativa realizada no local A1 de 15 a 22 de maio de 2002 (campanha 1).	68
Tabela 9: Resultados da amostragem ativa realizada no local B de 20 a 24 de agosto de 2002 (campanha 2).	71
Tabela 10: Resultados da amostragem ativa realizada no local A2 de 16 a 22 de setembro 2002 (campanha 3), para vazão média de 34 mL min ⁻¹ e volume coletado de 12,24 L para cada período.	73
Tabela 11: Dados meteorológicos para o período de 11 a 25 de novembro de 2002.	75
Tabela 12 (a): Resultados da amostragem ativa realizada no local A2 de 11 a 25	

de novembro 2002 (campanha 4).	76
Tabela 12 (b): Resultados da amostragem ativa realizada no local A2 de 11 a 25 de novembro 2002 (campanha 4).	77
Tabela 13: Resultados da massa de benzeno coletada pela amostragem passiva, de 11 a 25 de novembro de 2002 (campanha 4), para diferentes tempos de amostragem, datas e concentrações.	80
Tabela 14: Resultados obtidos pela amostragem passiva realizada no local A2 durante a campanha 4.	84
Tabela 15: Soma dos dados obtidos pela amostragem direta e pela amostragem complemento através dos amostradores passivos no local A2.	89
Tabela 16: Resultados da amostragem passiva realizada no local B durante a segunda campanha, com exceção do benzeno.	90
Tabela 17: Resultados de concentração do benzeno obtidos pelos amostradores ativos para o teste de estabilização, a partir do início da geração da atmosfera sintética de benzeno.	91
Tabela 18: Resultados de concentração de benzeno obtidos pelos amostradores ativos para o teste de estabilização, a partir de 120 min do início da geração da atmosfera sintética de benzeno.	91
Tabela 19: Resultados da coleta de 5 amostras da atmosfera sintética de benzeno em amostradores ativos.	91
Tabela 20: Resultados de concentração média (amostragem ativa) e massa coletada de benzeno (amostragem passiva) para os testes realizados em laboratório.	92
Tabela 21: Resultados das massas coletadas de benzeno, pelos amostradores passivos, a diferentes velocidades da amostra passando pelo indutor de fluxo.	93

Tabela 22: Taxas de amostragem para o benzeno, de acordo com a equação 3, para as campanhas 1, 2 e 3.	94
Tabela 23: Taxa de amostragem para o benzeno, de acordo com a equação 3, para a campanha 4.	95
Tabela 24: Comparação entre as taxas de amostragem obtidas para os locais B e A2, para o tempo de amostragem de 4 dias.	100
Tabela 25: Resultados obtidos com os dados de campo para doses de exposição.	101
Tabela 26: Resultados das taxas de amostragem, de acordo com a equação de 3, para os dados obtidos nos testes de laboratório.	103
Tabela 27: Comparação entre as concentrações preditas pela equação 8 e as concentrações reais, para a campanha 4.	106
Tabela 28: Comparação entre as concentrações preditas pela equação 8 e as concentrações reais, para as campanhas 1, 2 e 3.	107
Tabela 29: Comparação entre as taxas de amostragem específicas determinadas pelas equações 8 e 9.	109
Tabela 30: Comparação entre as taxas de amostragem específica, para o benzeno, calculadas a partir da equação 8 com os valores da literatura.	110

Abreviações e Siglas

A = área da seção transversal do amostrador

ATD = automatic thermal desorber

BTEX = benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

BTV = breakthrough volume

C₀ = concentração ambiente do composto

C_a = concentração do composto na camada de ar adjacente à superfície do adsorvente

CG = cromatógrafo gasoso

COV = compostos orgânicos voláteis

D = coeficiente de difusão

DCE = detector por captura de elétrons

DIC = detector por ionização em chama

EM = espectrofotômetro de massa

EPA = Environmental Protection Agency

EU = European Union

L = comprimento da camada gasosa estagnada

LPDTA = Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais

m = massa adsorvida

mV = milivolt

ng = nanograma

NIOSH = National Institute for Occupational Safety and Health

PE = Perkin Elmer

ppb = partes por bilhão

ppm = partes por milhão

SSV = safe sampling volume

STS = sequential tube sampler

t = tempo de exposição

TcNav = Turbochrom Navegador (software de cromatografia)

TWA = time-weighted average

U = taxa de amostragem

U^* = taxa de amostragem específica

Capítulo I: INTRODUÇÃO

I – INTRODUÇÃO

O crescimento industrial atual e o aumento das exigências ambientais por parte dos órgãos oficiais e das entidades civis organizadas tem tornado a avaliação ambiental uma das mais importantes atividades na investigação de um suposto problema ambiental.

Entre as ferramentas mais eficientes para avaliação ambiental, no que tange a poluição do ar, estão o inventário de fontes de poluição, o monitoramento da qualidade do ar e a aplicação de modelos matemáticos de dispersão de poluentes.

Para poluentes como compostos de enxofre, compostos de nitrogênio, monóxido de carbono, ozônio, material particulado, hidrocarbonetos totais e metano, a atividade de monitoramento está bem desenvolvida com metodologias já consagradas internacionalmente e com tecnologia de operação contínua. Para estes casos, inclusive, existem tempos de amostragem e valores de limites estabelecidos como padrão de qualidade ambiental.

Além dos poluentes citados acima, uma importante classe de poluentes do ar são os Compostos Orgânicos Voláteis (COV), geralmente encontrados na atmosfera de centros urbanos e industriais.

Os COV têm recebido atenção pelo fato de serem precursores de oxidantes fotoquímicos, apresentarem toxicidade e, em muitos casos, incômodos ao bem estar público devido ao seu odor. Devido a estes fatores, é de grande importância a identificação de COV e a medida de suas concentrações no ar ambiente.

O ozônio troposférico, formado a partir de processos fotoquímicos na atmosfera, é um dos poluentes que tem se apresentado com tendência de agravamento da degradação da qualidade do ar nas atmosferas urbana e industrial. São registradas ultrapassagens dos limites do Padrão Nacional de Qualidade do Ar em quase todos os lugares onde este poluente é monitorado. Em grandes centros urbanos e industriais as ultrapassagens ocorrem dezenas de

vezes ao ano. Em 2002, na Grande São Paulo, foram registradas pela Cetesb 82 ultrapassagens, ou seja, 22% dos dias do ano, em Cubatão foram 10% dos dias, em Paulínia e São José dos Campos 4% dos dias do ano, e em Sorocaba 2% dos dias do ano (CETESB, 2003).

É evidente que há a necessidade de concentração de esforços na adoção de medidas que resultem na melhoria da qualidade do ar. No caso do ozônio, a única alternativa é através do controle de seus precursores que são os compostos orgânicos voláteis e os óxidos de nitrogênio.

A utilização de monitores contínuos para os COV, torna-se inviável face à grande quantidade de diferentes compostos no ar ambiente, embora para alguns deles como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), metano e hidrocarbonetos totais eles sejam bastante utilizados.

Para estudos mais minuciosos onde não se conhecem, em princípio, os compostos orgânicos presentes na atmosfera, são necessárias técnicas mais apuradas na coleta e análise, como concentração de amostra em sólidos adsorventes utilizando amostragem ativa e/ou passiva e análise em cromatografia gasosa. A pré-concentração de COV em ar ambiente sobre estes sólidos tem sido freqüentemente reportada na literatura.

A amostragem ativa baseia-se no bombeamento de um volume conhecido de ar e na retenção dos poluentes em cilindros especiais (*canisters*), reagentes específicos ou em resinas adsorventes. Enquanto que na amostragem passiva, a resina adsorvente é exposta ao ar ambiente sem o bombeamento de ar.

Nos casos onde há a necessidade de concentração da amostra, durante a amostragem ativa, o bombeamento tem de ser realizado por um período de 1 a 8 horas, dependendo do método. No caso da retenção em cilindros especiais, a amostragem é bem mais rápida, mas a amostragem seqüencial torna-se inviável para obtenção do perfil temporal da concentração em função da técnica ser laboriosa (especialmente a limpeza dos cilindros) e cara. A amostragem seqüencial, com colunas de resina ou reagentes específicos, pode ser empregada para determinação de perfil temporal dos compostos, mas é igualmente trabalhosa e cara.

A amostragem passiva, por sua vez, fornece a concentração média dos poluentes no período de amostragem. Enquanto que na amostragem ativa obtém-se os perfis temporais da concentração dos poluentes, para, ao final, calcular-se a concentração média através da integração no tempo, sendo que a amostragem passiva já fornece a concentração média do período.

As amostragens passivas e ativas são atividades complementares no estudo da poluição e na investigação ou acompanhamento de áreas de contaminação. Enquanto a amostragem ativa fornece a variação temporal diuturna, porém em campanhas mais curtas (normalmente alguns dias) a amostragem passiva pode ser utilizada para acompanhamento a longo prazo, como por exemplo, por meses em períodos de 15 dias.

Para obter sensibilidade adequada para as análises, o tempo de amostragem do amostrador passivo deve ser de 1 a 4 semanas, enquanto para a amostragem ativa a sensibilidade é alcançada com tempos de amostragem de 1 hora, dependendo da concentração e volume de coleta (HESTER e HARRISON, 1995). Essa diferença no tempo de amostragem torna a amostragem passiva muito mais representativa e adequada ao que se espera de uma avaliação ambiental.

A metodologia de coleta e análise de COV em ar para ambientes de trabalho desenvolveu-se razoavelmente nos últimos anos, da mesma forma como foram estabelecidos valores limites de exposição pelos órgãos oficiais de proteção à saúde ocupacional (HALLAMA et al, 1998). Entretanto, para ar ambiente, estes avanços não seguiram o mesmo ritmo devido às dificuldades inerentes, principalmente aquelas relativas a coleta de amostras.

As diferenças entre a coleta e a análise de COV no ar ambiente e em ambientes de trabalho são grandes. A principal delas está nos níveis de concentrações encontrados em cada caso, ou seja, no ar ambiente as concentrações esperadas são bem menores, cerca de 30 vezes em relação a ambientes de trabalho. Para os amostradores passivos, uma outra diferença está no tempo de coleta: geralmente em ambientes internos, a coleta é feita em poucas horas (8 horas), enquanto no ar ambiente, a coleta é feita em várias semanas. A

velocidade do vento e a turbulência podem causar efeitos significativos no caso da coleta de amostras de ar ambiente, enquanto não tem tanta importância para análise em ambientes internos.

Um grande problema referente à amostragem passiva é o uso incorreto da taxa de amostragem (ou velocidade de amostragem), pois os amostradores tipo tubo não seguem adequadamente a equação simplificada da amostragem passiva por motivos que serão discutidos mais adiante. Um outro erro é o uso de taxas de amostragem determinadas em laboratório para monitoramento em ar ambiente, sendo que as condições ambientais são muito diferentes das condições controladas em laboratório, além do tempo de amostragem neste ser muito menor e a concentração muito maior do que as encontradas no ar ambiente. Estes parâmetros influenciam na determinação das taxas de amostragem. Para a validação completa dos procedimentos envolvidos na amostragem passiva, deve-se realizar testes envolvendo condições não-constantes (como: variação da concentração, temperatura e umidade) e testes de campo.

A amostragem passiva está em desenvolvimento, pois há algumas limitações quanto ao seu uso. Acredita-se que o seu potencial pode ser melhorado (GORECKI e NAMIÉSNIK, 2002).

Objetivo

Tendo em vista o estágio incipiente de desenvolvimento e aplicação de amostradores passivos e o seu grande potencial para monitoramento ambiental, desenvolveu-se o presente trabalho com o seguinte objetivo:

Avaliar a viabilidade do emprego de amostradores passivos para monitoramento ambiental, por meio de amostragem em ar ambiente e em laboratório, identificando os fenômenos e condições de desvio e erros em relação às concentrações previstas pela equação simplificada da amostragem passiva.

De acordo com o objetivo, este trabalho está dividido nas seguintes etapas:

- Estudo da variação da taxa de amostragem do benzeno sobre Tenax TA, em função do tempo de amostragem, a partir dos testes realizados em laboratório e em ar ambiente (testes de campo);
- Identificação de fenômenos e condições que acarretam erros na predição da concentração ambiente do composto de interesse;
- Determinação de uma correlação empírica da taxa de amostragem específica em função do tempo de amostragem;
- Comparação da taxa de amostragem determinada pela correlação empírica com valores da literatura;
- Aplicação da equação empírica nos resultados obtidos em outros testes de campo.

Organização da dissertação

A presente dissertação está organizada em 5 capítulos, distribuídos da seguinte forma:

- Capítulo 1 - Introdução: Descreve a importância da determinação de COV no ar ambiente, do estudo da amostragem passiva e apresenta os objetivos deste trabalho.
- Capítulo 2 - Revisão da Literatura: Encontram-se descritos os conceitos importantes para o embasamento teórico do trabalho, como as técnicas de amostragem de COV, a teoria sobre amostragem passiva, taxa de amostragem, efeitos das condições ambientais e demais informações necessárias para o desenvolvimento do trabalho.
- Capítulo 3 – Métodos Experimentais: Descreve todo procedimento experimental utilizado para realização das amostragens, como os equipamentos utilizados, parâmetros empregados e o procedimento para análise das amostras.

- Capítulo 4 – Resultados e Discussões: Apresenta todos os resultados obtidos durante o trabalho, tais como as concentrações de benzeno que estavam presentes na atmosfera no período e local de estudo, as massas coletadas pelos amostradores passivos, resultados dos testes de laboratório, determinação da taxa de amostragem específica do benzeno para diferentes tempos de amostragens e locais utilizando a equação simplificada da amostragem passiva apresentada na literatura, determinação de uma correlação empírica da taxa de amostragem específica em função do tempo de amostragem.
- Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões para próximos trabalhos: Apresenta as conclusões obtidas no estudo da amostragem passiva, a contribuição científica deste trabalho e sugestões para próximos trabalhos.

O trabalho desenvolvido como tema de dissertação de mestrado vem como uma contribuição, no que se refere à amostragem passiva de COV do ar ambiente e também como um incentivo para trabalhos futuros.

Capítulo II: REVISÃO DA LITERATURA

II – REVISÃO DA LITERATURA

Segundo SEINFELD e PANDIS (1997), “poluição do ar pode ser definida como uma situação na qual as substâncias que resultam das atividades antropogênicas estão presentes em concentrações suficientemente altas, acima de seus níveis normais ambientais, para produzir um efeito mensurável sobre humanos, animais, vegetação ou materiais”. A poluição do ar tem sido considerada como um fenômeno característico de grandes centros urbanos e regiões industrializadas.

O ar ambiente pode conter um grande número de compostos orgânicos em concentrações que fazem deles importantes como poluentes do ar. Um desses compostos se trata do benzeno, que é classificado como composto orgânico volátil.

II.1 – Compostos orgânicos voláteis (COV)

Os COV são compostos normalmente presentes na fase vapor à temperatura ambiente, com pressão de vapor maior do que 0,1 mmHg a 25 °C (HARPER, 2000).

Os hidrocarbonetos (alcanos, alcenos e aromáticos), aldeídos, cetonas, álcoois e espécies que contém halogênios, como o tricloroetano, são exemplos de COV (LORA, 2000).

Geralmente, os COV são encontrados na atmosfera de centros urbanos e industriais, estando presentes na atmosfera como resultado da atividade humana, dos gases do escape de veículos automotores, da evaporação da gasolina dos carros, da armazenagem e distribuição da gasolina, do uso de solventes, de processos industriais, do refino de óleos, etc. (HESTER e HARRISON, 1995). Ou seja, as principais fontes de COV são as antropogênicas, a indústria com 46 % e o transporte com 30 %.

Vários efeitos dos COV são conhecidos, como sua contribuição para (DEWULF e LANGENHOVE, 1999):

- a depleção do ozônio estratosférico;
- a formação do ozônio fotoquímico troposférico;
- os efeitos tóxicos e carcinogênicos para a saúde humana;
- a intensificação do efeito estufa;
- a acumulação e persistência dos poluentes recalcitrantes.

II.2 – Toxicologia dos COV

Os COV podem ter impacto sobre a saúde humana por meio de mecanismos diretos (como toxicidade) e indiretos (formação fotoquímica de ozônio). Alguns compostos afetam o sentido devido ao seu odor, outros exercem efeito narcótico e certas espécies são tóxicas (HESTER e HARRISON, 1995).

Um curto período de exposição para altos níveis de COV pode causar irritação nos olhos e afetar o sistema nervoso. Já os baixos níveis não são considerados de risco para a saúde humana, mas alguns compostos possuem propriedades mutagênicas e carcinogênicas para longos períodos de exposição (UCHIYAMA et al, 1999).

O benzeno é um composto reconhecidamente carcinogênico, está presente na atmosfera devido às emissões biogênicas e antropogênicas e não há limite seguro de exposição para este composto. Não se pode mais desprezar a exposição ao benzeno em ar ambiente, pois há um aumento gradativo da concentração de benzeno em atmosferas urbanas (COUTRIM et al, 2000).

De acordo com a European Union (EU), a concentração média anual máxima permitida é de $5 \mu\text{g m}^{-3}$ para benzeno em ar ambiente (CZAPLICKA e KLEJNOWSKI, 2002).

O benzeno, ao ser inalado, é rapidamente absorvido pelo sangue. Ele pode ser excretado pelos pulmões, quando o composto não é metabolizado. No

figado, o benzeno é convertido em fenol por uma reação de oxidação. Nesta reação, ocorre a formação de um produto intermediário, que é o epóxido de benzeno. Este é, provavelmente, o responsável pela toxicidade do benzeno, o qual envolve a destruição da medula óssea (MANAHAN, 1994).

Exposição aguda ao benzeno pode causar irritação nos olhos, sonolência, vertigens, dores de cabeça e inconsciência em seres humanos. Exposição a altos níveis pode causar a morte.

A exposição crônica ao benzeno pode causar deterioração do sistema imunológico, como variar o nível de anticorpos no sangue e dos glóbulos brancos; causar anemia; afetar a medula óssea e causar hemorragia excessiva. Benzeno causa anomalias na estrutura e no número de cromossomos em humanos. Aumento dos casos de leucemia tem sido observado em exposição ocupacional do benzeno. A EPA (Environmental Protection Agency) tem classificado o benzeno como Grupo A, carcinogênico humano (EPA, 2002).

II.3 – Métodos utilizados para quantificar benzeno no ar ambiente

Medidas da concentração de COV no ar são necessárias por muitas razões: para determinar as fontes e os mecanismos de transporte da poluição, para estudos dos efeitos sobre a saúde e para determinar se estão dentro dos limites permitidos. As medidas podem ser designadas para detectar concentrações máximas ou concentrações médias sobre um período de tempo específico.

O método de amostragem a ser escolhido depende dos seguintes fatores:

- Natureza dos poluentes de interesse;
- Condições do local de amostragem, como: umidade e concentração dos poluentes;
- Tipo específico de dado requerido, como amostragem instantânea, concentração média para um determinado período ou perfil de poluição contínuo por 24 horas por dia.

Os métodos de amostragem e análise incluem estágios de enriquecimento do analito pela utilização de métodos de adsorção, seguidos de dessorção e quantificação (CZAPLICKA e KLEJNOWSKI, 2002).

II.3.1 – Métodos automáticos

Nas técnicas automáticas, as amostras são coletadas e analisadas em campo.

Os monitores BTEX são cromatógrafos gasosos automáticos especiais que medem apenas os BTEX. Estes monitores são utilizados, geralmente, em ar ambiente. Os dados são gerados de 15 a 30 min, portanto podem ser comparados e interpretados com dados meteorológicos e de tráfego.

Como o equipamento trabalha automaticamente, pode-se estabelecer dados de transmissão *on-line* e verificar o estado do instrumento via *modem*.

As desvantagens dos métodos automáticos são: requerer temperatura de trabalho constante e possuir um alto custo para estabelecer uma rede de monitoramento, embora o custo operacional seja baixo.

II.3.2 – Métodos manuais

Nas técnicas manuais, as amostras são coletadas em campo e transportadas para o laboratório para executar as análises. Entre estas técnicas, as mais aplicadas são:

- *Amostragem em Canisters* (DEWULF e LANGENHOVE, 1997 e 1999):

Esta técnica coleta toda a matriz em um cilindro limpo e evacuado, geralmente de aço inox. O cilindro é aberto e instantaneamente preenchido com ar, ou o ar pode ser pressurizado por meio de uma bomba. As amostras são transportadas para laboratório, onde são pré-concentradas, por concentração criogênica ou utilizando-se um adsorvente, e introduzidas no sistema de análise.

Os *canisters* são adequados para hidrocarbonetos muito voláteis, como C₁ e C₂ e compostos reativos (como o 1,3-butadieno).

A maior vantagem do *canister* é que ele permite analisar várias vezes uma única amostra. Porém os *canisters* possuem várias desvantagens, como alto custo no transporte, necessidade de equipamentos sofisticados e condições severas para o procedimento de limpeza, são volumosos, requerem dispositivo de amostragem complexa para coleta pressurizada. Além disso, pode ocorrer adsorção dos analitos de interesse nas paredes do cilindro e retenção de umidade.

- *Amostragem criogênica* (DEWULF e LANGENHOVE, 1999 e 1997):

Envolve o resfriamento dos poluentes em coletores (*traps*) a temperaturas próximas a do nitrogênio líquido. É uma técnica muito utilizada para amostragem de compostos de enxofre.

O vapor de água pode ser coletado em níveis significativos devido à amostragem ser realizada em temperaturas muito baixas ($\leq -150^{\circ}\text{C}$).

Geralmente, as amostras são analisadas imediatamente após as coletas devido à dificuldade de estocagem. Elas podem ser introduzidas no sistema de análise imediatamente por rápido aquecimento do coletor.

- *Amostragem em sólidos adsorventes*:

O fenômeno da adsorção geralmente é empregado para coleta e análise do ar quando os sólidos adsorventes são utilizados. No entanto, quando se quer formar um composto mais estável ou que seja analisado mais facilmente, utiliza-se a captura dos analitos de interesse por reação. Neste caso, o adsorvente é utilizado como suporte para os compostos que irão reagir com os analitos.

Há dois tipos de amostragem em sólidos adsorventes, que são: a amostragem ativa e a amostragem passiva (ou difusiva). Estas técnicas serão discutidas mais adiante.

A seleção do adsorvente a ser utilizado vai depender do método de dessorção e do método de análise, não dependendo do tipo de amostragem.

Um adsorvente ideal para pré-concentração de COV de uma matriz de ar tem que ter as seguintes propriedades (DEWULF e LANGENHOVE, 1999):

- O volume do ponto de ruptura¹ (*breakthrough volume* - BTV) deve ser infinito para os compostos a serem amostrados;
- Dessorção completa dos compostos de interesse a temperaturas moderadas;
- Não gerar produtos de decomposição e não reter vapor d'água;
- Deve ser possível selar o adsorvente da atmosfera antes e após a coleta, para evitar contaminação.

No entanto, os adsorventes disponíveis não apresentam todas estas características.

Há vários tipos de materiais (GARZÓN et al, 1998) que são utilizados como adsorventes. Eles são classificados em: adsorventes de carbono (peneira molecular, Carbotrap, etc.), inorgânicos (sílica, alumina, etc.) e polímeros (Tenax, Chromosorb, etc.), sendo que estes últimos são os mais utilizados como adsorventes em amostragem do ar. Os adsorventes de carbono têm a desvantagem de adsorver, irreversivelmente, muitos analitos devido a sua alta capacidade de adsorção e também apresentam variabilidade nas propriedades de adsorção entre diferentes amostras de um mesmo produto. Os adsorventes inorgânicos adsorvem vapor de água causando desativação dos sítios ativos e perda na retenção dos analitos.

A pré-concentração tradicional (PATIL e LOUKAR, 1994) de voláteis orgânicos utiliza carvão ativo ou sílica como adsorvente, seguida da extração por solvente e análise por Cromatografia Gasosa. Atualmente, já se utiliza a dessorção térmica para extração, pois esta apresenta várias vantagens sobre a dessorção com solvente, tais como:

- Melhor limite de detecção (ou maior sensibilidade), pois toda a amostra é injetada dentro do sistema de análise, oferecendo a recuperação completa das amostras;

¹ O volume do ponto de ruptura é o volume de ar contendo uma concentração constante de um analito o qual passa pelo tubo adsorvente sem ficar retido.

- Não necessita coletar grandes volumes, pode-se fazer coletas de 5 L contra 60 L para a dessorção com solvente;
- Não utiliza solvente tóxico, portanto não tem problemas com a disposição e armazenamento de resíduos e com a segurança no laboratório;
- Não tem problemas de separação devido às impurezas presentes no solvente;
- O adsorvente pode ser reutilizado várias vezes. O tempo de vida útil é de, aproximadamente, 100 ciclos térmicos, enquanto que na dessorção com solvente o adsorvente tem que ser descartado.

A desvantagem da dessorção térmica é que toda a amostra é consumida em uma única análise.

A dessorção térmica consiste no uso da temperatura e um fluxo de gás inerte para extrair os componentes voláteis de interesse de uma matriz sólida ou líquida, e transferi-los para um sistema analítico, o qual geralmente é um cromatógrafo gasoso. Monitoramento ambiental é a maior área de aplicação da dessorção térmica, sendo também aplicada em análise de fragrâncias, sabores, voláteis residuais em papel, polímeros, na área de farmacêuticos, pesticidas, entre outras (USER' S MANUAL, 1998).

Os tubos que permitem dessorção térmica são feitos de aço inox ou borosilicato e com dimensões muito precisas para evitar vazamentos na conexão com o sistema de dessorção.

Para a técnica da dessorção térmica foram desenvolvidos os polímeros porosos, como adsorventes, para serem estáveis nas altas temperaturas requeridas pela dessorção térmica. Os adsorventes utilizados com dessorção térmica são:

- *Tenax TA*: é um polímero macroporoso e semicristalino não-polar, possui baixa área superficial ($35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), alta estabilidade térmica (temperatura máxima permitida é de 350°C) permitindo a recuperação de compostos semivoláteis, consegue coletar vários compostos de atmosferas de baixas concentrações, é um

adsorvente hidrofóbico e pode ser combinado com outros adsorventes para formar tubos contendo múltiplos leitos.

- *Chromosorb 106*: tem maior capacidade de adsorção do que o Tenax devido a sua maior área superficial ($750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), mas sua estabilidade térmica (temperatura máxima permitida é de 250°C) é menor do que a do Tenax, não sendo adequado para coletar compostos semivoláteis e nem para participar de tubos contendo múltiplos leitos; é um adsorvente hidrofóbico.

- *Carbonos grafitizados*: o Carbotrap C tem área superficial de $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e, geralmente, é encontrado em tubos com múltiplos leitos. O Carbotrap B tem alta área superficial ($100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e pode ser utilizado sozinho ou em tubos contendo múltiplos leitos. Os Carbotraps são feitos de negro de fumo, são adsorventes não porosos, tendem a ser flexíveis e friáveis, podendo ocorrer entrada de partículas finas no dessorvedor e adsorvem um pouco de vapor de água.

- *Peneiras moleculares*: raramente são utilizadas sozinhas, coletam os COV mais voláteis e são hidrofílicas. Exemplos: Carbosieve S-III, Carboxen 1000, Sphercab, etc.

- *Tubos multi-leitos*: são tubos contendo leitos de diferentes adsorventes. Exemplo: Air Toxics (contém Carboxen B e Carbosieve SIII ou Carboxen). A grande vantagem destes tubos é que eles podem coletar uma ampla faixa de COV em uma única amostra. Os adsorventes são arranjados dentro do tubo em ordem crescente de capacidade de adsorção.

O Tenax é o adsorvente mais utilizado por dessorção térmica, pois possui alta estabilidade térmica, é hidrofóbico, tem afinidade para uma extensa faixa de compostos e tem baixo nível branco (*blank level*), este refere-se ao valor encontrado nas análises dos tubos adsorventes condicionados (limpos) (SUNESSON et al, 1999).

A adsorção de vapor de água nas resinas adsorventes pode causar problemas na dessorção, como congelamento do coletor (*trap*) devido à baixa temperatura requerida para coletar os compostos, sobre-pressão que irá alterar a polaridade do gás de arraste, da coluna ou permitir a discriminação da divisão (*split*). Para evitar estes problemas, deve-se purgar o tubo contendo a amostra

com um determinado volume (entre 30 e 300 mL) de gás de arraste seco a temperatura ambiente. Esta purga remove a maior parte da água coletada sem causar perdas significativas do analito (HARPER, 2000).

A capacidade de adsorção dos sólidos adsorventes depende da afinidade destes sólidos com os compostos de interesse. Essa afinidade depende da área superficial do sólido. Geralmente considera-se (SOUSA, 2002):

- Adsorventes de baixa capacidade aqueles com área superficial menor que $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$;
- Adsorventes de capacidade intermediária aqueles com área superficial variando entre 100 e $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$;
- Adsorventes de alta capacidade aqueles com área superficial próxima a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

II.4 – Amostragem ativa

A amostragem ativa utiliza bombeamento de um volume conhecido de ar através de um leito adsorvente a uma vazão de 10 a 50 mL min^{-1} , proporcionando uma massa coletada que possa ser detectada pelo detector utilizado durante a análise das amostras.

O bombeamento pode ser realizado utilizando bombas portáteis ou amostradores seqüenciais e bombas de monitoramento pessoal. Estas são utilizadas para coleta de COV em ambientes de trabalho. Os amostradores seqüenciais são utilizados para avaliar a variação temporal dos poluentes na atmosfera.

O período de coleta não pode exceder algumas poucas horas para não saturar o adsorvente e depende da natureza e da concentração dos poluentes no local. O adsorvente estando saturado, não haverá sítios ativos disponíveis para adsorção das espécies químicas que percolam o seu leito, podendo ocorrer adsorção competitiva com preferência pelas espécies de maior afinidade química com o adsorvente, produzindo um resultado falso.

Uma amostragem de 3 ou 4 horas dentro do conceito de avaliação da qualidade do ar, levando-se em conta a variabilidade da velocidade e direção do vento, o ciclo da luz do sol e outros fatores sazonais, pode ser considerada como praticamente instantânea. Portanto, para que os dados tornem-se representativos, é necessário uma grande quantidade de amostragens dentro de um período de tempo significativo, tornando este tipo de amostragem cara e demorada devido ao longo tempo despendido com o grande número de tubos a serem condicionados, coletas e análises.

A vantagem desta metodologia é a precisão dos resultados produzidos, uma vez que o volume de ar que passa pela resina é conhecido, pois o tempo e a vazão de ar são medidos durante a coleta.

II.5 – Amostragem passiva

A amostragem passiva ou difusiva é um método no qual o adsorvente, acondicionado dentro do tubo amostrador, é exposto ao ar ambiente sem o bombeamento do ar. Os analitos são adsorvidos pelo adsorvente a uma velocidade controlada por difusão molecular. Este tipo de amostragem fornece a concentração média do período (*time-weighted average* – TWA), sendo desnecessário o conhecimento do volume amostrado.

O surgimento do primeiro amostrador passivo foi em 1927, utilizado para monóxido de carbono (CO). O uso destes amostradores somente se expandiu a partir de 1973, com o desenvolvimento de amostradores tipo tubo para SO₂ (CRUZ e CAMPOS, 2002).

Amostradores passivos podem ser usados para determinar a resolução espacial de um poluente, para medir concentrações *background* (concentrações na atmosfera sem influência antropogênica) em lugares onde outras técnicas não são adequadas. Em atmosfera urbana, os amostradores podem ser colocados nas lâmpadas das ruas, nos parques, nos túneis de tráfego, rodovias, etc., dependendo do propósito da medida (FERM e SVANBERG, 1998).

Há dois tipos de amostradores que utilizam sólidos adsorventes para a coleta de COV, os quais estão apresentados na figura 1 (ROCHE et al, 1999):

- Tipo medalha (*badge*): uma camada de material microporoso separa o meio coletado do meio de coleta. Possuem uma grande área superficial para alcançar taxas de amostragem adequadas. Geralmente, na amostragem, a difusão é governada pela permeação dos COV por uma membrana. Este tipo de amostrador possui o comprimento da camada gasosa estagnada (comprimento de difusão) curto comparado com o diâmetro do tubo. Esta geometria permite uma alta taxa de amostragem quando comparada com o amostrador tipo tubo, fazendo com que o tempo de amostragem seja menor. Estes amostradores requerem velocidade superficial mínima de $0,1 \text{ m s}^{-1}$. Portanto, não podem ser utilizados em áreas estáticas e são mais adequados para monitoramento em ambientes de trabalho (CRUZ e CAMPOS, 2002). Os compostos são extraídos com solvente e analisados por cromatografia gasosa.

- Tipo tubo: uma parte vazia do tubo contém uma camada estagnada de ar ambiente que separa o meio coletado do meio de coleta e possui uma pequena área superficial comparada com a área dos amostradores tipo medalha. Geralmente, na amostragem, a difusão é governada pela camada de ar estagnada dentro do tubo. Este tipo de amostrador possui o comprimento da camada gasosa estagnada longo comparado com o diâmetro do tubo. Esta geometria permite uma baixa taxa de amostragem que é compensada por longos tempos de amostragem. A baixa razão área/percurso de difusão não é afetada por baixas velocidades superficiais podendo, portanto, ser utilizado em áreas estáticas (CRUZ e CAMPOS, 2002). A velocidade superficial requerida é de $0,001 \text{ m s}^{-1}$. Para aumentar a taxa de amostragem, o comprimento da camada gasosa estagnada deve ser reduzido ou deve-se utilizar amostradores tipo medalha. As moléculas dos compostos são extraídas termicamente e analisadas por cromatografia gasosa.

Estes dois tipos de amostradores são fabricados por várias empresas de equipamentos analíticos, como Perkin Elmer, 3M, DuPont, SKC e Draeger (GÓRECKI e NAMIÉŚNIK, 2002).

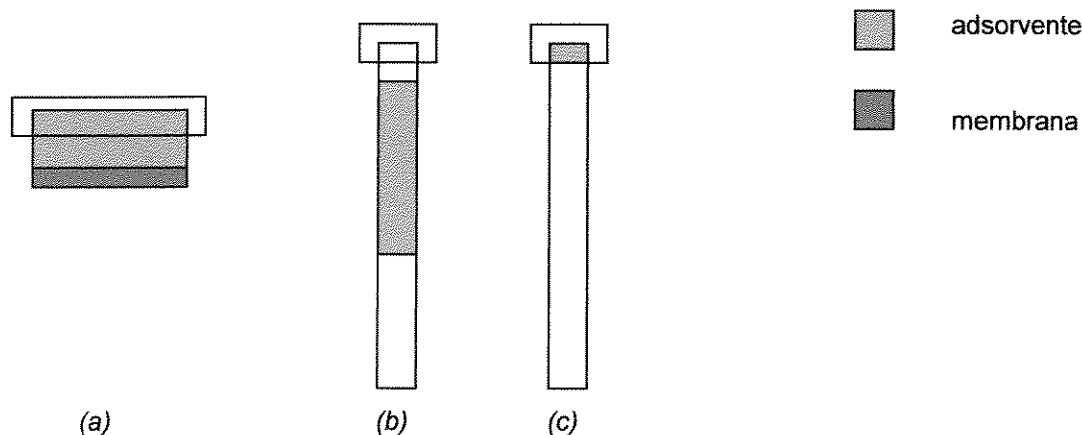


Figura 1: Esquema de um amostrador tipo medalha (a) e de amostradores tipo tubo (b, c).

A amostragem passiva possui algumas vantagens quando comparada a amostragem ativa. A amostragem passiva é uma ferramenta muito útil para obter dados de poluição do ar em grande escala e com alta resolução espacial devido a seu baixo custo, facilidade de operação e por não necessitar de fonte de energia.

Os amostradores passivos foram desenvolvidos para monitoramento do ar em ambientes internos e em locais de trabalho (BALLACH et al, 1999). No entanto, estes amostradores têm sido cada vez mais utilizados para amostragem de poluentes do ar ambiente (CZAPLICKA e KLEJNOWSKI, 2002).

De acordo com o National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), o critério de aceitabilidade é de $\pm 25\%$ de exatidão para a amostragem passiva (PATIL e LOUKAR, 1994).

II.6 – Teoria sobre a amostragem passiva

De acordo com TOLNAI et al (2000), a equação diferencial que descreve a velocidade de transferência de massa do analito que se difunde na camada gasosa estagnada e é adsorvida na resina está apresentada a seguir:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D.A}{L} \cdot (C_0 - C_a) \quad (1)$$

Sendo, m a massa do composto adsorvido (g); t o tempo de amostragem (s); A a área da seção transversal do amostrador (cm^2); D o coeficiente de difusão do composto no ar ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$); L o comprimento da camada gasosa estagnada (cm); C_0 a concentração ambiente do composto no ar (g cm^{-3}); C_a a concentração do composto na camada de ar adjacente à superfície do adsorvente (g cm^{-3}).

As seguintes hipóteses simplificadoras foram feitas por TOLNAI (2000):

- C_a igual a zero, ou seja, conforme os analitos alcançam a camada de ar adjacente à superfície do adsorvente, eles são imediatamente adsorvidos;
- Regime estacionário;
- Camada gasosa estagnada entre a entrada do amostrador e a superfície adsorvente, portanto a contribuição convectiva é desprezada;
- Concentração constante, do composto de interesse, no ar.

De acordo com as considerações acima, a equação 1 pode ser simplificada e integrada para obter-se:

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

O termo $(D.A)/L$ é chamado, por vários autores², de taxa de amostragem³ (*uptake rate* – U), a qual é considerada constante e pode ser calculada, teoricamente, a partir da geometria do amostrador e do coeficiente de difusão. Sua unidade pode ser em $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ou $\text{ng ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$. Neste trabalho, o termo DA/L , denotado por “ U ”, será denominado coeficiente de transferência de massa.

Substituindo o termo da taxa de amostragem (U) na equação 2, tem-se que:

$$C_0 = \frac{m}{t.U} \quad (3)$$

² TOLNAI et al (2000), BALLACH et al (1999), NORDSTRAND e KRISTENSSON (1994), VAN DEN HOED e VAN ASSELEN (1991), entre outros.

³ Alguns autores chamam este termo de velocidade de amostragem. Na verdade, o coeficiente de transferência de massa é numericamente igual à taxa de amostragem em regime estacionário, quando a concentração na camada adjacente ao adsorvente é igual a zero e a concentração no ar ambiente é constante.

Esta equação será chamada, neste trabalho, de equação simplificada da amostragem passiva. Desta equação, a concentração ambiente do composto pode ser estimada a partir da sua massa adsorvida, do tempo de amostragem e da taxa de amostragem ou, então, pode-se determinar a taxa de amostragem experimentalmente pela medida da concentração do composto no ar ambiente com um método independente, ou por meio de câmaras de exposição a concentrações mais elevadas do que a ambiente.

De acordo com SUNESEN et al (1999), a taxa de amostragem de um amostrador passivo é a velocidade na qual o amostrador coleta um determinado composto gasoso da atmosfera, e depende dos seguintes parâmetros:

- comprimento da camada gasosa estagnada;
- área da seção transversal do amostrador;
- tempo de amostragem;
- coeficiente de difusão do composto no ar;
- concentração ambiente do composto.

Para que um amostrador passivo seja eficiente, segundo SUNESEN, ele deve ser capaz de manter as seguintes condições durante o processo de amostragem (figura 2):

- a concentração dos compostos de interesse na entrada do amostrador deve ser igual às concentrações no ar ambiente;
- as concentrações dos compostos na camada de ar adjacente a superfície do adsorvente deve ser igual a zero;
- o gradiente de concentração entre a entrada do amostrador e o leito adsorvente deve ser constante.

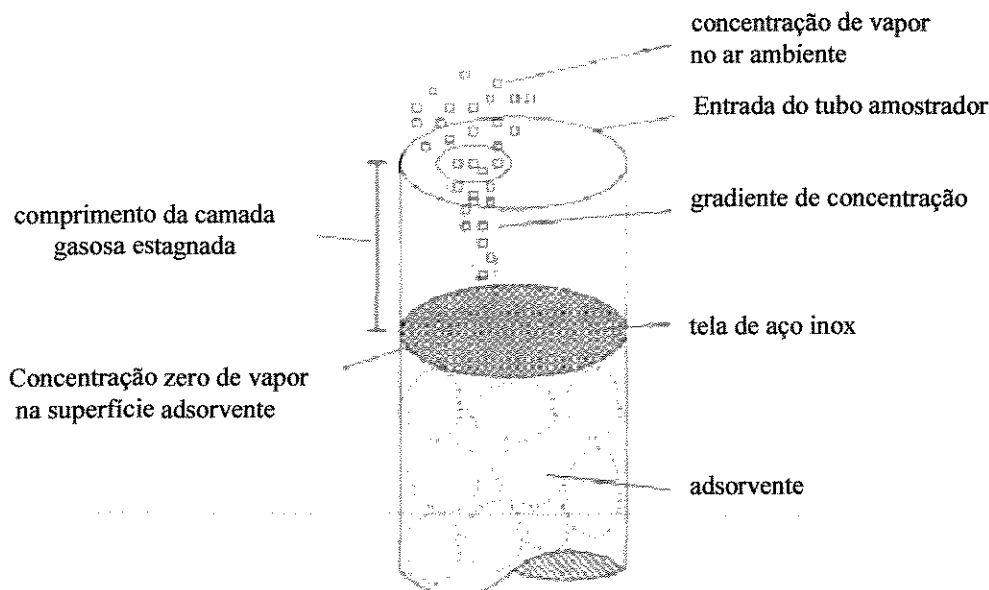


Figura 2: Processo de difusão para um sistema eficiente. Figura adaptada do THERMAL DESORPTION DATA SHEET nº 11.

Estas simplificações são bastante drásticas quando confrontadas com a realidade da amostragem passiva. As concentrações no ar ambiente são, em geral, muito variáveis. Além disso, a suposição de adsorção rápida e concentração próxima a zero na camada adjacente ao sólido é aplicável somente para adsorventes com alta capacidade de adsorção (adsorventes ideais⁴ ou adsorventes fortes). Isto conflita com a necessidade de uso de adsorventes com baixa capacidade de adsorção (adsorventes não ideais ou adsorventes fracos) para favorecer a dessorção térmica a fim de permitir a reutilização dos adsorventes, como no caso do Tenax.

Os adsorventes fracos não conseguem manter as condições citadas acima, ou seja, para este tipo de adsorvente a concentração na camada de ar adjacente ao adsorvente não é zero e ela aumenta conforme o adsorvente satura, reduzindo o gradiente de concentração e, conseqüentemente, a taxa de amostragem (NORDSTRAND e KRISTENSSON, 1994). Portanto a equação simplificada da amostragem passiva não pode ser aplicada satisfatoriamente.

⁴ O autor usa o termo adsorvente ideal para os casos onde há uma forte interação com o adsorbato a ponto de tornar válida a hipótese de concentração zero na camada adjacente ao adsorvente.

Entretanto, este método simplificado, muitas vezes referido na literatura como “ideal”⁵, tem sido largamente empregado para estimar as concentrações de poluentes no ar ambiente a partir das massas adsorvidas.

Os conceitos e modelos de taxa de amostragem para amostrador passivo empregados por vários autores apresentam-se conflitantes, especialmente em função das diferentes hipóteses simplificadoras consideradas. De acordo com TOLNAI et al (2000), por exemplo, para o caso do benzeno há desvios de até 100 %. Estes desvios resultam do uso de taxas de amostragem determinadas em laboratório para aplicações ambientais, que são muito diferentes das condições controladas no laboratório, especialmente em relação à variabilidade dos níveis de concentração.

O comportamento dos adsorventes fracos pode ser avaliado pela determinação da isoterma de adsorção para uma combinação adsorvente/analito. Alguns autores - POSNER e MOORE (1985), VAN DEN HOED e VAN ASSELEN (1991), NORDSTRAND e KRISTENSSON (1994) e TOLNAI et al (2001) - têm desenvolvido modelos matemáticos que utilizam isotermas para considerar estes efeitos.

POSNER e MOORE (1985) desenvolveram uma expressão matemática para fornecer a massa coletada dos analitos em amostradores difusivos, em termos de parâmetros termodinâmicos. As equações foram baseadas na 1ª Lei de Fick da Difusão, na expressão da conservação da massa e na região linear da isoterma de Langmuir. Para a descrição do sistema foi considerado que: o vapor e o sólido estão sempre em equilíbrio reversível e que este equilíbrio é descrito por uma aproximação linear; a difusão é o processo limitante; e a concentração ambiente do composto de interesse é constante. Quando a concentração ambiente é zero, o gradiente de concentração tem o sentido do adsorvente para a região externa ao amostrador, ocorrendo o processo da difusão reversa. Portanto,

⁵ Alguns autores utilizam o termo “*ideal uptake-rate*” referindo-se ao coeficiente de transferência de massa baseado no modelo com as hipóteses simplificadoras mencionadas acima. Entretanto, o conceito de idealidade não existe para transferência de massa como no caso da termodinâmica. O termo “ideal” tem sido empregado para vincular coeficiente de transferência de massa a taxa de amostragem (ideal) às hipóteses simplificadoras, especialmente aquela que considera a taxa de amostragem elevada a ponto de supor que a concentração na camada adjacente seja igual a zero.

os autores também desenvolveram uma expressão para modelar o processo de difusão reversa.

Um modelo computacional foi desenvolvido por VAN DEN HOED e VAN ASSELEN (1991) para calcular a taxa de amostragem efetiva dos amostradores passivos. O modelo foi baseado na 1ª Lei de Fick da Difusão, na isoterma de Freundlich e considerou-se que o transporte de massa é descrito através da camada gasosa estagnada e do leito adsorvente e que o leito é dividido em seções transversais (*slices*).

NORDSTRAND e KRISTENSSON (1994) desenvolveram um programa computacional baseado no modelo apresentado por VAN DEN HOED e VAN ASSELEN (1991). A diferença é que, neste modelo, foi considerada a difusão reversa.

TOLNAI et al (2001) desenvolveu um modelo teórico para o processo de adsorção em amostradores passivos. Para o modelo, 3 processos foram considerados: difusão para a superfície do adsorvente; equilíbrio de fase do adsorbato ; transporte de massa dentro do leito adsorvente. Para simplificar os cálculos, as seguintes hipóteses foram consideradas: teoria da placa (*plate theory*); as células foram divididas em 2 fases contínuas (a fase adsorvente e o ar intersticial); o adsorvente foi dividido em 80 células; na fase ar, ocorre somente a difusão; a parte linear da isoterma de Langmuir foi utilizada para descrever o equilíbrio de fase entre o adsorvente e o ar intersticial; assumiu-se somente uma camada de adsorção; e a difusão no poro não foi considerada.

Todos esses modelos tentam representar matematicamente o processo de coleta de compostos orgânicos a partir de equações determinísticas. Entretanto, todos eles enfrentam a mesma limitação que é a impossibilidade de considerar as variações das concentrações na atmosfera.

II.7 – Determinação experimental da taxa de amostragem

Para ambientes de trabalho existem protocolos de calibração, como os da NIOSH, porém para concentrações menores que 1 ppm não existe (ROCHE et al, 1999). Portanto, torna-se muito importante estudar o comportamento dos amostradores passivos para baixas concentrações, as quais são encontradas no ar ambiente.

A taxa de amostragem de um amostrador passivo está relacionada com a concentração na superfície do adsorvente. Ela será constante para adsorventes com alta capacidade de adsorção, pois todas as moléculas que chegam na superfície são imediatamente adsorvidas. De acordo com HARPER (2000), para os adsorventes com baixa capacidade de adsorção, haverá uma pressão de vapor das moléculas acima da superfície adsorvente podendo ocorrer as seguintes hipóteses:

- Com o aumento do tempo de amostragem, a concentração na camada adjacente à superfície adsorvente aumenta reduzindo o gradiente de concentração que reduz a difusão.
- As moléculas adsorvidas podem livrar-se dos sítios ativos, migrando para dentro do leito. Assim, o comprimento da camada gasosa estagnada aumentará, diminuindo a taxa de amostragem.
- Quando a concentração ambiente do analito de interesse reduzir muito, pode ocorrer inversão do gradiente de difusão ocorrendo a difusão reversa, ou seja, as moléculas na camada de ar adjacente à superfície adsorvente podem difundir para fora do tubo.

Estes efeitos, citados acima, causam a queda da taxa de amostragem com o tempo de amostragem. Esta variação requer estudos cuidadosos. É muito importante que a técnica de amostragem utilizada seja padronizada, pois muitos métodos de amostragem passiva são utilizados, regularmente, para monitoramento de COV em ar ambiente, e nem todos os métodos tem sido rigorosamente testados. Existem vários protocolos para testar amostradores

passivos; no entanto, eles são aplicados em higiene ocupacional para ambientes de trabalho (HARPER, 2000).

Na literatura há taxas de amostragem determinadas para amostradores difusivos Perkin-Elmer. Na tabela 1 há uma boa concordância entre as estimativas independentes (BROWN, 1999).

Tabela 1: Valores de taxa de amostragem para benzeno, tolueno e xileno em resina Tenax TA.

tempo de amostragem	U (ng ppm ⁻¹ min ⁻¹)									
	Benzeno				Tolueno			Xileno		
1 semana	-	-	1,45	-	-	-	-	-	-	-
2 semanas	0,96	-	1,06	0,86	1,18	-	1,43	1,96	-	2,19
4 semanas	0,67	0,64	0,8	0,64	0,87	1,22	1,2	1,28	1,67	1,93

Tabela adaptada de BROWN (1999).

PATIL e LOUKAR (1994) determinaram as taxas de amostragem para benzeno, anilina e nitrobenzeno, expondo amostradores passivos em laboratório. Os amostradores foram expostos com cabeça de difusão e o Tenax TA foi o adsorvente utilizado. A exposição dos amostradores foi feita em uma câmara de vidro de 5 dm³ com a concentração dos analitos variando de 0,098 a 8,34 mg m⁻³, o tempo de amostragem foi de 300 min, a umidade variou entre 50 e 90 % e a concentração foi verificada com a amostragem ativa em intervalos de 30 min.

A equação 3 foi utilizada para a determinação da taxa de amostragem. Os valores médios de taxa de amostragem, em cm³ min⁻¹, obtidos foram: 0,909 para o benzeno, 0,852 para anilina e 0,881 para nitrobenzeno. Estes valores foram utilizados para calcular a concentração dos analitos das amostras passivas coletadas em campo por um período entre 2 e 8 h. Também foram coletadas amostras no modo ativo para comparar os métodos de amostragem.

A conformidade entre amostragem passiva e ativa é dependente da concentração, pois não há correlação para níveis de concentração abaixo de 0,10 mg m⁻³. Para níveis de concentração acima deste valor, observou-se boa

conformidade. A correlação entre os métodos foi realizada pela regressão linear, e verificou-se uma boa correlação para o benzeno ($R = 0,967$), enquanto que, para anilina e nitrobenzeno as correlações foram baixas, com valores de R igual a 0,899 e 0,862, respectivamente. Patil e Loukar concluíram que os amostradores passivos são sensíveis para concentrações em torno de $0,1 \text{ mg m}^{-3}$.

BROWN et al (1981) fez a calibração dos amostradores passivos para determinar a taxa de amostragem do benzeno. Os amostradores contendo Porapak Q foram expostos em uma câmara de vidro de $600 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$. A atmosfera foi gerada utilizando-se uma seringa de injeção ou um tubo de permeação. A concentração de benzeno foi verificada com um método independente (amostragem ativa ou infravermelho). O tempo de amostragem foi de 8 h. Para determinar os valores de taxa de amostragem, a equação 3 foi utilizada. Os resultados estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Valores de taxa de amostragem para diferentes concentrações.

Concentração (ppm)	$U (\text{ng ppm}^{-1} \text{ min}^{-1})$
0,88	1,35
7,2	1,36
10,8	1,26
29,8	1,26

Tabela adaptada de BROWN et al (1981).

Os resultados mostram que o amostrador é capaz de medir concentrações em ppm de benzeno para exposição de 8 h.

Brown e colaboradores também realizaram testes em uma fábrica. A amostragem passiva foi acompanhada pela amostragem ativa e os testes foram realizados para amostragem pessoal. Um coeficiente de correlação de 0,98 foi obtido a partir do gráfico dos resultados da amostragem passiva versus a amostragem ativa. Portanto, a concordância entre os métodos foi muito boa. De acordo com os resultados, concluiu-se que a amostragem passiva pode ser utilizada para monitoramento pessoal.

ROCHE et al (1999) determinou as taxas de amostragem expondo amostradores passivos com resina Tenax TA em uma câmara de vidro de 200 L, com concentração conhecida de compostos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, p-xileno, o-xileno e 1,2,4-trimetilbenzeno) e alcanos lineares (n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano) em atmosferas com diferentes concentrações (30 – 140 ppb) e umidades (5 – 10 % e 40 – 80 %) a temperatura constante (25 °C). A concentração foi acompanhada com amostragem ativa. O tempo de amostragem variou entre 30 min e 24 h.

Apesar do desvio entre taxa de amostragem ideal e experimental ter sido menor que 9 % para todos os compostos, com exceção de n-nonano que ficou em 17 %, Roche e seus colaboradores verificaram que não há uma relação linear para todos os compostos. Várias curvas de taxa de amostragem versus doses de exposição foram obtidas e elas indicam que quanto mais volátil o composto, menor é a relação linear. Para benzeno (figura 3) e n-hexano, os compostos mais voláteis entre os testados, os dados se ajustaram em uma curva exponencial, pois no início há um rápido decréscimo, tornando-se constante após 40 ppm.min. Para o heptano, o fenômeno é menos pronunciado e do tolueno (figura 4) ao n-decano tem-se uma linha horizontal. Este fenômeno pode ser explicado pelas características de adsorção do sistema adsorbato/adsorvente e pela diferença de volatilidade dos compostos.

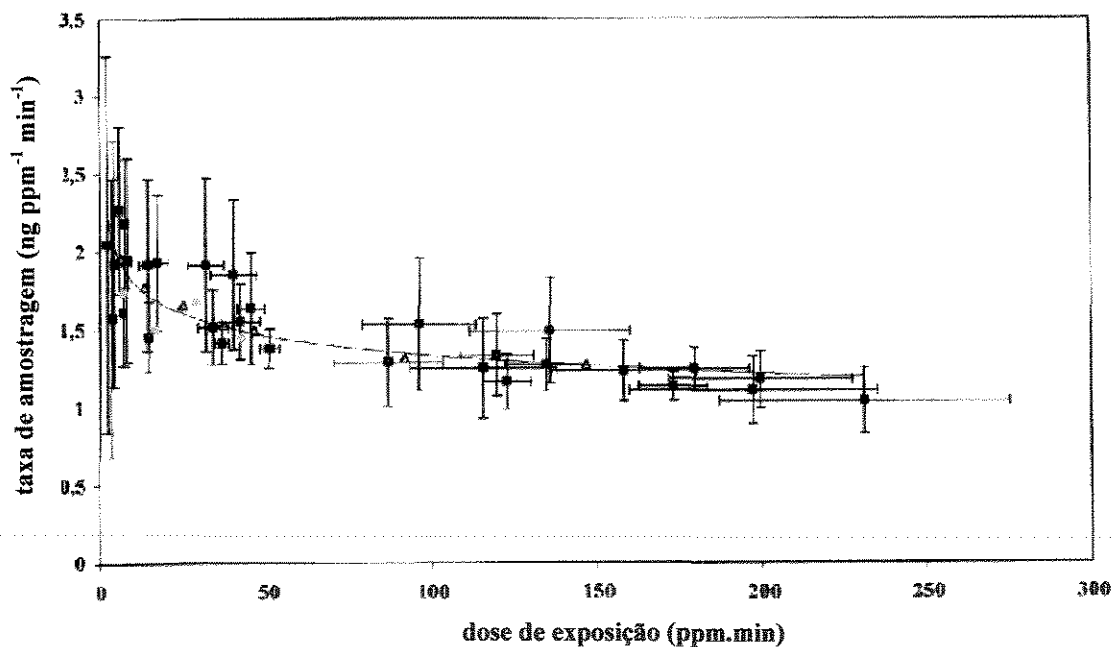


Figura 3: Taxa de amostragem do benzeno sobre Tenax TA em função da dose de exposição. (C = 55 – 140 ppbv, T = 25 °C, Umidade de: ■ 5 – 10 %, ● 40 % e △ 80 %). Figura adaptada de ROCHE et al (1999).

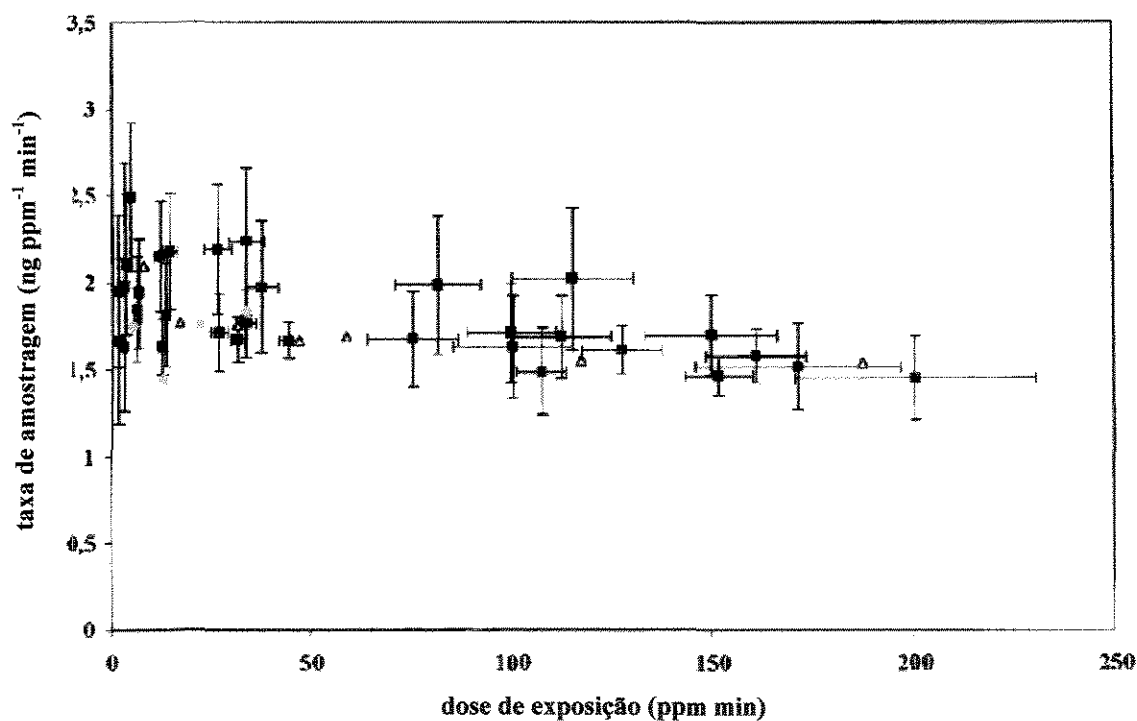


Figura 4: Taxa de amostragem do tolueno sobre Tenax TA em função da dose de exposição. (C = 45 – 115 ppbv, T = 25 °C, Umidade de: ■ 5 – 10 %, ● 40 % e △ 80 %). Figura adaptada de ROCHE et al (1999).

Roche e seus colaboradores concluíram que a curva de calibração padrão pode ser construída para os COV e para os alcanos lineares em atmosfera externa, mas para doses de exposição acima de 40 ppm.min. Como estas curvas podem ser construídas, os amostradores tipo tubo podem ser utilizados em ar ambiente, mesmo com a variação de seus valores.

Amostradores passivos tipo tubo de mesma geometria, mas com adsorventes diferentes, foram expostos em um mesmo local e mesmo tempo de amostragem. A diferença entre as massas coletadas pelos diferentes adsorventes será governada somente pela diferença entre as taxas de amostragem. Um dado composto adsorvido sobre dois diferentes adsorventes (1 e 2) terá a seguinte relação, partindo-se da equação 3:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{U_1}{U_2} \quad (4)$$

Então, se a equação 3 for válida, TOLNAI et al (2000) determinou que a razão entre as massas adsorvidas deveria ser constante e independente dos parâmetros de amostragem. A obtenção de razões não constantes indica que há limitações da equação simplificada da amostragem passiva e na sua aplicação.

Tolnai e seus colaboradores realizaram testes em campo, e baseando-se na teoria descrita acima, também determinaram que valores de taxa de amostragem experimentais constantes podem ser obtidos somente acima de uma determinada concentração chamada de crítica (figura 5). Isto acontece pelo seguinte fato: no estágio inicial da amostragem, a concentração de equilíbrio de um composto na camada de ar adjacente ao adsorvente é baixa. Portanto, o gradiente de concentração é alto e a transferência de massa é mais rápida. Conforme a amostragem progride, a concentração na camada de ar adjacente aumenta e a transferência de massa desloca-se para dentro da camada adsorvente, reduzindo-se a transferência de massa. A concentração crítica tem que ser determinada experimentalmente antes da amostragem. Baseado nesses resultados e tendo alguns conhecimentos prévios de concentrações esperadas em um dado local de amostragem, pode-se calcular, facilmente, o tempo de amostragem requerido para se obter valores de concentrações críticas. Como a

adsorção é um processo cumulativo, a amostragem deve ser realizada por um longo tempo para que os efeitos das variações iniciais sejam desprezíveis.

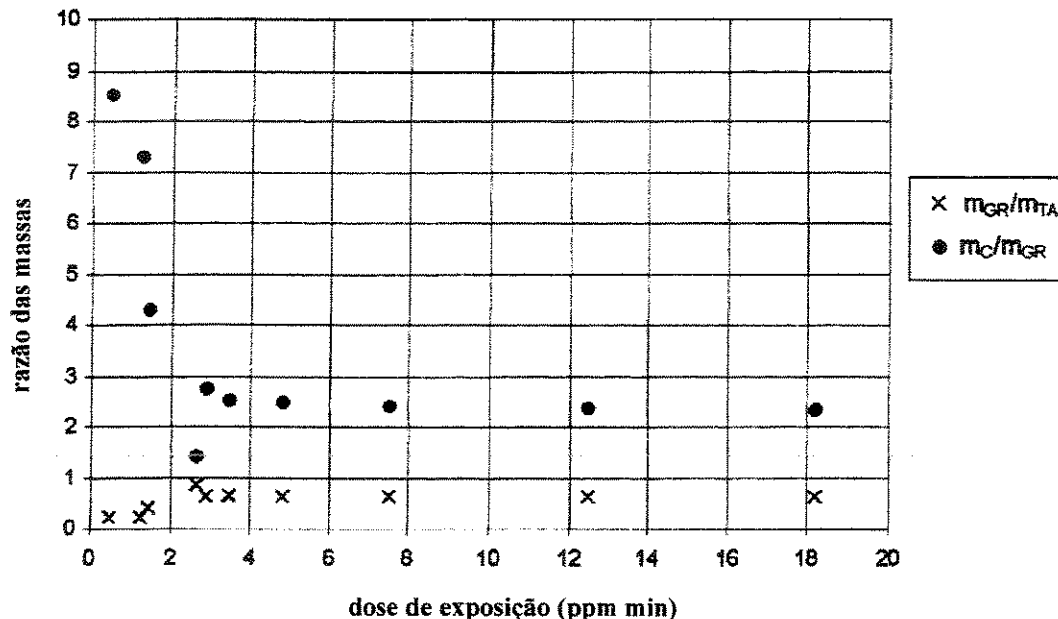


Figura 5: Razões entre as massas de benzeno adsorvidas para diferentes adsorventes (GR = Tenax GR, TA = Tenax TA, C = Carboxpack) como função da dose de exposição. Figura adaptada de TOLNAI (2000).

Nos estudos realizados por WALLACE (1996), verificou-se que as taxas de amostragem dos compostos mais voláteis, benzeno e tolueno, diminuem com o aumento do tempo de amostragem, provavelmente por causa da difusão reversa. Os testes foram realizados para tubos PE contendo Tenax TA. O tolueno, a uma concentração de $2500 \mu\text{g m}^{-3}$, decai para 71 % do seu valor ideal para um tempo de amostragem de 7 dias e decai para 54 % para um tempo de amostragem de 28 dias. O benzeno decai para 30 % após 28 dias. Para os compostos menos voláteis, como xilenos, decano, trimetilbenzenos, a taxa de amostragem permanece, aproximadamente, constante para o tempo de amostragem de 28 dias.

Wallace conclui que, após 1 mês de exposição, uma taxa de amostragem média pode ser utilizada para os compostos. Mas, para os compostos mais voláteis do que os xilenos, a taxa de amostragem média deve ser determinada de

uma curva decrescente devido à variação da taxa de amostragem em função do tempo de amostragem.

Um sistema dinâmico foi utilizado por RAASCHOU-NIELSEN et al (1997) para determinar as taxas de amostragem do benzeno, tolueno e xilenos sobre tubos PE com Tenax TA, a uma concentração de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ e levemente acima de 1 atm. O sistema foi mantido a 20°C , com umidade relativa de 50 % e velocidade do vento de $0,02 \text{ m s}^{-1}$. A determinação da concentração real do sistema foi acompanhada pela exposição dinâmica dos tubos. Os tubos para amostragem passiva foram expostos por um período de 7 dias. As taxas de amostragem determinadas foram: $0,206 \text{ mL min}^{-1}$ para o benzeno, $0,271 \text{ mL min}^{-1}$ para o tolueno e $0,308 \text{ mL min}^{-1}$ para os xilenos. Para estes 7 dias de amostragem, o limite de detecção foi de $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ para o benzeno, $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ para o tolueno e $0,6 \mu\text{g m}^{-3}$ para os xilenos.

Raaschou-Nielsen e seus colaboradores também testaram os amostradores passivos em campo com acompanhamento do analisador BTX. Os resultados médios obtidos de 3 diferentes semanas estão apresentados na tabela 3. Baseados em 14 pares de replicatas, os coeficientes de variação (desvio padrão/média) foram estimados em 26 % para o benzeno, 16 % para o tolueno e 16 % para os xilenos.

Tabela 3: Resultados dos testes realizados em campo.

Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)			
Benzeno		Tolueno	
Analísador	Amostrador difusivo	Analísador	Amostrador difusivo
7,3	8,4	20,3	16,5
13,6	13,5	36,3	35,0
14,3	21,0	40,40	60,0

Tabela adaptada de RAASCHOU-NIELSEN et al (1997).

II.8 – Efeitos das condições ambientais

II.8.1 - Efeitos da umidade do ar

Altos valores de umidade do ar podem afetar a capacidade de adsorção de adsorventes hidrofílicos (como carvão ativado, peneiras moleculares, etc.), pois a água compete com os analitos pelos sítios ativos provocando a saturação do adsorvente antes do tempo previsto. Os adsorventes hidrofóbicos, como o Tenax, não sofrem influência da umidade.

Para a adsorção de benzeno em Serdolit AD-4, BALLACH et al (1999) demonstrou que, para uma variação de umidade entre 50 e 90 %, nenhum efeito significativo foi observado na taxa de amostragem.

ROCHE et al (1999) também não observou variação nas taxas de amostragem em condição úmida ou seca para a resina Tenax TA.

PATIL e LOUKAR (1994) ao expor amostradores passivos contendo Tenax TA em câmara de vidro com atmosferas a concentrações conhecidas de benzeno, anilina e nitrobenzeno para determinar as taxas de amostragem, verificou que a variação de umidade de 50 a 90 % não afetou seriamente os resultados.

BROWN et al (1981) desenvolveu amostradores tipo tubo e realizou testes em laboratório, utilizando uma câmara de exposição contendo benzeno e expondo os amostradores no modo passivo com resina Porapak Q. Ele demonstrou que não houve variação da taxa de amostragem para uma faixa de umidade de 13 a 95 %.

II.8.2 - Efeitos do nível de concentração

Para uma faixa de $1,5 - 1,7 \mu\text{g m}^{-3}$, não houve variação da taxa de amostragem, de acordo com o estudo realizado por BALLACH et al (1999).

PATIL e LOUKAR (1994) realizaram testes em laboratório para determinar taxas de amostragem e verificaram que, para a faixa de concentração estudada

(0,098 a 8,34 mg m⁻³), a concentração não afetou seriamente os resultados. Veja tabela 4.

Tabela 4: Taxas de amostragem, em função da concentração, obtidas em laboratório.

Composto	Concentração (mg m ⁻³)	Taxa de amostragem (cm ³ min ⁻¹)
Benzeno	0,120	0,94
	1,363	0,911
	8,347	0,878
Anilina	0,110	0,858
	1,481	0,853
	7,167	0,846
Nitrobenzeno	0,098	0,918
	2,324	0,862
	4,563	0,864

Tabela adaptada de PATIL e LOUKAR (1994).

II.8.3 - Efeitos do tempo de amostragem

Quando se utiliza adsorventes não ideais, a taxa de amostragem pode depender do tempo de amostragem.

Após uma exposição de 2 semanas, a taxa de amostragem do benzeno foi em média 20 % menor do que a soma de 2 exposições consecutivas de 1 semana. Para o tolueno o efeito é menor, devido a sua menor pressão de vapor.

Quanto maior o tempo de amostragem, mais importante se torna o efeito de difusão reversa. Isto conduz a maiores incertezas nas medidas.

II.8.4 - Efeitos da temperatura

A taxa de amostragem é influenciada pela temperatura, porque o coeficiente de difusão depende da temperatura, ele aumenta com o aumento da temperatura. Portanto, é esperado que a taxa de amostragem também aumente

com o aumento da temperatura. A teoria cinética prediz que o coeficiente de difusão é proporcional a $(\text{temperatura})^{2/3}$. De acordo com GÓRECKI e NAMIÉŚNIK (2002), para uma faixa de temperatura de 5 – 35 °C, o coeficiente de difusão e a taxa de amostragem deveriam ter uma variação de 16 %, mas, na prática, observou-se que a variação é de apenas 0,2 % / °C.

No trabalho realizado por BALLACH et al (1999), determinou-se que a taxa de amostragem diminui de 1,1 % / K para o benzeno e de 0,6 % / K para o tolueno em adsorvente não ideal (Serdolit AD-4, é considerado fraco para o benzeno) por um período de 1 semana. Um decréscimo de 2,5 % / K para o benzeno e de 1,4 % / K para o tolueno foram determinados por outros autores. Os amostradores foram expostos por um período de 2 a 4 semanas, o que pode ter favorecido a difusão reversa alta e, como consequência, um aumento no decréscimo da taxa de amostragem como função da temperatura.

Ballach e seus colaboradores verificaram que os valores de taxa de amostragem devem ser corrigidos para os valores de temperatura, para reduzir os erros, principalmente para a determinação de médias semanais. Para médias anuais a influência é menor, no inverno encontra-se desvio de 10 % e no verão de -10 %. Ao se fazer a correção, o erro reduziu para 2 e 5 %, respectivamente.

No trabalho de BROWN et al (1981), a taxa de amostragem diminuiu de 8 % para uma variação de 20 a 60 °C. Para amostragem em campo, esta variação não é importante devido à faixa de temperatura encontrada neste ambiente.

Observou-se variação na taxa de amostragem menor que 0,2 % para cada °C. Assim, para uma variação de 25 – 30 °C, a taxa de amostragem deve variar de 1 % (CRUZ e PASSOS, 2002).

II.8.5 - Efeitos da velocidade do vento:

A velocidade do vento pode afetar a confiança dos amostradores passivos devido à variação do comprimento da camada gasosa estagnada. Uma camada estática de ar pode ser formada na entrada do amostrador, em condições de baixa velocidade do vento, aumentando o comprimento da camada gasosa estagnada. Alta velocidade de vento pode causar turbulência dentro do tubo diminuindo o

comprimento da camada gasosa estagnada. Portanto, o uso do comprimento geométrico pode causar erros (BALLACH et al, 1999).

As variações da velocidade do vento têm menor efeito sobre os amostradores tipo tubo para razões de comprimento da camada gasosa estagnada /área da seção transversal maior do que 3 (GIBSON et al, 1997).

Os amostradores tipo medalha possuem maior influência das variações da velocidade do vento por causa da sua geometria, ou seja, o comprimento da camada gasosa estagnada é muito curto e o diâmetro é muito grande comparado com a geometria do amostrador tipo tubo. Portanto, a maioria dos trabalhos realizados sobre a influência da turbulência é para amostradores tipo emblema.

A maioria dos trabalhos que utilizam amostradores difusivos apenas comenta que o vento interfere no desempenho destes.

Nos ambientes internos não há problemas devido à turbulência do vento, mas quando os amostradores são expostos no ar ambiente, deve-se tomar cuidado com as altas velocidades de vento que podem ocorrer. Uma das maneiras de contornar este problema é o uso de protetores contra o vento, como sugerido por alguns autores.

Um estudo feito por BALLACH et al (1999), demonstrou a influência da velocidade do vento sobre amostradores tipo tubo Perkin Elmer. Amostradores passivos foram expostos dentro e fora de um equipamento chamado de Sigma-2 (usado para garantir que a difusão molecular seja o mecanismo de transporte predominante) com e sem cabeça de difusão e, simultaneamente, foram usados amostradores ativos em um amostrador seqüencial de tubos (STS25) automático para determinar a concentração real do analito no ar. Seus resultados (tabela 5) demonstram, claramente, o efeito de altas velocidades e a necessidade do uso das cabeças de difusão, pois para amostradores sem proteção houve um aumento de 30 % na concentração para velocidade de $4,4 \text{ m s}^{-1}$. Para baixa velocidade o efeito da velocidade do vento é muito menor (para o tubo sem proteção o aumento foi de apenas 8,5 %). O uso da cabeça de difusão mais a exposição dentro do Sigma-2 reduz a taxa de amostragem de 2,1 % devido à proteção duplicada.

Ballach concluiu que ambos os dispositivos, o sigma-2 e a cabeça de difusão, são efetivos em reduzir os efeitos da turbulência do vento.

Tabela 5: Resultados de concentração para os amostradores passivos em testes realizados em campo.

	Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)						
	<i>amostrador aberto</i>			<i>amostrador dentro do sigma-2</i>			
	<i>com cabeça de difusão</i>	<i>sem cabeça de difusão</i>	<i>variação relativa^(*) (%)</i>	<i>com cabeça de difusão</i>	<i>variação relativa^(*) (%)</i>	<i>sem cabeça de difusão</i>	<i>variação relativa^(*) (%)</i>
0,5 m s⁻¹	4,7	5,1	8,5	4,6	-2,1	4,8	2,1
4,4 m s⁻¹	2,4	3,1	29,2	2,2	-8,3	2,4	0,0

(*) em relação à exposição do amostrador aberto sem cabeça de difusão.

Tabela adaptada de BALLACH et al (1999).

BROWN et al (1981) demonstrou que para amostradores com um comprimento da camada de gasosa estagnada de 15 mm, os efeitos de turbulência podem ser eliminados e os amostradores podem ser utilizados para monitoramento pessoal e estático. Para baixas velocidades de vento (0,007 a 0,20 m s⁻¹), Brown não verificou diferenças significativas na taxa de amostragem do benzeno sobre Porapak Q.

De acordo com os experimentos de HOFSCHEUDER et al (1999), realizados em um túnel de vento, para amostradores tipo medalha e tubo, a velocidade do vento interfere na taxa de amostragem dos amostradores passivos. Porém, a influência é menor para amostradores tipo tubo devido a sua geometria.

GAIR e PENKETT (1995) realizaram experimentos para determinar os efeitos da turbulência na eficiência da coleta dos amostradores passivos. Eles concluíram que há um efeito significativo da turbulência sobre tubos com comprimento de 7,1 cm e diâmetro de 1,2 cm. Foi observada uma redução entre 7 e 38 % no comprimento da camada gasosa estagnada. Isto causou uma superestimação na determinação da concentração. O uso de cabeça de difusão na entrada de ar do amostrador ou o aumento do comprimento do tubo reduz os efeitos da turbulência. Um outro modo de resolver este problema é corrigir os dados obtidos para os efeitos da turbulência, utilizando-se a relação entre a

redução do comprimento da camada gasosa estagnada e a velocidade do vento, mas como esta relação não é linear, isto reduziria a simplicidade da técnica.

II.9 - Discussão sobre os conceitos da amostragem passiva

A equação 1 expressa a taxa de amostragem como função do termo $D.A/L$, que será chamado de coeficiente de transferência de massa, e de um gradiente de concentração.

Como já visto anteriormente, as concentrações C_0 e C_a variam com o tempo e C_a se aproxima de zero somente para aqueles adsorventes fortes, enquanto que para os adsorventes fracos, como o Tenax, C_a é diferente de zero.

A equação 1 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{C_0} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{D.A}{L} \cdot \left(\frac{C_0 - C_a}{C_0} \right) \quad (5)$$

O termo $\frac{1}{C_0} \cdot \frac{dm}{dt}$ é uma razão que representa a taxa de amostragem em relação a concentração, no ar, do composto de interesse, denominada aqui de taxa de amostragem específica (U^*).

Para os adsorventes fortes, quando a hipótese simplificadora de que C_a igual a zero é válida, a taxa de amostragem específica é igual ao coeficiente de transferência de massa ($D.A/L$) e constante com o tempo de amostragem, desde que não haja variações da temperatura e da concentração no ar ambiente objeto de amostragem.

Para os adsorventes fracos expostos a atmosferas reais, a taxa de amostragem específica varia com o tempo de amostragem, pois a concentração C_a depende do equilíbrio de adsorção adsorvente-adsorbato e da concentração do composto na atmosfera.

$$U^* = \frac{1}{C_0} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{D.A}{L} \cdot \left(\frac{C_0 - C_a}{C_0} \right) = f(t, C_o, C_a) \quad (6)$$

Portanto, somente para os casos onde C_0 é constante e C_a é igual a zero, a taxa de amostragem específica é constante e igual ao coeficiente de transferência de massa. Ressalta-se que, na maioria dos trabalhos é considerada esta hipótese simplificadora, divergindo, portanto, significativamente da realidade.

II.10 – Análise das amostras de ar

Para a análise de amostras de ar existe uma grande variedade de procedimentos analíticos, entre os quais a cromatografia é a mais utilizada. A Cromatografia Gasosa combinada com o uso de uma coluna capilar oferece excelente separação dos compostos presentes nas amostras de ar.

A Cromatografia Gasosa pode ser aplicada para análise de hidrocarbonetos, compostos orgânicos voláteis e compostos halogenados.

As duas fases estacionárias líquidas mais utilizadas em coluna capilar são a dimetilpolisiloxano e (5%-fenil)-metilpolisiloxano. Trata-se de fases apolares, que são adequadas para análise de ar e proporcionam boa separação dos compostos (HELMING, 1999).

A seleção do detector a ser utilizado depende dos compostos que se quer analisar, da faixa de concentração desses compostos no local da coleta e se a análise será uma identificação qualitativa ou quantitativa. Os detectores mais utilizados são: Detector por Ionização em Chama (DIC), Espectrofotômetro de Massa (EM) e Detector por Captura de Elétrons (DCE). Geralmente, o DIC é utilizado para análise de hidrocarbonetos leves e o DCE para compostos halogenados (HELMING, 1999).

O DIC é considerado um detector universal – não seletivo e responde a quase todos os COV. Os compostos são queimados na chama do DIC onde ocorre a formação de íons; uma corrente elétrica é então gerada, convertida em voltagem, amplificada e captada pelo registrador. A magnitude do sinal é

proporcional ao número de átomos de carbono e hidrogênio presentes na molécula. A resposta do detector é correlacionada com o tempo de retenção através dos cromatogramas (SOUSA, 2002).

II.11 – Calibração

A calibração externa tem sido o método mais utilizado para a quantificação dos compostos de interesse. Este método compara a área da substância a ser quantificada na amostra com as áreas obtidas desta mesma substância em soluções padrões de concentrações conhecidas. Dos cromatogramas obtidos destas soluções, constroi-se um gráfico (curva analítica) que relaciona área versus concentração ou massa. Deste gráfico, obtém-se a concentração ou massa da substância na amostra.

Os padrões devem responder ao processo de medida do mesmo modo que o analito na amostra. Os padrões devem seguir os mesmos processos seguidos pelas amostras (técnica de amostragem, método de análise, etc), pois há casos em que se tem perda do analito. Desse modo consegue-se corrigir os erros.

As misturas padrões líquidas podem ser preparadas em metanol e injetadas no tubo amostrador passando pelo tubo um fluxo de hélio de 100 mL min^{-1} por 5 min, a fim de transferir a substância para o adsorvente e remover o solvente. Os padrões devem ser analisados utilizando-se as mesmas condições das amostras.

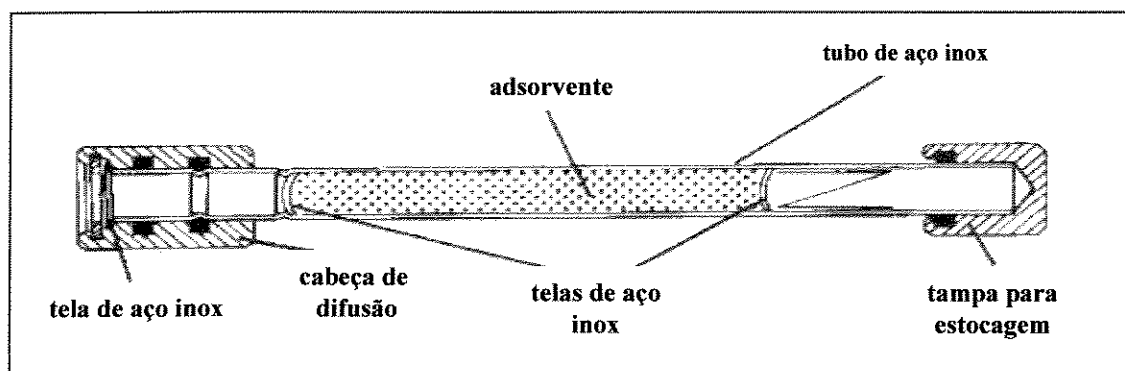
Muitos trabalhos usam injeção líquida (DEWULF e LANGENHOVE, 1999) no sistema cromatográfico como método de calibração, pois misturas gasosas padrões a níveis de concentração de ppt a ppb são difíceis de preparar. No entanto, como as soluções não são injetadas no tubo, os erros referentes a este não serão corrigidos.

Capítulo III: MATERIAL E MÉTODOS

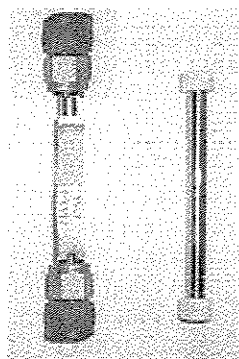
III – MATERIAL E MÉTODOS

III.1 – Amostradores

Os tubos escolhidos para a amostragem foram os tubos de adsorção da Perkin Elmer (figura 6) empacotados com aproximadamente 200 mg de Tenax TA (óxido de 2,6-difenilfenileno). Os tubos possuem as seguintes dimensões: 6 mm de diâmetro externo, 5 mm de diâmetro interno, 89 mm de comprimento, 6 cm de leito adsorvente e 1,5 cm de comprimento entre a entrada do tubo e a superfície adsorvente (comprimento da camada gasosa estagnada).



(a)



(b)

(c)

Figura 6: (a) Esquema de um tubo amostrador PE; (b) tubos com tampa de metal, (c) tubos com tampa de teflon.

Os tubos prontos para a amostragem foram mantidos a -4°C antes das coletas e tampados com tampas de teflon ou de metal para que não ocorresse contaminação dos tubos por algum composto volátil, principalmente o benzeno.

As técnicas de coleta empregadas foram amostragem passiva e ativa.

A amostragem ativa necessita da utilização de bombas para sucção do ar a ser amostrado, cuja vazão recomendada deve estar na faixa de 5 a 200 mL min^{-1} . Para os testes de laboratório foi utilizada uma bomba portátil a pilha; e para amostragem em campo, uma bomba portátil a bateria.

Para a amostragem passiva, o tubo foi apenas exposto a atmosfera pela retirada da tampa da extremidade em que a coleta deve ser realizada. Nesta extremidade pode-se colocar a cabeça de difusão, a qual possui uma tela de aço inox que reduz os efeitos causados pelas altas velocidades do vento dentro do tubo. Na figura 7 é apresentado um tubo amostrador com cabeça de difusão.

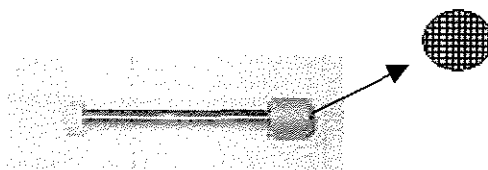


Figura 7: Tubo amostrador PE com cabeça de difusão utilizada durante a amostragem passiva.

III.2 – Preparação dos tubos para amostragem

Os tubos foram condicionados utilizando-se um dessorvedor térmico automático modelo ATD 400, antes de serem utilizados para coleta das amostras, para remover possíveis impurezas e compostos voláteis adsorvidos no sólido. Após a análise das amostras, o tubo já deve estar pronto para reuso, ou seja, totalmente limpo, pois a dessorção deve proporcionar a remoção completa dos compostos. No entanto, o condicionamento é realizado para garantir a limpeza completa do adsorvente.

As condições de dessorção no condicionamento foram mais severas do que as condições utilizadas na análise. Estas condições foram as seguintes:

- Temperatura de dessorção: 320°C ;

- Tempo de dessorção: 60 min;
- Gás de arraste: hélio 5.0 (99,999 % de pureza);
- Vazão do gás de arraste: 90 – 100 mL min⁻¹;

Após o condicionamento, foi realizada a análise de 20 % dos tubos para verificar se estavam completamente livres de benzeno e outros COV. As condições de análise foram as mesmas utilizadas para as amostras.

Um dessorvedor térmico (figura 8) automático modelo ATD 400 da Perkin Elmer foi utilizado para o condicionamento dos tubos. Ele consiste em um carrossel que pode trabalhar com no máximo 50 amostras. No dessorvedor ocorre a extração dos voláteis do adsorvente pelo aquecimento e pela passagem de um gás inerte (hélio). No modo condicionamento, o efluente que deixa o tubo é diretamente purgado para a atmosfera.



Figura 8: Dessorvedor térmico automático, modelo ATD 400.

III.3 - Coleta das amostras em campo

III.3.1 – Seleção do composto traçador

Entre os vários COV existentes, o benzeno foi o composto escolhido para a realização deste trabalho por causa da sua toxicidade sobre a saúde humana e por ser um composto que tem uma “fraca” interação com o Tenax TA (adsorvente

utilizado neste trabalho), ou seja, o adsorvente tem uma baixa capacidade de adsorção pelo benzeno. Assim sendo, o benzeno pode ser dessorvido termicamente e, devido a esta interação fraca, o sistema benzeno/Tenax TA não segue as simplificações propostas pela equação simplificada da amostragem passiva. Portanto, podemos estudar a variação da taxa de amostragem do benzeno sobre Tenax TA.

III.3.2 – Seleção dos locais de amostragem

A - Área industrial de Paulínia:

A cidade de Paulínia, localizada na região de Campinas, está situada a 110 km da cidade de São Paulo.

Nesta região foram escolhidos dois locais próximos a fontes do composto traçador.

O primeiro local, denominado de local A1, localizado nas coordenadas UTM 7481475N/282130E, trata-se de uma chácara.

O segundo local escolhido nesta área, denominado de local A2, foi localizado próximo à portaria da indústria Bann Química, em frente ao local A1. Este local tem uma grande influência dos ventos, pois é totalmente aberto, não havendo nenhuma barreira contra o vento.

De acordo com o trabalho de SOUSA (2002) realizado em Paulínia, a atmosfera dos locais A1 e A2 possuem benzeno em abundância comparado a outros COV, portanto, estes locais foram escolhidos para a realização das amostragens.

B – Vila Carioca, em São Paulo:

A Vila Carioca está localizada na região do Ipiranga, zona Sul de São Paulo.

Nesta região foi escolhido um local também próximo a fontes de benzeno, denominado de local B.

Esta região foi escolhida por ser uma área urbana com influência de uma base de armazenamento e distribuição de derivados de petróleo, a qual possui na atmosfera benzeno e outros COV em grandes quantidades. E também para comparação dos resultados obtidos de fontes e locais diferentes.

Os amostradores foram instalados em duas propriedades domiciliares, localizadas nas coordenadas UTM 7388733N/0338162E e 7388837N/338337E, em marquises a cerca de 10 m acima do nível do solo.

A amostragem só se tornou possível devido à colaboração dos moradores de Paulínia, de São Paulo e dos funcionários da indústria Bann Química.

III.3.3 - Amostragem ativa

A amostragem ativa foi utilizada como método referência para comparação dos resultados em todas as campanhas.

Um amostrador seqüencial de tubos (STS25) automático da Perkin Elmer (figura 9) foi utilizado com vazão de, aproximadamente, 34 mL min^{-1} por períodos de 6 h, coletando um volume de 12 L. O STS25 funcionou conectado a uma bateria de 12 V. O STS25 é utilizado para amostragem seqüencial de ar em série de até 24 tubos, é composto por um carrossel que comporta até 24 tubos, uma bomba para a sucção do ar e um dispositivo para ajuste do tempo de amostragem.

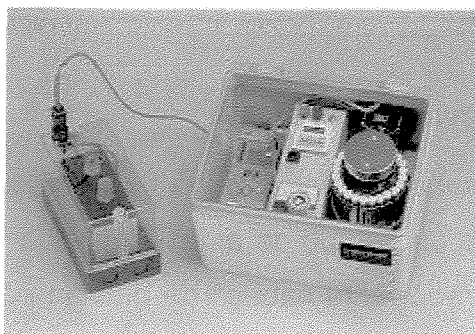


Figura 9: Amostrador seqüencial de tubos (STS25) da Perkin Elmer.

O tempo de amostragem e vazão escolhidos foram definidos de acordo com o trabalho realizado por SOUSA (2002), no qual inicialmente foram realizadas coletas com vazão de $33,5 \text{ mL min}^{-1}$ por períodos de 3 h, resultando em um

volume de coleta de 6,0 L. Este valor é estabelecido na literatura para amostragem de benzeno sobre Tenax TA, e ele é denominado de volume seguro de amostragem (*safe sampling volume* – SSV). O SSV equivale a 2/3 do volume do ponto de ruptura (*BTV*). Após testes realizados em campo por Sousa, foi verificado que o volume de coleta poderia ser aumentado para uma faixa de 6 a 16 L. Então, 2 tubos em série foram utilizados para a coleta das amostras e verificou-se que, para esta faixa de volume, todo o benzeno coletado fica retido apenas no primeiro tubo, indicando que não ocorreu o ponto de ruptura do benzeno. De acordo com estes resultados, escolheu-se um volume de 12 L para a coleta das amostras.

Durante a amostragem, os tubos foram equipados com uma tampa contendo um capilar por onde é feita a sucção do ar para o tubo. Essa tampa evita que ocorra amostragem passiva enquanto os tubos não estão sendo amostrados.

Antes de iniciar as coletas, a vazão de ar foi ajustada com um medidor de vazão digital PE. A vazão também foi checada durante a coleta e após o seu término.

O STS25 foi colocado em cada ponto de amostragem sobre um suporte, ficando a uma altura de 1,5 m do solo e ao ar livre nos locais A1 e A2. No local B, o suporte ficou sobre as marquises a uma altura de, aproximadamente, 10 m do solo.

III.3.4 - Amostragem passiva

A primeira campanha foi realizada no local A1, entre os dias 15 e 22 de maio de 2002, totalizando um tempo de amostragem de 7 dias. As coletas foram realizadas em um amostrador com cabeça de difusão e outro totalmente aberto. Os amostradores ficaram a uma altura de 1,5 m do solo.

A segunda campanha foi realizada no local B, entre os dias 20 e 24 de agosto de 2002, totalizando um tempo de amostragem de 4 dias. As coletas foram realizadas em duplicatas e utilizou-se amostradores com cabeça de difusão e totalmente abertos. Os amostradores ficaram a uma altura de, aproximadamente,

10 m do solo.

No local A2 foram realizadas a terceira e quarta campanha. A terceira campanha foi realizada entre os dias 16 e 23 de setembro de 2002, totalizando um tempo de amostragem de 7 dias. As coletas foram realizadas em duplicatas e utilizou-se amostradores com cabeça de difusão e totalmente abertos. Os amostradores ficaram a uma altura de 1 m do solo. A quarta campanha foi realizada entre os dias 11 e 25 de novembro de 2002, totalizando um tempo de amostragem de 14 dias. Nesta campanha foram utilizados apenas os tubos com cabeça de difusão e as coletas foram realizadas em duplicatas. Os amostradores ficaram a uma altura de 1 m do solo.

Apenas nesta última campanha variou-se o tempo de coleta das amostras. Ao longo dos 14 dias de amostragem, um total de 42 tubos foi exposto.

A figura 10 apresenta como o STS25 e os amostradores passivos foram dispostos durante a campanha.

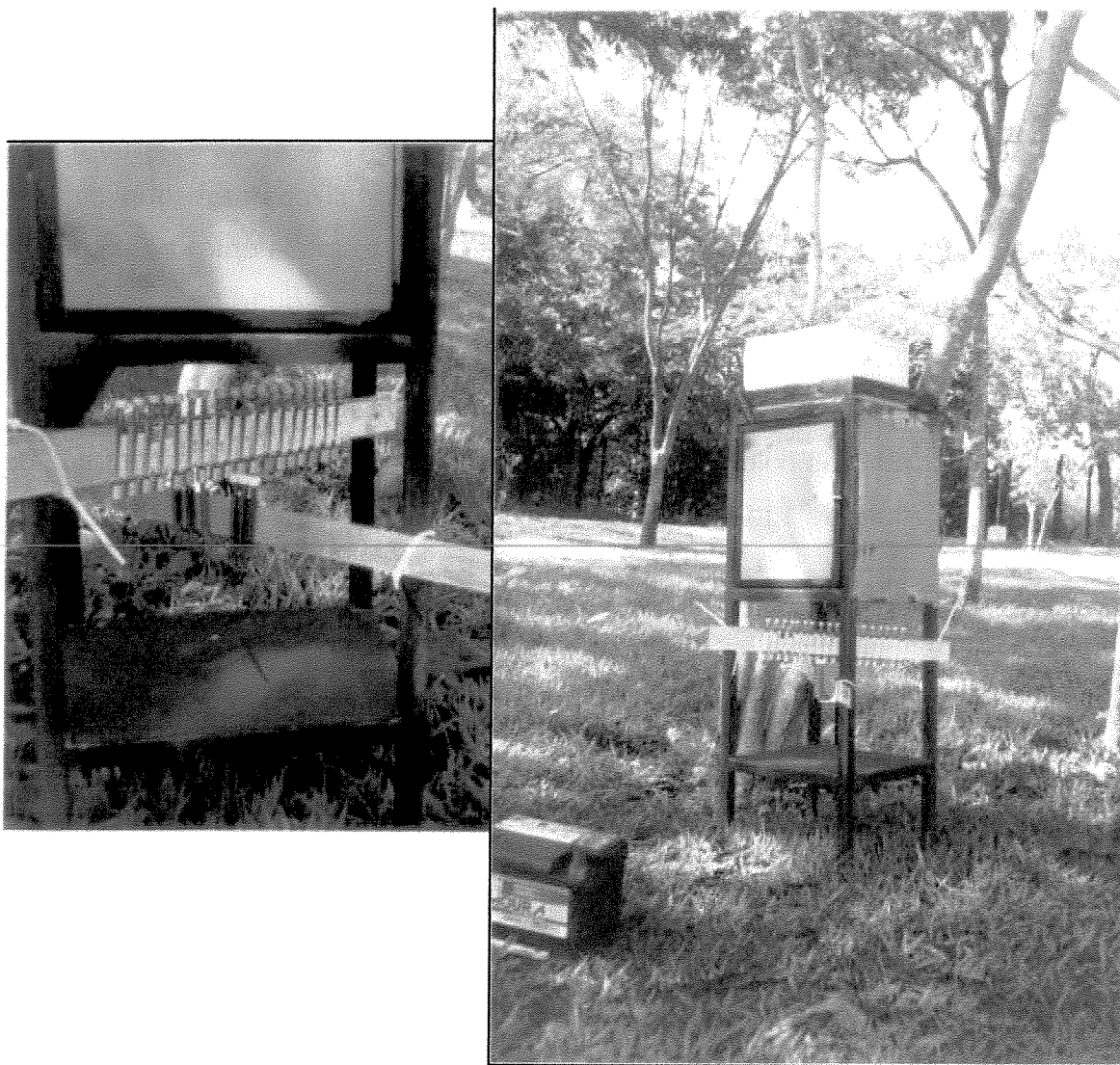


Figura 10: Suporte, amostradores passivos e STS25, durante amostragem no local A2.

II.4 - Descrição do aparato experimental para geração e amostragem da atmosfera sintética de benzeno

O sistema apresentado na figura 11 foi montado para a geração e amostragem da atmosfera sintética de benzeno.

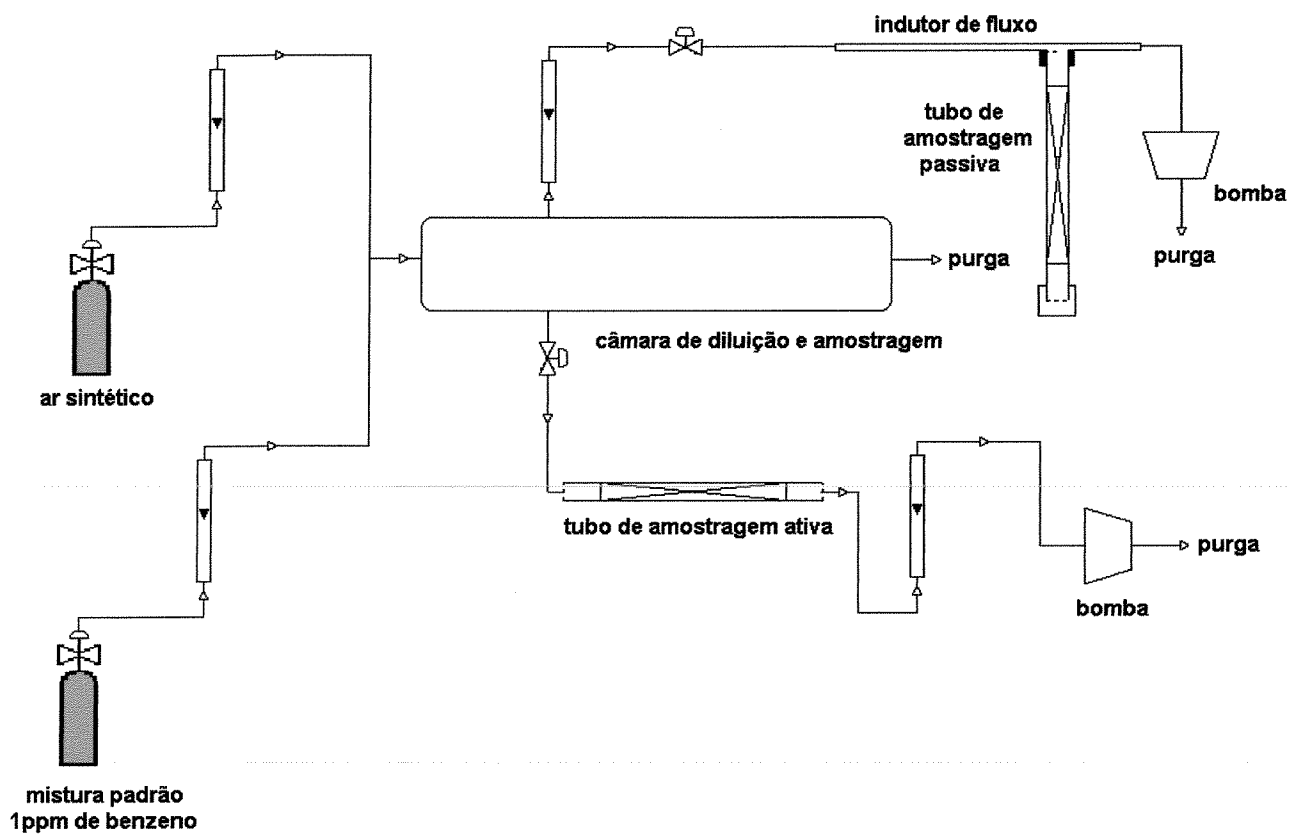


Figura 11: Esquema do aparato experimental para geração e amostragem da atmosfera sintética de benzeno.

O objetivo principal deste sistema foi submeter um amostrador passivo, em regime laminar, a uma determinada concentração de benzeno para diferentes tempos de amostragem. A atmosfera sintética contendo benzeno foi gerada a partir de um cilindro com uma mistura padrão de benzeno 1ppm (White Martins) e de um cilindro contendo ar sintético 4.7 (White Martins). O ar sintético foi utilizado para diluir a mistura padrão para a concentração desejada. A atmosfera foi diluída dentro de uma câmara de vidro de 1131 cm^3 (6 cm de diâmetro e 40 cm de comprimento).

Na câmara de vidro, chamada de câmara de diluição e amostragem, foram feitas três saídas: duas laterais para as coletas em amostradores passivos e em amostradores ativos; e uma saída, do lado oposto da entrada, para purgar a mistura.

Na figura 12 são apresentadas algumas partes do aparato experimental montando no laboratório.

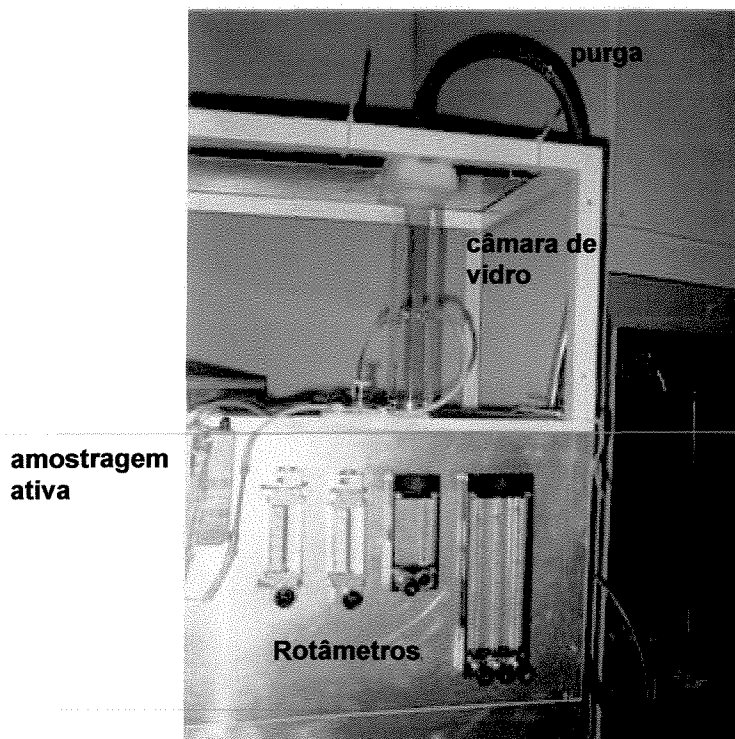


Figura 12: Parte do sistema utilizado para os testes realizados em laboratório.

Na entrada do amostrador passivo, por onde as coletas foram feitas, foi colocado um indutor de fluxo (Figura 13) disposto perpendicular ao tubo amostrador. A função deste indutor de fluxo foi permitir o fluxo gasoso em uma velocidade que garantisse a ocorrência do regime laminar. Este indutor foi feito de alumínio, na forma retangular, com 0,2 cm de altura e 0,6 cm de espessura. Para que o fluxo da amostra, a uma determinada vazão, passasse pelo indutor de fluxo, no final deste sistema foi colocada uma bomba de vácuo.

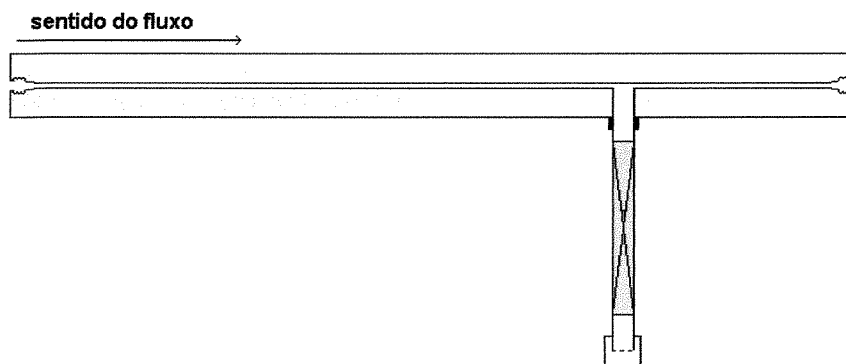


Figura 13: Esquema do mecanismo indutor de fluxo.

Para medir as vazões, foram utilizados rotâmetros com faixa de vazão de 0 – 200 mL min⁻¹ para a mistura de benzeno, de 0 – 800 mL min⁻¹ para o ar sintético e de 0 – 500 mL min⁻¹ para o indutor de fluxo.

III.5 - Coleta das amostras em atmosfera sintética

As amostras foram coletadas na forma passiva e ativa.

Os amostradores passivos foram expostos a atmosfera sintética, conectados ao indutor de fluxo, por períodos de 1, 3, 5, 7 e 9 h. As velocidades utilizadas nas coletas das amostras foram de 0,4, 0,5 e 0,6 m s⁻¹. Estas velocidades foram alcançadas com as vazões da mistura de 290, 360 e 420 mL min⁻¹, respectivamente.

As vazões do ar sintético e da mistura de benzeno foram ajustadas para os valores adequados, de acordo com a concentração desejada.

O tempo de estabilização da concentração foi testado fazendo-se coletas com amostradores ativos da atmosfera de benzeno até que a concentração permanecesse constante por duas medidas.

Os amostradores passivos eram conectados no indutor de fluxo após a estabilização da concentração dentro da câmara de diluição e amostragem.

A amostragem ativa foi utilizada para determinar a concentração real dentro da câmara de diluição e amostragem. Os amostradores ativos foram expostos por períodos de 15 a 30 min e a coleta foi realizada em intervalos de 1 h a 1h30min. O bombeamento de ar para os tubos foi feito por meio de uma bomba portátil a pilha, com vazão na faixa de 18 a 22 mL min⁻¹.

III.6 – Análise das amostras

Os tubos com as amostras foram dessorvidos termicamente no ATD 400 para extrair o benzeno e outros COV coletados, e estes foram injetados, automaticamente, no cromatógrafo por aquecimento controlado e injeção de gás de arraste.

Os parâmetros de dessorção utilizados foram os seguintes:

- Temperatura de dessorção: 300 °C;
- Tempo de dessorção: 30 min;
- Gás de arraste: hélio 5.0 (99,999 % de pureza);
- Vazão do gás de arraste: 60 mL min⁻¹;

Antes de iniciar a dessorção o ATD purga o tubo por 1 min com hélio, a temperatura ambiente, para retirar umidade e oxigênio. Conforme os analitos vão sendo dessorvidos do tubo amostrador a alta temperatura (dessorção primária – figura 14(a)), estes são concentrados em um coletor (*trap*) contendo Tenax TA e resfriado a – 30 °C por um sistema *Peltier*. Ao terminar a dessorção, o coletor é aquecido a 300 °C (dessorção secundária – figura 14(b)), a uma velocidade de 40 °C s⁻¹, e dessa forma a amostra é injetada em um único pulso para o cromatógrafo, assegurando que os compostos sejam transferidos rapidamente para que haja compatibilidade com a alta resolução do sistema.

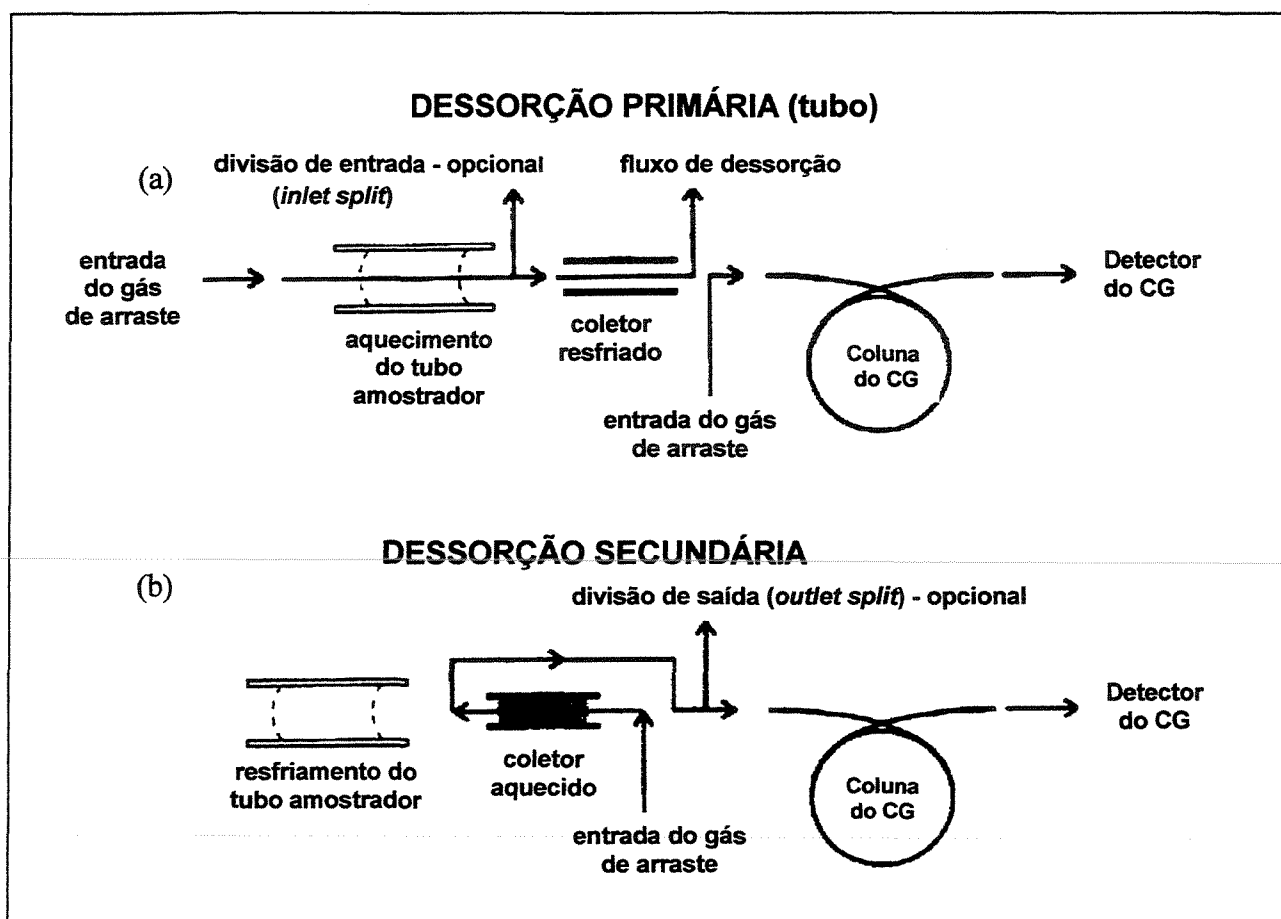


Figura 14: Funcionamento do ATD 400 durante a dessorção das amostras: (a) dessorção primária – tubo amostrador e (b) dessorção secundária – coletor. (figura adaptada e traduzida do USER'S MANUAL, 1998).

As análises foram realizadas em um cromatógrafo gasoso (CG), modelo PE AutoSystem XL. O CG foi equipado com um DIC e o gás de arraste empregado foi o hélio 5.0 com vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$.

As amostras foram injetadas na coluna cromatográfica por uma linha de transferência (coluna de sílica sem fase), entre a coluna e o ATD, aquecida a 200°C . Após as injeções, o coletor do ATD foi mantido a temperatura de 300°C e o fluxo de hélio por 10 min para retirar compostos que possam ficar retidos e interferir na próxima análise.

A coluna cromatográfica utilizada para a separação dos COV foi uma coluna capilar PE 5MS que possui 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro externo e $0,5 \mu\text{m}$ de espessura de filme. Esta coluna possui um filme

líquido que é apolar e é constituído de (5% fenil)-metilpolisiloxano. Os parâmetros de análise estão descritos na tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros do CG para separação e quantificação dos compostos presentes nas amostras coletadas em campo e em laboratório.

	amostras dos testes de campo	amostras dos testes de laboratório
rampa de aquecimento (°C)	40 – 240	40 – 70
velocidade de aquecimento (°C min ⁻¹)	5	5
temperatura do detector (°C)	250	250

A etapa de identificação do benzeno não foi realizada neste trabalho, pois SOUSA (2002), em seu trabalho, identificou o tempo de retenção do benzeno para a coluna PE 5MS. A identificação foi realizada utilizando um espectrômetro de massa como detector e injeção de padrão.

A quantificação do benzeno foi realizada em um cromatógrafo a gás com o DIC como detector. O resultado da análise foi expresso por um sinal elétrico (mV) versus o tempo de retenção (min). O sinal do detector foi integrado e relacionado com a quantidade de massa interpolando na curva analítica traçada para o benzeno (calibração externa).

Para aquisição e processamento dos dados obtidos das análises realizadas no CG/DIC, o software utilizado foi o Turbochrom Navegador (TcNav). Este software pode controlar os parâmetros do CG (como rampa de aquecimento, tempo de corrida, etc), a aquisição, o processamento e o reprocessamento dos dados.

Na figura 15 é apresentada a fotografia do sistema de análise utilizado pelo LPDTA (Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais), localizado na Faculdade de Engenharia Química – Unicamp. O

sistema foi utilizado para extração, quantificação e identificação dos compostos orgânicos voláteis coletados por tubos PE.

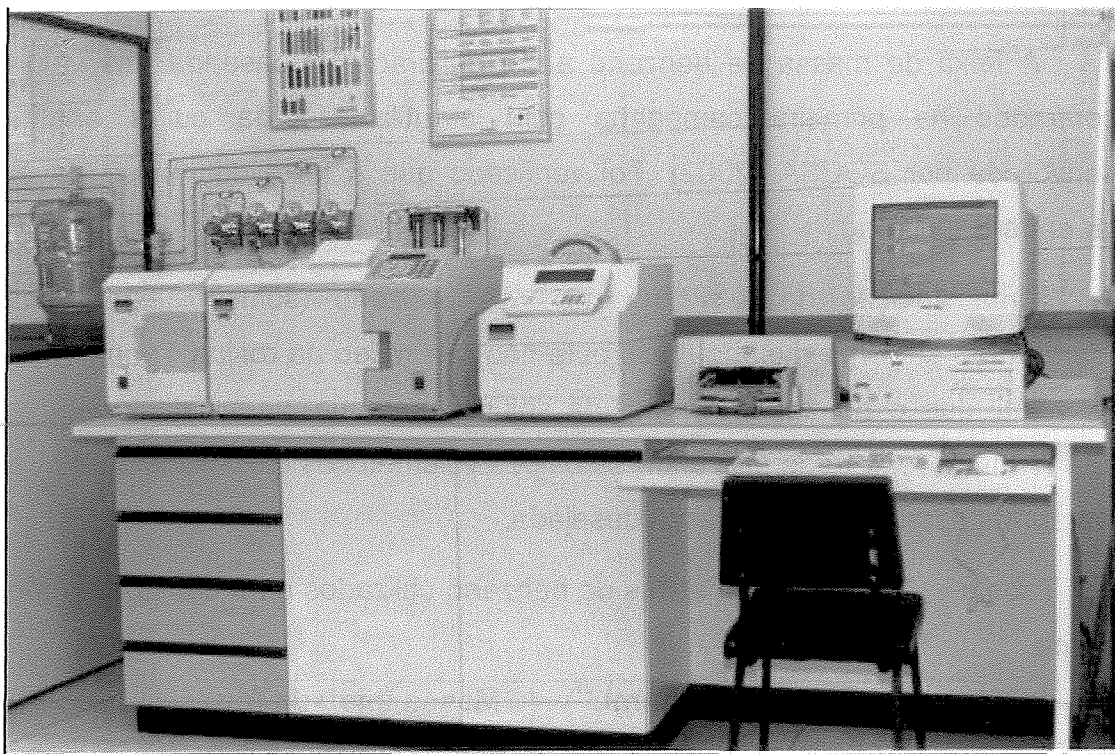


Figura 15: Foto do sistema de análise (Espectrômetro de massa, cromatógrafo-DIC, dessorvedor térmico e sistema de aquisição de dados). Os equipamentos estão apresentados da esquerda para a direita. (Foto do LPDTA)

III.7 – Calibração

A calibração é essencial para a quantificação das amostras. Ela é feita utilizando-se curvas analíticas, que são apresentadas na forma de gráficos de resposta em área (mV.s) versus massa injetada do padrão em nanogramas (ng).

A curva analítica foi construída pela introdução das soluções padrões nos tubos contendo Tenax TA, os mesmos utilizados para as coletas das amostras reais.

Para preparar as soluções, deve-se conhecer a faixa de massa das substâncias que serão amostradas, a qual dependerá da concentração atmosférica destas espécies, do tempo e da vazão empregados na amostragem.

A faixa de massa de benzeno a ser calibrada foi baseada nos valores encontrados na primeira campanha com a utilização da curva analítica desenvolvida por SOUSA (2002). Foi verificado que a faixa de massa deveria estar entre 8 e 800 ng.

Uma solução de $4,37 \text{ mg mL}^{-1}$ de benzeno (solução estoque) foi preparada em solvente metanol, pois este não fica retido na resina Tenax TA e é mais volátil que o benzeno. A partir da solução estoque, várias diluições (veja tabela 7) foram realizadas utilizando-se balões volumétricos calibrados para que a curva abrangesse a faixa de massa desejada.

Tabela 7: Valores das massas de benzeno utilizados para construir a curva analítica.

Concentração (mg mL^{-1})	Massa injetada (ng)
0,008739	7,865
0,008739	8,739
0,2185	21,85
0,4369	43,69
0,8739	87,39
0,1311	131,1
0,2185	218,5
0,3496	349,6
0,4369	436,9
0,5243	524,3
0,6554	655,4
0,7865	786,5

O volume injetado de cada solução foi de $1 \mu\text{L}$, com exceção para a massa de 7,86 ng cujo volume foi de $0,9 \mu\text{L}$.

O procedimento de injeção e análise utilizado deve se aproximar, o máximo possível, do modo de injeção e análise das amostras.

Com o auxílio de um injetor (figura 16), semelhante ao de uma coluna empacotada, fabricado no laboratório para o trabalho de Sousa, introduziu-se as soluções nos tubos adsorventes com uma seringa de 1 μL . O injetor foi mantido a temperatura ambiente e com vazão de gás inerte (nitrogênio 5.0) de 100 mL min^{-1} por 5 min.

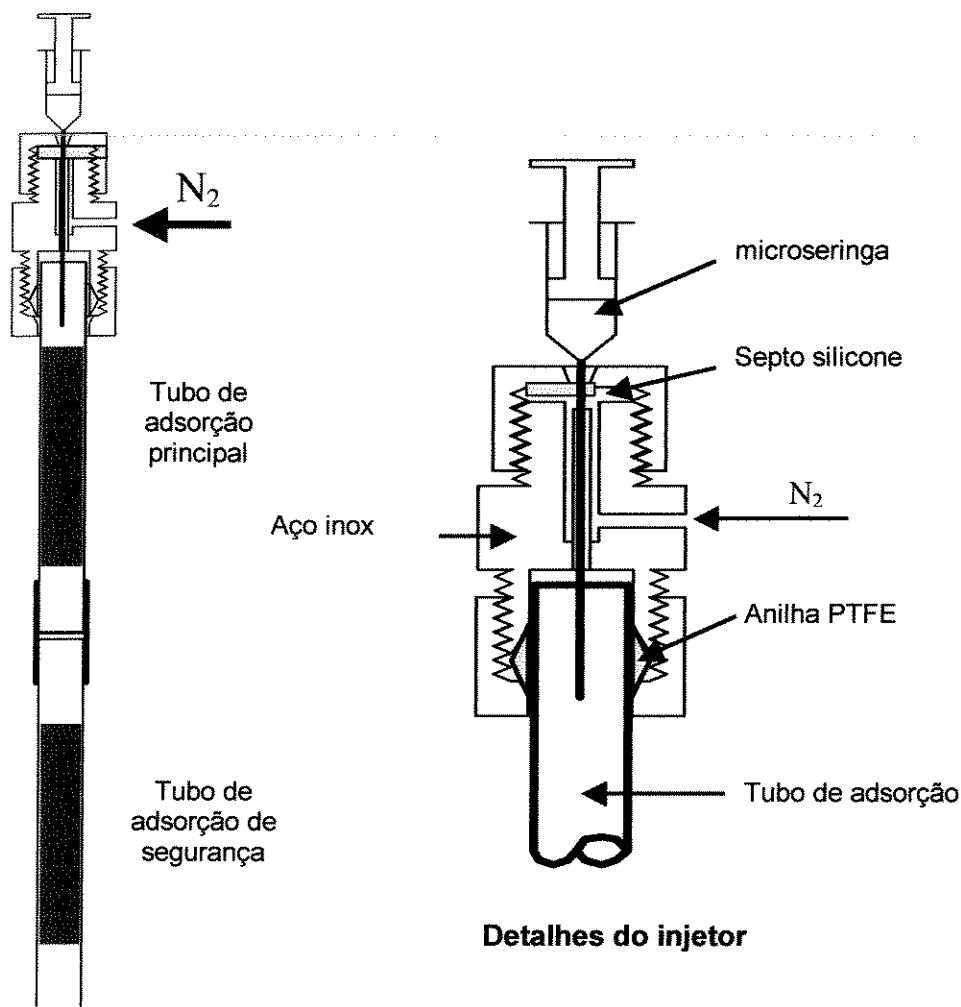


Figura 16: Injetor projetado para injeção das soluções padrões nos tubos amostradores. Figura extraída de SOUSA (2002).

O solvente e o benzeno vaporizam e passam pelo leito de adsorção na fase vapor, ficando apenas o benzeno retido no tubo. O metanol atravessa o leito

sendo purgado para o ambiente. Após 5 min, o tubo pode ser desconectado do injetor, pois todo o solvente já foi eliminado. Um segundo tubo (tubo de segurança) foi conectado em série ao tubo de injeção e foram realizadas as análises em ambos para assegurar que o benzeno não tenha se perdido durante o processo.

Este método de injeção foi utilizado para a construção da curva analítica do benzeno por ser o método que mais se aproxima do processo de coleta de ar utilizado e, também, pelo fato de que as massas injetadas podem ser analisadas do mesmo modo que as amostras, ou seja, utilizando a dessorção térmica combinada com a cromatografia gasosa. As condições de dessorção e análise foram as mesmas empregadas para as amostras.

Capítulo IV: RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 – Curva analítica

O método utilizado para a construção da curva analítica, injeção das amostras nos tubos, dessorção e análise, mostrou-se muito adequado, pois o coeficiente de correlação (R^2) obtido foi igual a 0,997. A figura 17 mostra a curva de calibração obtida. Esta curva foi utilizada para a quantificação do benzeno presente nas amostras coletadas em campo e em laboratório.

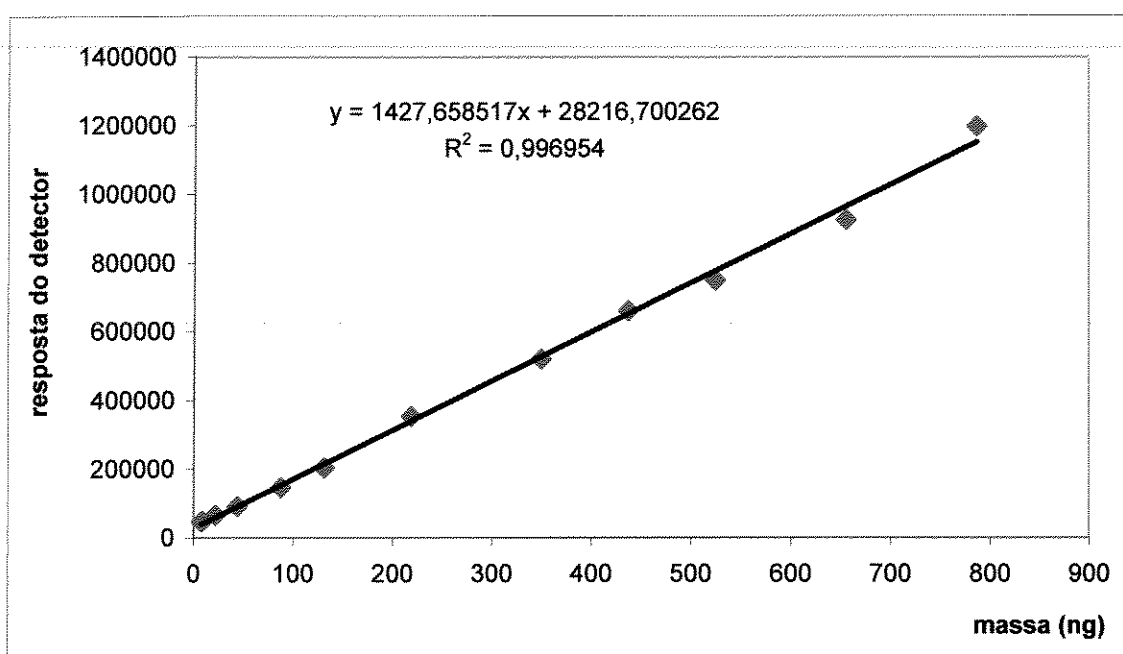


Figura 17: Curva analítica do benzeno obtida pela introdução de soluções padrões nos tubos amostradores.

IV.2 – Testes de campo

IV.2.1 – Primeira Campanha

Na primeira campanha, realizada no local A1, 30 amostras foram coletadas, sendo que 28 foram coletadas em amostradores ativos e 2 em amostradores passivos. Entre as 28 amostras, duas tiveram que ser descartadas, pois houve problemas durante a dessorção térmica.

Os resultados da amostragem ativa desta campanha, para o benzeno, estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8: Resultados da amostragem ativa realizada no local A1 de 15 a 22 de maio de 2002 (campanha 1).

data	período	vazão média (mL min ⁻¹)	volume coletado (L)	massa coletada (ng)	concentração (µg m ⁻³)
15/5	10-16h	34,00	12,24	92,98	7,60
	16-22h	34,00	12,24	222,62	18,19
	22-4h	34,00	12,24	349,33	28,54
16/5	4-10h	34,00	12,24	631,13	51,56
	16-22h	32,58	11,73	663,21	56,55
	22-4h	32,58	11,73	470,06	40,08
17/5	4-10h	32,58	11,73	339,34	28,93
	10-16h	34,96	12,59	57,66	4,58
	16-22h	34,96	12,59	35,22	2,80
	22-4h	34,96	12,59	22,42	1,78
18/5	4-10h	34,96	12,59	232,55	18,48
	10-16h	34,31	12,35	108,62	8,79
	16-22h	34,31	12,35	16,08	1,30
	22-4h	34,31	12,35	250,92	20,31
19/5	4-10h	34,31	12,35	721,15	58,39
	10-16h	34,31	12,35	28,00	2,27
	16-22h	34,31	12,35	127,00	10,28
	22-4h	34,31	12,35	243,51	19,71
20/5	4-10h	34,31	12,35	116,66	9,44
	10-16h	33,65	12,11	101,74	8,40
	22-4h	33,65	12,11	441,65	36,46
21/5	4-10h	33,65	12,11	140,27	11,58
	10-16h	34,33	12,36	24,44	1,98
	16-22h	34,33	12,36	17,53	1,42
	22-4h	34,33	12,36	15,71	1,27
22/5	4-10h	34,33	12,36	14,93	1,21

A variação da concentração, ao longo dos 7 dias de amostragem (variação temporal), pode ser vista na figura 18. Observa-se na figura que houve uma grande variação da concentração de benzeno, de 1,21 a 58,39 µg m⁻³, ao longo do período de amostragem. Esta variação é esperada, pois a concentração de benzeno na atmosfera depende de vários fatores, como direção e velocidade do vento, características das fontes de emissões, estabilidade atmosférica e variações na radiação solar. Portanto, dificilmente haverá um perfil de concentração constante em ar ambiente.

A concentração média do benzeno obtida das medidas da amostragem ativa, para o período de 7 dias de amostragem, foi de $17,38 \mu\text{g m}^{-3}$.

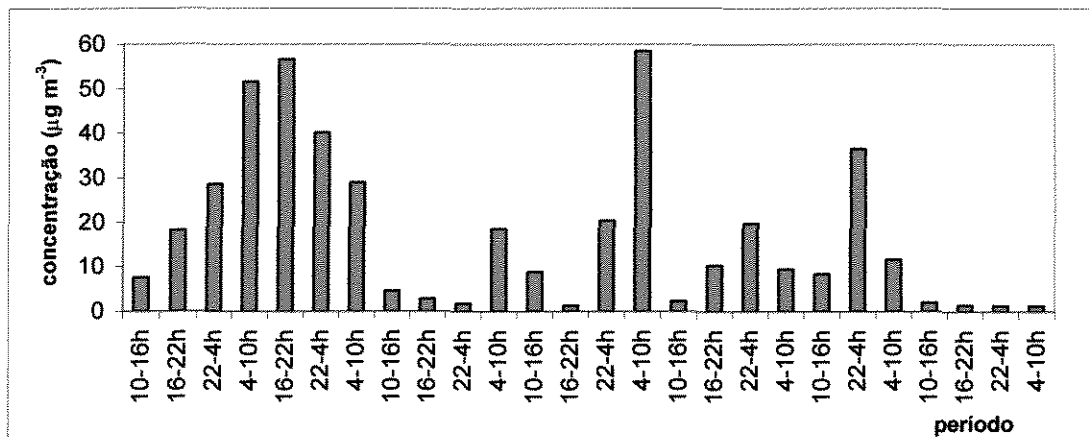


Figura 18: Variação temporal da concentração de benzeno no local A1 de 15 a 22 de maio de 2002 (campanha 1).

De um modo geral, a concentração de benzeno tende a ser mais alta à noite e início da manhã (22 – 10 h). As menores concentrações foram encontradas para o período de 10 – 22 h. Esta variação na concentração noite/dia pode ocorrer por vários fatores, os quais compreendem: a maior incidência de radiação solar durante o dia favorece as reações fotoquímicas que consomem o benzeno reduzindo a sua concentração na atmosfera; a instabilidade atmosférica é maior durante dia, portanto melhora as condições de dispersão favorecendo a redução da concentração de benzeno na atmosfera.

A massa de benzeno coletada pela amostragem passiva foi 50,66 ng para o amostrador com cabeça de difusão e 63,78 ng para o amostrador totalmente aberto. Esta diferença entre as massas coletadas pode ser devido à resistência que a tela de aço inox, presente na cabeça de difusão, oferece ou a superestimativa da concentração quando o tubo amostrador está totalmente aberto, situação em que ocorrem os efeitos de redução do comprimento da camada gasosa estagnada devido à turbulência.

IV.2.2 – Segunda Campanha

Na segunda campanha, realizada no local B, 28 amostras foram coletadas, sendo que 24 foram coletadas em amostradores ativos e 4 em amostradores passivos.

Os resultados da amostragem ativa desta campanha estão apresentados na tabela 9.

A variação da concentração, ao longo dos 4 dias de amostragem, pode ser vista na figura 19. Observa-se na figura que houve uma grande variação da concentração de benzeno, de 1,67 a 25,86 $\mu\text{g m}^{-3}$, ao longo do período de amostragem. No entanto, a variação foi menor do que a obtida no local A1 (campanha 1).

A concentração média do benzeno, obtida das medidas da amostragem ativa, para o período de 4 dias de amostragem foi de 10,37 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Tabela 9: Resultados da amostragem ativa realizada no local B de 20 a 24 de agosto de 2002 (campanha 2).

data	período	vazão média (mL min ⁻¹)	volume coletado (L)	massa coletada (ng)	concentração (µg m ⁻³)
20/8	13-17h	55,30	13,27	33,82	2,55
	17-21h	55,30	13,27	115,12	8,67
	21-1h	55,30	13,27	212,75	16,03
21/8	1-5h	55,30	13,27	100,66	7,58
	5-9h	55,30	13,27	114,78	8,65
	9-13h	63,80	15,31	25,62	1,67
	13-17h	63,80	15,31	28,97	1,89
	17-21h	63,80	15,31	78,41	5,12
	21-1h	63,80	15,31	253,82	16,58
22/8	1-5h	63,80	15,31	227,86	14,88
	5-9h	63,80	15,31	111,97	7,31
	9-12h	63,80	9,57	58,73	6,14
	12-16h	59,00	14,16	60,88	4,30
	16-20h	59,00	14,16	155,72	11,00
	20-0h	59,00	14,16	45,17	3,19
23/8	0-4h	59,00	14,16	102,70	7,25
	4-8h	59,00	14,16	329,27	23,25
	8-12h	59,00	14,16	54,04	3,82
	12-16h	51,90	12,46	111,37	8,94
	16-20h	51,90	12,46	245,99	19,75
	20-0h	51,90	12,46	221,13	17,75
24/8	0-4h	51,90	12,46	268,16	21,53
	4-8h	51,90	12,46	322,12	25,86
	8-12h	51,90	12,46	65,16	5,23

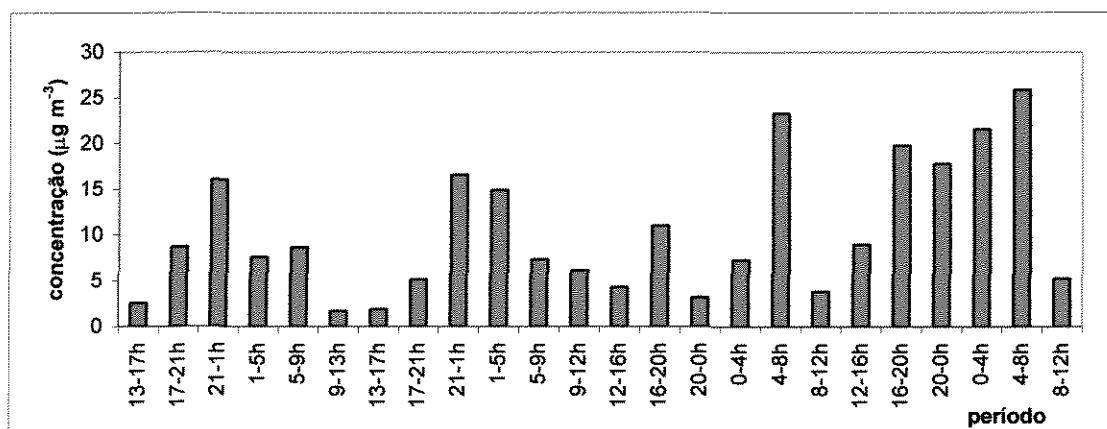


Figura 19: Variação temporal da concentração de benzeno no local B de 20 a 24 de agosto de 2002 (campanha 2).

De um modo geral, a concentração de benzeno tende a ser mais alta à noite e início da manhã. As menores concentrações foram encontradas durante o

dia. Esta variação na concentração noite/dia pode ocorrer por vários fatores, os quais compreendem aqueles mencionados para a campanha 1 (pg. 69) e as emissões fugitivas provenientes do processo de carga dos tanques de armazenamento de combustíveis existentes na região, que pode ocorrer durante a noite, favorecendo o aumento da concentração de benzeno.

As massas de benzeno, coletadas pela amostragem passiva, foram 32,27 e 39,41 ng para os amostradores com cabeça de difusão. Para os amostradores abertos, as massas coletadas foram 40,09 e 44,07 ng. A variação entre as duplicatas foi maior para os amostradores com cabeça de difusão do que para os amostradores abertos. A massa média obtida foi de 35,84 ng para os amostradores com cabeça de difusão e de 42,08 ng para os amostradores abertos. Do mesmo modo que na campanha anterior, a massa coletada pelos tubos abertos foi maior.

IV.2.3 – Terceira Campanha

Na terceira campanha, realizada no local A2, 27 amostras foram coletadas, sendo que 23 foram coletadas em amostradores ativos e 4 em amostradores passivos.

Os resultados da amostragem ativa desta campanha, para o benzeno, estão apresentados na tabela 10.

A amostragem ativa foi realizada somente até o dia 22, devido à falta de tubos no STS25, mas a amostragem passiva foi realizada até o dia 23. Portanto considerou-se um período de amostragem de 7 dias.

A variação da concentração, ao longo dos 7 dias de amostragem, pode ser vista na figura 20. Observa-se na figura que houve uma grande variação da concentração de benzeno de 1,19 a 106,75 $\mu\text{g m}^{-3}$, ao longo do período de amostragem. A variação da concentração foi maior do que para as campanhas 1 e 2.

A concentração média do benzeno, obtida das medidas da amostragem ativa, para o período de amostragem foi de 21,41 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Tabela 10: Resultados da amostragem ativa realizada no local A2 de 16 a 22 de setembro 2002 (campanha 3), para vazão média de 34 mL min⁻¹ e volume coletado de 12,24 L para cada período.

data	período	massa coletada (ng)	concentração (µg m ⁻³)
16/9	9-15h	226,31	18,49
	21-3h	70,31	5,74
17/9	3-9h	349,02	28,51
	9-15h	23,26	1,90
	15-21h	179,28	14,65
	21-3h	60,92	4,98
18/9	3-9h	293,14	23,95
	9-15h	32,58	2,66
	15-21h	61,06	4,99
	21-3h	451,68	36,90
19/9	3-9h	1306,65	106,75
	9-15h	25,37	2,07
	15-21h	666,22	54,43
	21-3h	643,55	52,58
20/9	3-9h	426,13	34,81
	9-15h	312,66	25,54
	15-21h	192,68	15,74
	21-3h	539,82	44,10
21/9	3-9h	73,32	5,99
	9-15h	19,24	1,57
	15-21h	37,97	3,10
	21-3h	14,53	1,19
22/9	3-9h	21,82	1,78

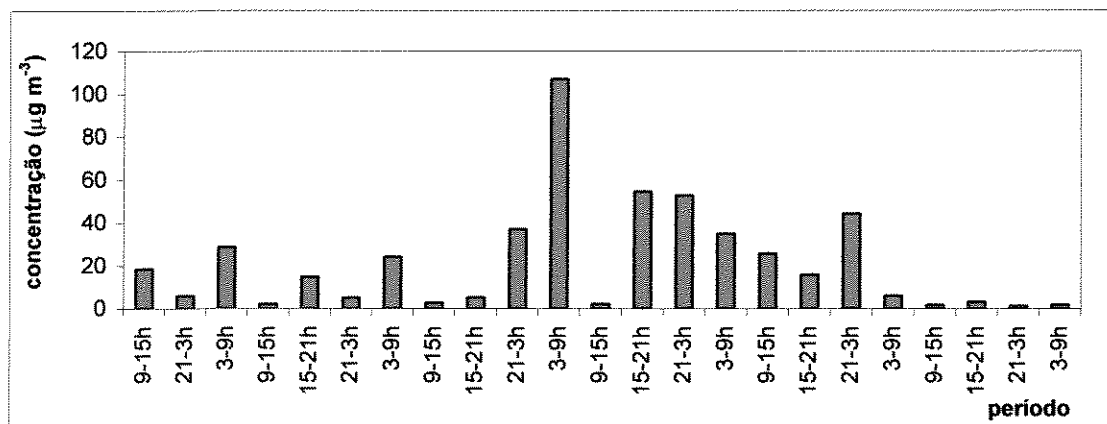


Figura 20: Variação temporal da concentração de benzeno no local A2 de 16 a 22 de setembro de 2002 (campanha 3).

De um modo geral, a concentração de benzeno tende a ser mais alta à noite e início da manhã (21 – 9h). As menores concentrações foram encontradas para o período de 9 – 10h. Esta variação na concentração noite/dia pode ocorrer por vários fatores, os quais compreendem aqueles mencionados para a campanha 1 (pg. 69).

As massas de benzeno, coletadas pela amostragem passiva, foram 75,9 e 72,69 ng para os amostradores com cabeça de difusão. Para os amostradores aberto, as massas coletadas foram 83,02 e 86,22 ng. A massa média obtida foi de 74,30 e 84,62 ng para os amostradores com cabeça de difusão e totalmente abertos, respectivamente. Do mesmo modo que nas campanhas anteriores, a massa coletada pelos tubos abertos foi maior.

IV.2.4 – Quarta Campanha

Na quarta campanha (campanha 4), realizada no local A2, 98 amostras foram coletadas, sendo que 56 foram coletadas em amostradores ativos e 42 em amostradores passivos. A amostragem passiva apresentou um grande número de amostras devido à variação no tempo de amostragem, este variou desde algumas horas até 14 dias.

A tabela 11 apresenta os dados de temperatura, umidade relativa e volume de chuva para o período de 11 a 25 de novembro de 2002. Estes dados foram cedidos pelo CEPAGRI.

Tabela 11: Dados meteorológicos para o período de 11 a 25 de novembro de 2002.

DIA	TEMPERATURA		CHUVA	UMIDADE RELATIVA		
	<i>máxima</i>	<i>mínima</i>		<i>09:00</i>	<i>15:00</i>	<i>21:00</i>
11	26,3	18,5	6,9	86	65	82
12	27,3	19,0	0,8	85	55	89
13	23,7	17,2	11,7	80	90	92
14	29,4	16,3	14,0	88	54	80
15	30,4	17,3	7,1	90	48	98
16	31,2	16,9	4,3	80	44	98
17	32,4	17,5	19,3	82	46	87
18	32,7	18,8	9,6	70	47	98
19	29,9	17,8	24,9	80	46	78
20	32,6	18,6	0,0	65	41	68
21	35,1	20,7	0,0	67	37	65
22	31,7	20,4	0,0	60	52	74
23	31,7	21,5	0,0	58	44	78
24	31,5	22,2	0,0	65	50	72
25	22,8	19,8	5,6	78	42	76

FONTE: Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas À Agricultura – Cepagri/Unicamp

Os resultados da amostragem ativa desta campanha, para o benzeno, estão apresentados na tabela 12(a) e 12(b).

A variação da concentração, ao longo dos 14 dias de amostragem, pode ser vista na figura 21(a). Observa-se na figura que houve grandes variações ($0,74 - 65,18 \mu\text{g m}^{-3}$) na concentração de benzeno para este período.

Nesta campanha, variou-se o tempo de amostragem dos amostradores passivos, desde poucas horas até 14 dias. A amostragem de cada tempo foi

realizada em duplicata. O calendário de distribuição dos amostradores ao longo do período de 14 dias e os tempos de amostragem pode ser visto na figura 21(b).

Os amostradores representados pela cor amarela, na planilha apresentada na figura 21, foram colocados juntos para iniciar a amostragem. No entanto, alguns foram sendo retirados antes de completar 14 dias de amostragem. Foram retirados amostradores com 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 dias. Esta amostragem foi denominada de amostragem direta. Conforme os amostradores foram sendo retirados, novos amostradores eram colocados para complementar os dados. Esta amostragem foi denominada de amostragem complemento e está representada pela cor azul na planilha da figura 21. Nas colunas brancas não houve exposição de amostradores.

A concentração média do benzeno, obtida das medidas da amostragem ativa, para o período de 14 dias de amostragem foi de $14,54 \mu\text{g m}^{-3}$.

Tabela 12 (a): Resultados da amostragem ativa realizada no local A2 de 11 a 25 de novembro 2002 (campanha 4).

data	período	vazão média (mL min^{-1})	volume coletado (L)	massa coletada (ng)	concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)
11/11	9-15h	30,0	10,8	42,6	3,9
	15-21h	30,0	10,8	90,6	8,4
	21-3h	30,0	10,8	188,2	17,4
12/11	3-9h	30,0	10,8	697,8	64,6
	9-15h	30,0	10,8	29,1	2,7
	15-21h	30,0	10,8	43,5	4,0
	21-3h	30,0	10,8	8,0	0,7
13/11	3-9h	30,0	10,8	19,6	1,8
	9-15h	30,0	10,8	36,1	3,3
	15-21h	30,0	10,8	24,2	2,2
	21-3h	30,0	10,8	10,5	1,0
14/11	3-9h	30,0	10,8	52,4	4,8
	9-15h	30,0	10,8	36,5	3,4
	15-21h	30,0	10,8	103,2	9,6
	21-3h	30,0	10,8	46,9	4,3
15/11	3-9h	30,0	10,8	634,8	58,8
	9-15h	29,0	10,4	17,3	1,7
	15-21h	29,0	10,4	139,1	13,3
	21-3h	29,0	10,4	192,8	18,5
16/11	3-9h	29,0	10,4	376,9	36,1
	9-15h	29,0	10,4	26,9	2,6
	15-21h	29,0	10,4	139,0	13,3
	21-3h	29,0	10,4	318,5	30,5

Tabela 12 (b): Resultados da amostragem ativa realizada no local A2 de 11 a 25 de novembro 2002 (campanha 4).

data	período	vazão média (mL min ⁻¹)	volume coletado (L)	massa coletada (ng)	concentração (µg m ⁻³)
17/11	3-9h	29,0	10,4	497,2	47,6
	9-15h	27,5	9,9	100,0	10,1
	15-21h	27,5	9,9	645,3	65,2
	21-3h	27,5	9,9	496,1	50,1
18/11	3-9h	27,5	9,9	528,8	53,4
	9-15h	27,5	9,9	42,3	4,3
	15-21h	27,5	9,9	291,5	29,4
	21-3h	27,5	9,9	214,2	21,6
19/11	3-9h	27,5	9,9	140,9	14,2
	9-15h	27,3	9,8	30,7	3,1
	15-21h	27,5	9,9	35,9	3,6
	21-3h	27,3	9,8	19,1	1,9
20/11	3-9h	27,3	9,8	152,3	15,5
	9-15h	27,5	9,9	99,2	10,0
	15-21h	27,5	9,9	24,3	2,5
	21-3h	27,5	9,9	74,2	7,5
21/11	3-9h	27,5	9,9	200,36	20,24
	9-15h	27,25	9,81	21,47	2,19
	15-21h	27,25	9,81	17,22	1,76
	21-3h	27,25	9,81	9,18	0,94
22/11	3-9h	27,25	9,81	21,28	2,17
	9-15h	27,25	9,81	11,01	1,12
	15-21h	27,25	9,81	23,21	2,37
	21-3h	27,25	9,81	14,82	1,51
23/11	3-9h	27,25	9,81	16,21	1,65
	9-15h	27,5	9,9	39,77	4,02
	15-21h	27,5	9,9	56,91	5,75
	21-3h	27,5	9,9	99,43	10,04
24/11	3-9h	27,5	9,9	596,66	60,27
	9-15h	27,5	9,9	19,82	2,00
	15-21h	27,5	9,9	81,36	8,22
	21-3h	27,5	9,9	100,61	10,16
25/11	3-9h	27,5	9,9	321,98	32,52

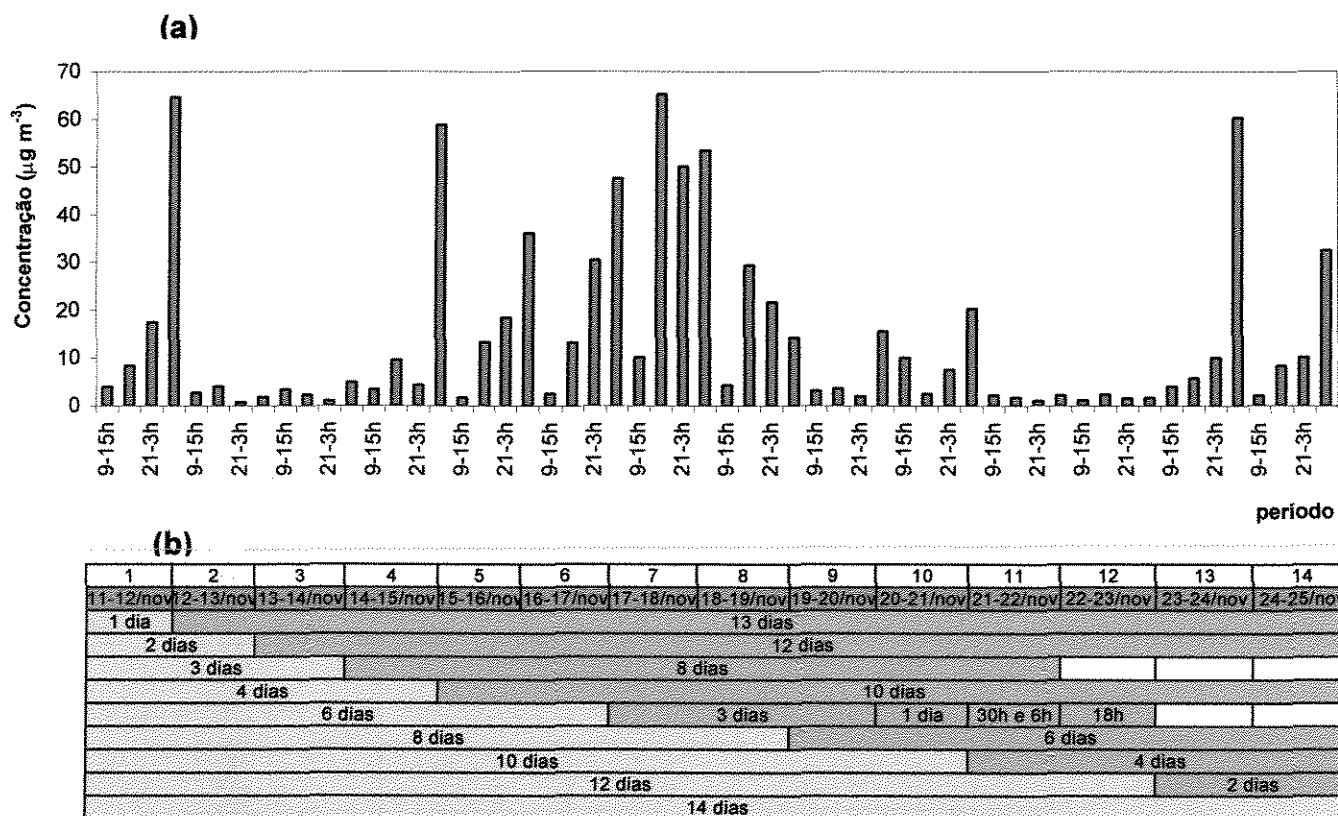


Figura 21: (a) Variação temporal da concentração de benzeno e (b) distribuição dos amostradores passivos ao longo dos 14 dias de coleta, realizada no local A2, durante a campanha 4.

De um modo geral, a concentração de benzeno foi mais elevada no período de 3 – 9 h. Somente no domingo, dia 17, que a concentração máxima de benzeno foi medida para o período de 15 – 21 h. Este também foi o dia em que as concentrações permaneceram mais elevadas. As menores concentrações de benzeno foram encontradas para os períodos de 9 – 15 h. Esta variação na concentração noite/dia pode ocorrer por vários fatores, os quais compreendem aqueles mencionados para a campanha 1 (pg. 69).

Não conseguiu-se relacionar a precipitação pluviométrica com a concentração de benzeno, pois há períodos com baixas concentrações (dias 13 e 14) e com altas concentrações (dias 17 e 18) em que ocorreram precipitação pluviométrica.

Para os períodos sem precipitação pluviométrica, a concentração de benzeno permaneceu baixa a maior parte do tempo. Somente nos dias 12 e 24, ocorreu um pico elevadíssimo para o período de 3 – 9 h.

As massas de benzeno, coletadas pela amostragem passiva, estão apresentadas na tabela 13. A variação entre a maioria das duplicatas não foi significativa. A maior diferença foi para a coleta de 18 h, em que a variação entre as duplicatas foi de 50 % (massas coletadas pelos amostradores foram de 10,16 e 5,31 ng).

Os amostradores passivos, para os tempos de amostragem de 6, 18 e 30 h, foram os que estiveram expostos às menores concentrações, as quais foram 1,12, 1,84 e 1,63 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Enquanto que os amostradores para os demais tempos de amostragem foram expostos a uma concentração média que variou entre 8,5 e 23,59 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Tabela 13: Resultados da massa de benzeno coletada pela amostragem passiva de 11 a 25 de novembro de 2002 (campanha 4), para diferentes tempos de amostragem, datas e concentrações.

<i>período de amostragem</i>	<i>temperatura (K)</i>	<i>chuva (mm)</i>	<i>tempo de amostragem (dias)</i>	<i>concentração média por período ^(*) ($\mu\text{g m}^{-3}$)</i>	<i>massa coletada (ng)</i>
22/11 a 22/11	299,2	0	0,25	1,12	11,88
					15,63
22/11 a 23/11	299,5	0	0,75	1,84	10,16
					5,31
11/11 a 12/11	295,9	7,7	1	23,59	25,82
					23,3
20/11 a 21/11	299,9	0	1	10,05	18,56
					15,73
21/11 a 22/11	300,1	0	1,25	1,63	10,76
					11,63
11/11 a 13/11	295,2	19,4	2	12,96	35,06
					25,07
23/11 a 25/11	298,1	5,6	2	16,62	25,32
					35,19
11/11 a 14/11	295,4	33,4	3	9,59	18,1
					18,03
17/11 a 20/11	298,2	53,8	3	22,72	40,58
					43,03
11/11 a 15/11	295,7	40,5	4	11,94	37,14
					36,76
21/11 a 25/11	298,9	5,6	4	9,17	29,6
					31,49
11/11 a 17/11	296,3	64,1	6	14,78	56,15
					54,32
19/11 a 25/11	298,6	30,5	6	8,80	42,72
					36,52
11/11 a 19/11	296,6	98,6	8	18,85	88,9
					82,52
14/11 a 22/11	298,1	79,2	8	17,48	68,95
					68,63
11/11 a 21/11	297,2	98,6	10	16,69	77,82
					76,98
15/11 a 25/11	298,3	70,8	10	15,58	61,59
					67,29
11/11 a 23/11	297,6	98,6	12	14,19	57,15
					53,64
13/11 a 25/11	297,8	96,5	12	14,80	69,89
					76,65
12/11 a 25/11	297,7	97,3	13	13,84	80,37
					65,49
11/11 a 25/11	297,5	104,2	14	14,54	72,81
					67,94

(*) Concentração média determinada pela amostragem ativa para cada período de amostragem apresentados na tabela.

Algumas observações podem ser feitas, de acordo com os dados obtidos da amostragem passiva apresentados na tabela 13, em relação à repetição dos tempos de amostragem em datas diferentes.

Para o tempo de amostragem de 3 dias, as concentrações médias de benzeno foram $9,59 \mu\text{g m}^{-3}$ e $22,72 \mu\text{g m}^{-3}$, e as massas médias coletadas pelos amostradores passivos foram 18,02 e 41,81 ng, para os períodos de 11 a 14/11 e 17 a 20/11, respectivamente. Portanto, quando a concentração aumentou, a massa coletada pelo amostrador passivo aumentou para o mesmo tempo de amostragem. Esta mesma observação pode ser feita para os tempos de amostragem de 1, 4 e 6 dias, conforme tabela 13.

As concentrações médias de benzeno, para o tempo de amostragem de 2 dias, foram $12,96 \mu\text{g m}^{-3}$ e $16,62 \mu\text{g m}^{-3}$, e as massas médias coletadas pelos amostradores passivos foram 30,07 e 30,27 ng, para os períodos de 11 a 13/11 e 23 a 25/11, respectivamente. Na figura 22 nota-se que a concentração no início do processo de amostragem, o qual tem maior taxa de amostragem, foi a mesma para os dois períodos de coleta. Provavelmente, por este motivo, as massas médias coletadas estiveram muito próximas.

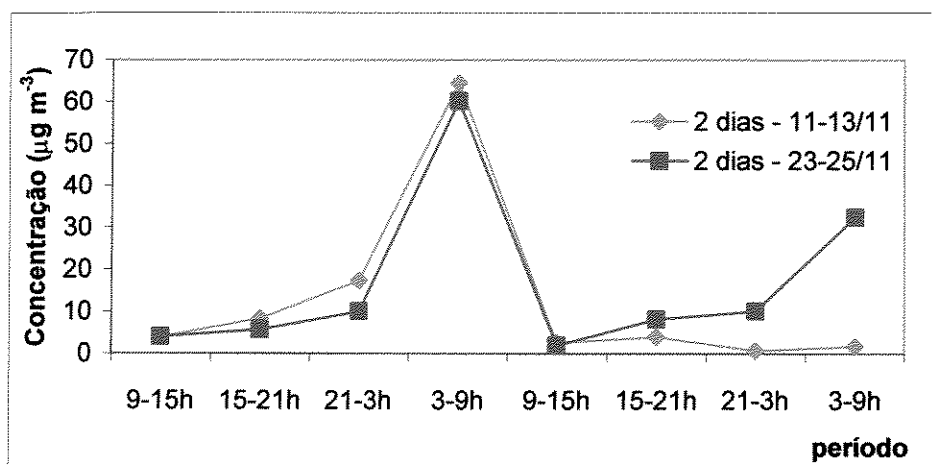


Figura 22: Variação temporal da concentração de benzeno para 2 dias amostragem.

Para o tempo de amostragem de 8 dias, as duas coletas realizadas em datas diferentes tiveram suas concentrações médias de benzeno muito próximas. No entanto, as massas coletadas foram diferentes. Observando a variação da

concentração para estes períodos (figura 23), nota-se que: o período de 11 a 19/11, o qual teve maior massa média coletada (85,71 ng), nos primeiros 4 dias a concentração foi maior do que para o outro período (14 a 22/11), o qual teve uma massa média coletada de 68,79 ng. Devido a esta maior concentração no início do processo de amostragem, é esperada que a massa coletada seja maior, pois a taxa de amostragem é maior no início da amostragem e diminui com a evolução da amostragem.

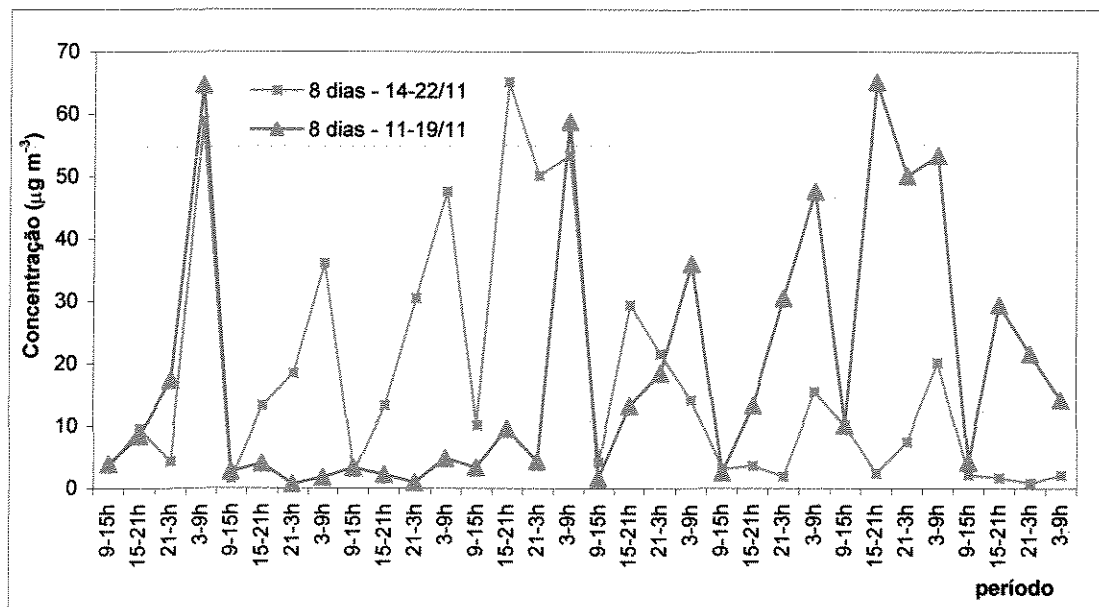


Figura 23: Variação temporal da concentração de benzeno para 8 dias de amostragem.

Para a coleta de 10 dias, foi observado o inverso do ocorrido para as coletas de 8 dias. Os dois períodos tiveram concentrações médias muito próximas. O período de 15 a 25/11 teve maior concentração no início do processo de amostragem do que o período de 11 a 21/11. No entanto, este coletou uma massa média de 77,40 ng contra 64,44 ng para o outro período. Provavelmente, ocorreu difusão reversa, pois próximo ao final do processo a concentração de benzeno ficou muito baixa para o período de 15 a 25/11 (figura 24), enquanto que, para o outro período, a concentração esteve muito mais elevada.

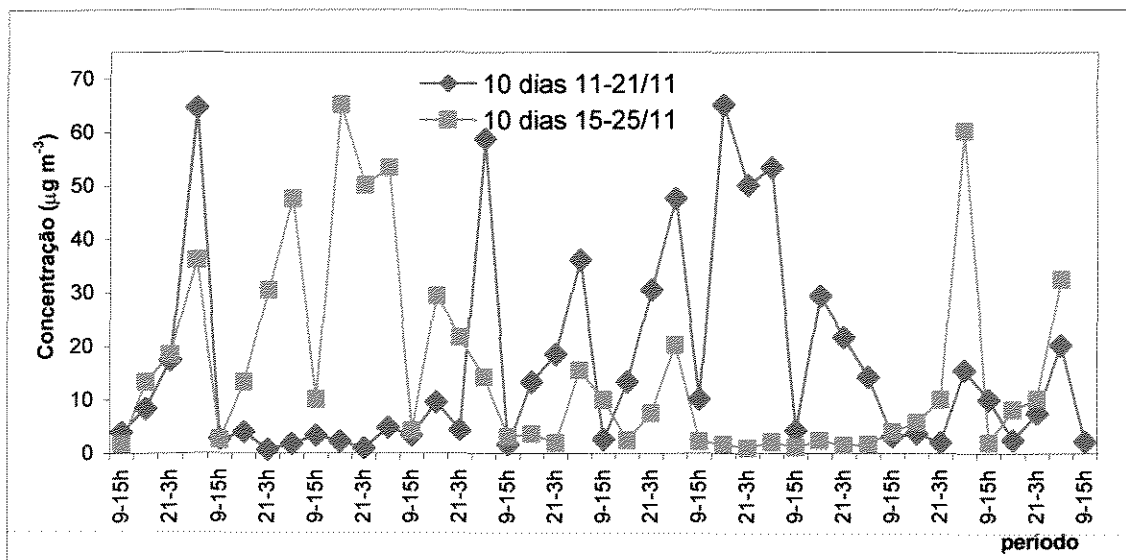


Figura 24: Variação temporal da concentração de benzeno para 10 dias de amostragem.

O período de 13 a 25/11 teve maior massa média coletada (73,27 ng) pelo amostrador passivo comparado com o período de 11 a 23/11 (55,40 ng), para o tempo de amostragem de 12 dias. Os dois períodos tiveram concentrações médias muito próximas. Na figura 25 nota-se que o período com maior massa coletada teve, também, concentrações mais elevadas no início do processo de amostragem. Portanto, é esperado que a massa coletada seja maior. Provavelmente, ambos os períodos tiveram difusão reversa, pois o período de 13 a 25/11 teve concentrações muito baixas próximo ao final do processo de amostragem e o período de 11 a 23/11 teve concentrações muito baixas no final do processo de amostragem.

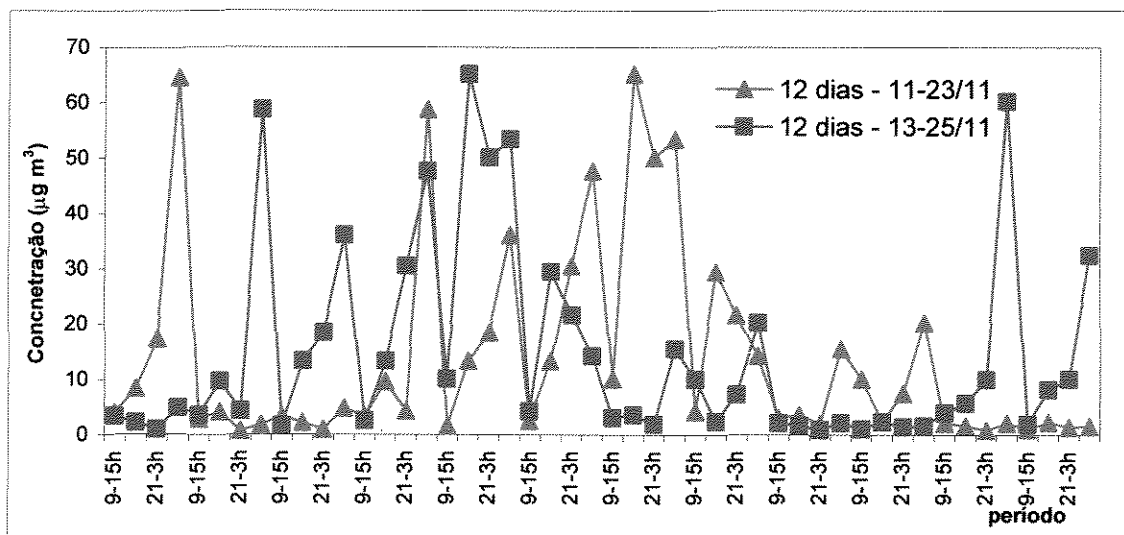


Figura 25: Variação temporal da concentração de benzeno para 12 dias de amostragem.

A tabela 14 apresenta os valores médios das massas coletadas pelos amostradores passivos para os diferentes tempos de amostragem, durante a campanha 4, para amostragem direta e amostragem complemento. Para o tempo de amostragem de 14 dias, a massa média pode ser utilizada tanto para a amostragem direta quanto para a amostragem complemento.

Tabela 14: Resultados obtidos pela amostragem passiva realizada no local A2 durante a campanha 4.

tempo de amostragem (dias)	massa média (ng)	
	<i>amostragem direta</i>	<i>amostragem complemento</i>
1	24,56	-----
2	30,07	30,26
3	18,07	-----
4	36,95	30,55
6	55,24	39,62
8	85,71	-----
10	77,40	64,44
12	55,40	73,27
13	-----	72,93
14	70,38	70,38

A curva de massa adsorvida pelos amostradores passivos versus o tempo de amostragem deveria apresentar característica crescente conforme o tempo de amostragem aumenta, considerando concentração ambiente do analito constante. No entanto, observando a figura 26 que apresenta os resultados da campanha 4, podemos verificar que na amostragem direta os tempos de amostragem de 3, 10 e 12 dias apresentaram redução da massa coletada. Provavelmente, nestes casos, ocorreu a difusão reversa, ou seja, o analito já adsorvido foi desorvido para o ar ambiente, devido à inversão do gradiente de concentração que ocorre por causa da redução drástica da concentração do analito no ar ambiente. Esta hipótese pode ser confirmada na figura 27, a qual mostra claramente que ocorreu uma grande redução da concentração para estes tempos de amostragem no final do período de exposição, principalmente nos dois últimos dias.

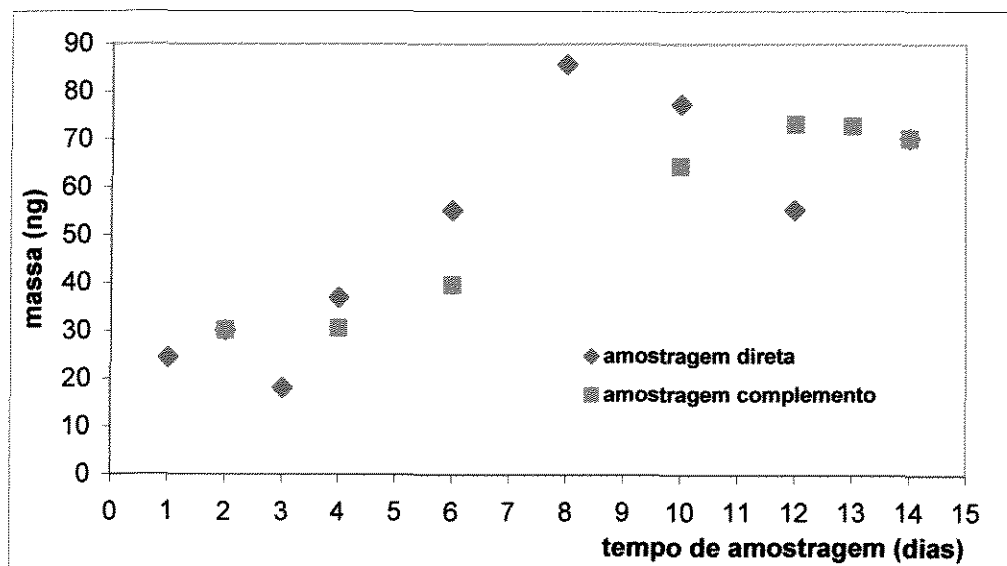


Figura 26: Variação da massa média de benzeno coletada pelos amostradores passivos, na campanha 4, em função do tempo de amostragem.

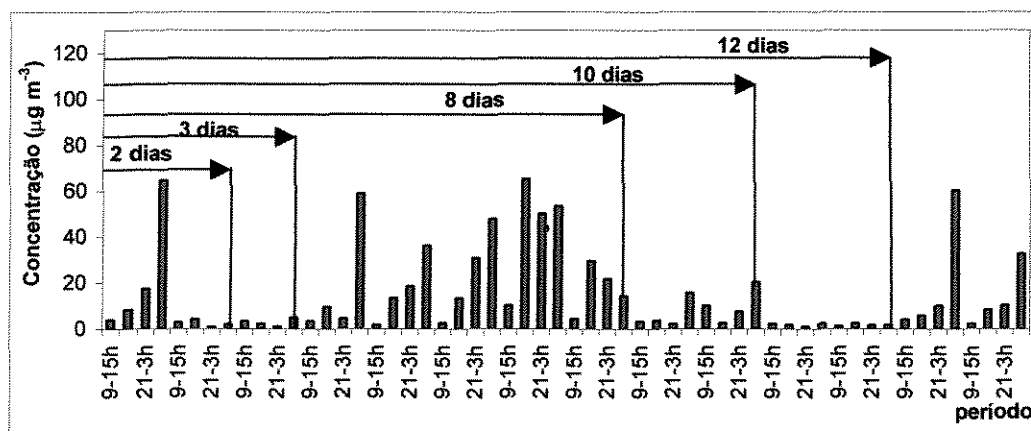


Figura 27: Comparação entre a variação temporal da concentração de benzeno para 2, 3, 8, 10 e 12 dias de amostragem, no local A2, durante a campanha 4 (amostragem direta).

Ao compararmos os tempos de amostragem de 1 e 2 dias, houve redução significativa da concentração, mas não houve redução da massa adsorvida pelo amostrador, pelo contrário, a massa adsorvida aumentou. Provavelmente, isto ocorreu pelo fato do processo de amostragem ser muito curto, o qual ocasionou uma pequena quantidade de massa coletada, e esta não permitiu que ocorresse a difusão reversa.

Para as amostragens em que a massa adsorvida aumentou com o progresso do tempo de amostragem, nota-se que isto ocorreu quando a concentração ambiente de benzeno aumentou, como pode ser observado na figura 28, comparando-se os tempos de amostragem de 4 para 6 dias, de 6 para 8 dias e de 12 para 14 dias, para a amostragem direta.

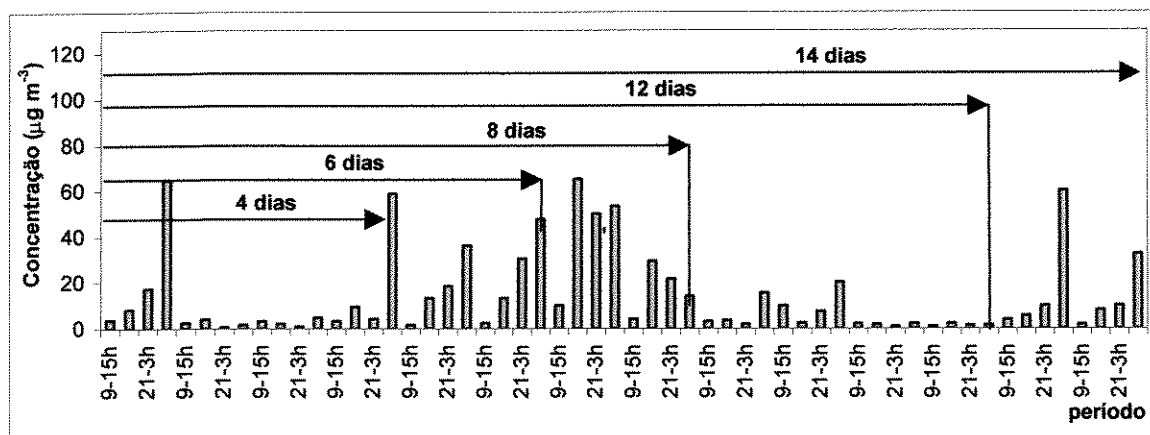


Figura 28: Comparação entre a variação temporal da concentração de benzeno para 6, 8, 12 e 14 dias de amostragem, no local A2, durante a campanha 4 (amostragem direta).

Para a amostragem complemento, não ocorreu redução significativa das massas coletadas pelos amostradores passivos. No entanto, observando a tabela 14 ou a figura 26, nota-se que para os tempos de amostragem de 4, 13 e 14 dias (este pode ser utilizado para amostragem direta ou para a amostragem complemento) a massa manteve-se praticamente constante, e para os tempos de amostragem de 6, 10 e 12 dias houve aumento da massa coletada pelos amostradores passivos. Diferente da amostragem direta, na qual os tubos foram colocados juntos, para tempos de amostragem distintos, a diferença está no final da amostragem, enquanto que, para amostragem complemento, a diferença está no início do processo de amostragem. A figura 29 compara a variação temporal para os tempos de amostragem em que a massa coletada não aumentou e a figura 30 compara a variação temporal para os tempos de amostragem em que a massa coletada aumentou. Para estes casos, a análise torna-se mais complexa, pois no início do processo de amostragem as variações são muito mais significativas do que no final do processo, dificultando a interpretação dos resultados.

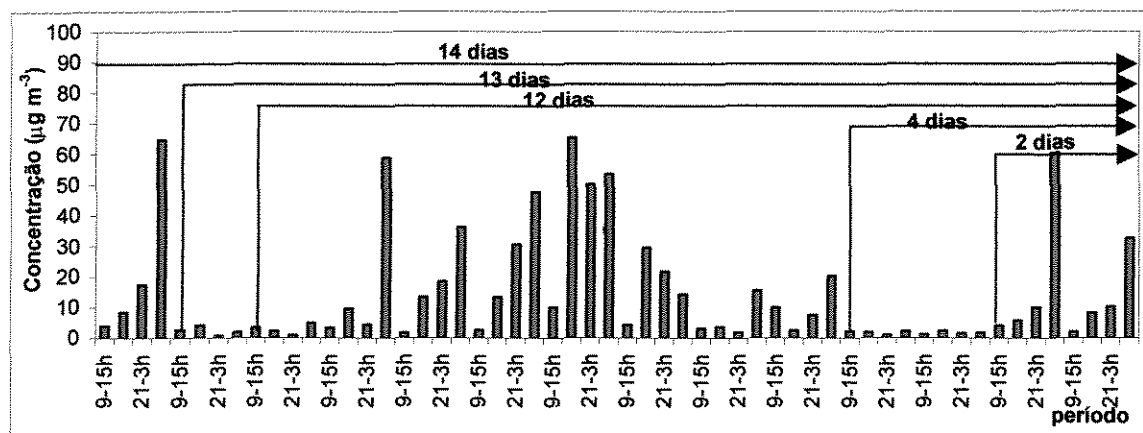


Figura 29: Comparação entre a variação temporal da concentração de benzeno para 2, 4, 12, 13 e 14 dias de amostragem, no local A2, durante a campanha 4 (amostragem complemento).

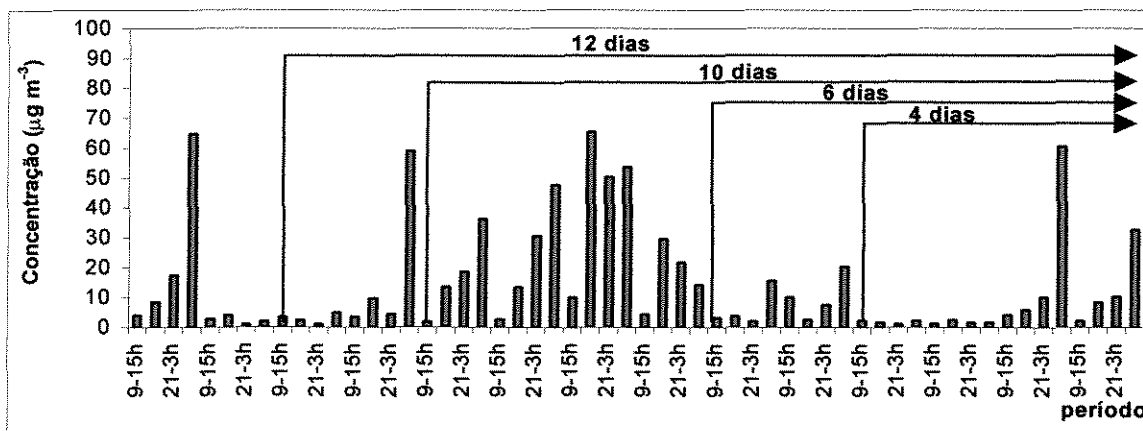


Figura 30: Comparação entre a variação temporal da concentração de benzeno para 4, 6, 10 e 12 dias de amostragem, no local A2 durante a campanha 4 (amostragem complemento).

Observando novamente a planilha da figura 21(b), pode-se verificar, por exemplo, que a amostragem de 1 dia (11 a 12/out) complementa a de 13 dias (12 a 25/out), totalizando 14 dias de amostragem e que a amostragem de 2 dias (11 a 13/out) complementa a de 12 dias (13 a 25/out), totalizando 14 dias de amostragem. A tabela 15 mostra estas observações. A soma das massas dos períodos que se complementam para totalizar os 14 dias de amostragem não permaneceu constante. Desvios de 0,59 a 20,57 % foram obtidos, em relação ao valor médio da soma das massas médias. Estes desvios não são significativos para amostradores passivos. Isto provavelmente ocorreu, por diversos fatores,

entre os quais se destacam: a ocorrência de difusão reversa em alguns casos, a exposição a diferentes perfis de concentração, principalmente na fase inicial quando as taxas de amostragem são elevadas e diferentes concentrações médias.

Tabela 15: Soma dos dados obtidos pela amostragem direta e pela amostragem complemento através dos amostradores passivos, no local A2.

amostragem direta	amostragem complemento	tempo total (dias)	soma das massas médias coletadas (ng)	desvio em relação à média (103,95 ng)
1 dia (11 a 12/out)	13 dias (12 a 25/out)	1+13=14	97,49	-6,2%
2 dias (11 a 13/out)	12 dias (13 a 25/out)	2+12=14	103,34	-0,6%
8 dias (11 a 19/out)	6 dias (19 a 25/out)	8+6=14	125,33	20,6%
10 dias (11 a 21/out)	4 dias (21 a 25/out)	10+4=14	107,95	3,89%
12 dias (11 a 23/out)	2 dias (23 a 25/out)	12+2=14	85,65	-17,6%

IV.3 – Outros analitos coletados pela amostragem passiva nos testes de campo

Na campanha realizada no local B, os amostradores passivos coletaram outros analitos além do benzeno, os quais foram: tolueno, 1,3,5-trimetilbenzeno e n-decano. A tabela 16 apresenta os resultados da amostragem passiva para estes analitos.

Nas demais campanhas, devido às características das fontes, somente o benzeno foi coletado em quantidade detectável.

Tabela 16: Resultados da amostragem passiva realizada no local B durante a segunda campanha, com exceção do benzeno.

composto	massa (ng)					
	<i>amostrador com cabeça de difusão</i>			<i>amostrador aberto</i>		
	amostrador 1	amostrador 2	Média ^(*)	amostrador 1	amostrador 2	Média ^(*)
tolueno	57,92	60,70	59,31	84,18	88,70	86,44
1,3,5-TMB	18,01	14,19	16,10	29,47	29,08	29,28
n-decano	32,47	35,39	33,93	55,0	54,71	54,86

(*) valores correspondem a média das duplicatas (amostrador 1 e amostrador 2) para cada composto.

Da mesma forma que o benzeno, os demais analitos tiveram as massas coletadas mais elevadas nos tubos abertos do que aquelas coletadas nos tubos com cabeça de difusão. Nestes casos, as diferenças entre as massas coletadas com e sem cabeça de difusão foram maiores do que para o benzeno.

As variações, entre as duplicatas, foram pequenas em relação à média das massas coletadas, desvios de 0,25 a 11,86 % foram encontrados.

As concentrações obtidas pela amostragem ativa foram de 30,81, 3,87 e 15,45 $\mu\text{g m}^{-3}$ para o tolueno, 1,3,5-TMB e n-decano, respectivamente.

IV.4 – Testes de laboratório

O aparato experimental, desenvolvido para realizar os testes de laboratório, funcionou satisfatoriamente.

Antes de iniciar todos os testes realizados com os amostradores passivos, a estabilização da concentração, dentro da câmara de diluição e amostragem, foi testada com a utilização dos amostradores ativos até que a concentração permanecesse constante por duas medidas. Verificou-se que a concentração aumentava até atingir a concentração desejada numa faixa que variava de poucos

$\mu\text{g m}^{-3}$, a qual era mantida após 2 h do início da geração da atmosfera. As tabelas 17 e 18 apresentam os resultados destes testes.

Tabela 17: Resultados de concentração do benzeno obtidos pelos amostradores ativos para o teste de estabilização, a partir do início da geração da atmosfera sintética de benzeno.

medida	1ª (*)	2ª (*)	3ª (*)	4ª (*)
concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)	210,04	228,79	221,33	223,86

(*) A 1ª, 2ª, 3ª e 4ª medidas foram realizadas após 60, 120, 180 e 240 min, respectivamente, em relação ao início da geração da atmosfera de benzeno.

Tabela 18: Resultados de concentração de benzeno obtidos pelos amostradores ativos para o teste de estabilização, a partir de 120 min do início da geração da atmosfera sintética de benzeno.

medida	1ª (*)	2ª (*)	3ª (*)
concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)	225,91	221,17	219,28

(*) A 1ª, 2ª, 3ª medidas foram realizadas após 120, 220 e 320 min, respectivamente, em relação ao início da geração da atmosfera de benzeno.

Em alguns experimentos, mesmo após as duas horas de estabilização, a concentração não era mantida constante, pois os rotâmetros não conseguiram manter as vazões constantes durante o período de exposição, havendo a necessidade de ajustes das vazões, seja pela redução ou aumento das mesmas.

A tabela 19 apresenta um dos testes que teve o problema descrito acima. A primeira amostra foi coletada após 60 min de estabilização e as demais foram coletadas em intervalos de 60 min.

Tabela 19: Resultados da coleta de 5 amostras da atmosfera sintética de benzeno em amostradores ativos.

medida	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª
concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)	191,91	224,78	222,47	255,74	356,72

De acordo com os resultados destes testes, os amostradores passivos foram conectados para iniciar a coleta após 2 h do início da geração da atmosfera sintética de benzeno dentro da câmara. E, durante a amostragem passiva, a concentração foi verificada com os amostradores ativos em intervalos que variaram entre 60 e 90 min, devido à variação da concentração mesmo após as 2 h de estabilização de alguns testes.

Os amostradores passivos foram expostos num intervalo que variou de 1 a 9 h e a concentração média real dentro da câmara variou de 208 a 252 $\mu\text{g m}^{-3}$. A tabela 20 e a figura 31 apresentam os resultados de massa de benzeno coletada pelos amostradores passivos para o intervalo de 1 a 9 h. Nota-se que a massa coletada aumentou, linearmente, com o aumento do tempo de amostragem. Para os testes de laboratório, não houve difusão reversa, pois a concentração foi controlada, não ocorrendo diminuição para valores próximos de zero. No entanto, a concentração teve que ser muito mais elevada do que a concentração encontrada em ar ambiente, para se conseguir quantificar as massas coletadas pelos amostradores passivos para tempos de amostragem de algumas horas. Estes não puderam ser muito longos devido à necessidade do acompanhamento com a amostragem ativa e de se regular as vazões dos rotâmetros.

Tabela 20: Resultados de concentração média (amostragem ativa) e massa de benzeno coletada (amostragem passiva) para os testes realizados em laboratório.

tempo de amostragem (h)	concentração ^(*) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	massa ^(**) (ng)
1	208,77	20,78
	252,33	20,84
	208,35	20,02
	218,45	16,12
	206,69	16,63
3	212,12	44,19
	231,84	34,78
5	219,07	54,47
7	226,55	78,78
	218,23	63,54
	230,24	68,42
9	227,18	90,77

(*) Concentrações obtidas pela amostragem ativa.

(**) Massas coletadas pela amostragem passiva, para velocidade do indutor de fluxo de 0,5 m s^{-1} .

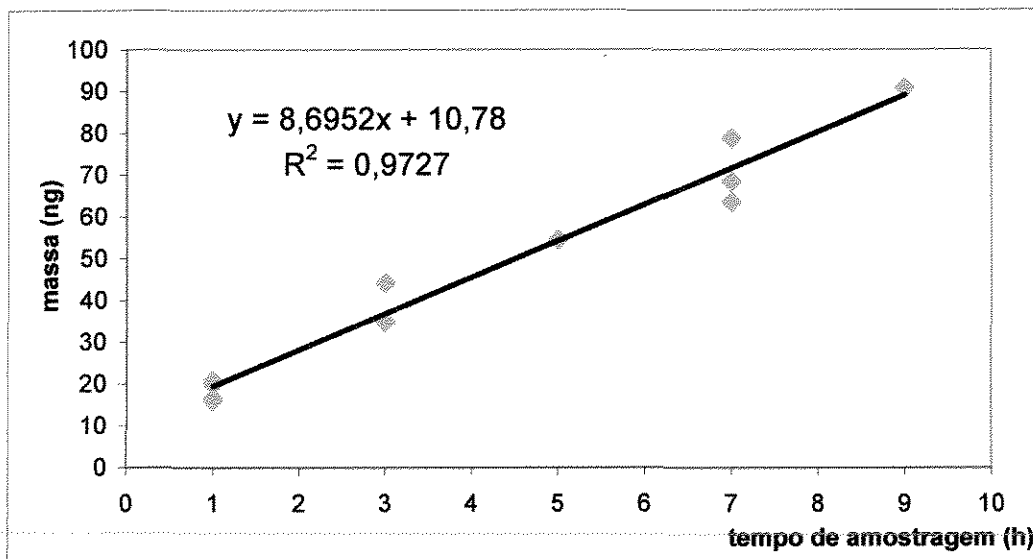


Figura 31: Variação da massa de benzeno coletada pelos amostradores passivos, no sistema montado no laboratório, em função do tempo de amostragem.

Foram realizados alguns testes variando-se a velocidade da amostra que passava pelo indutor de fluxo. As velocidades testadas foram de 0,4, 0,6 e 2,0 m s^{-1} para comparar com os testes a 0,5 m s^{-1} . A tabela 21 apresenta os resultados destes testes.

Tabela 21: Resultados das massas de benzeno coletadas, pelos amostradores passivos, a diferentes velocidades da amostra passando pelo indutor de fluxo.

	Velocidade (m s^{-1})						
	0,4	0,5		0,6		2,0 ^(c)	
<i>tempo (min)</i>	180	60	180	60	180	60	
<i>C^(a) ($\mu\text{g m}^{-3}$)</i>	224,74	218,92 ^(b)	221,98	245,18	222,58	220,87	236,50
<i>massa (ng)</i>	34,53	18,88 ^(b)	34,78	21,09	38,98	27,10	27,37
<i>desvio relativo (%)</i>	-0,72 ^(d)	----	----	-11,71 ^(e)	-12,08 ^(d)	-43,54 ^(e)	-44,97 ^(e)

(a) concentração determinada pela amostragem ativa.

(b) média de 5 medidas.

(c) para esta velocidade foram realizados dois testes distintos para o mesmo tempo de amostragem (60 min).

(d) desvio em relação à massa para a velocidade de 0,5 m s^{-1} e tempo de amostragem de 180 min.

(e) desvio em relação à massa para a velocidade de 0,5 m s^{-1} e tempo de amostragem de 60 min.

A velocidade de 2 m s^{-1} foi a que apresentou os maiores desvios (veja tabela 21) em relação as massas coletadas para a velocidade de $0,5 \text{ m s}^{-1}$. Provavelmente, deve ter ocorrido turbulência dentro do indutor de fluxo devido à velocidade ser alta, e, por isso, as massas coletadas foram mais elevadas. Para a faixa de $0,4$ a $0,6 \text{ m s}^{-1}$ a velocidade exerceu pouca influência (desvios relativos pequenos) sobre as massas coletadas por estar no regime laminar e com fluxo perpendicular a difusão.

IV.5 – Estimativas da taxa de amostragem pela equação simplificada da amostragem passiva

IV.5.1 – Testes de campo

As tabelas 22 e 23 apresentam os resultados de taxa de amostragem para o benzeno, de acordo com a equação 3 (ou equação simplificada da amostragem passiva) apresentada por TOLNAI (2000). Para os cálculos, foram utilizados apenas os resultados dos amostradores com cabeça de difusão.

$$C_0 = \frac{m}{t.U} \quad (3)$$

Tabela 22: Taxas de amostragem para o benzeno, de acordo com a equação 3, para as campanhas 1, 2 e 3.

campanha	período de amostragem	local	tempo amostragem (dias)	concentração média ^(a)		massa ^(b) (ng)	taxa de amostragem (ng ppm ⁻¹ min ⁻¹)
				($\mu\text{g m}^{-3}$)	(ppb)		
1	15/5 a 22/5	A1	7	17,38	5,44	50,66	0,92
2	20/8 a 24/8	B	4	10,37	3,25	32,27	1,72
						39,41	2,11
3	16/9 a 22/9	A2	7	21,41	6,70	75,9	1,12
						72,69	1,07

(a) Concentração média obtida pelos amostradores ativos.

(b) Massa de benzeno coletada pelos amostradores passivos.

Tabela 23: Taxa de amostragem para o benzeno, de acordo com a equação 3, para a campanha 4.

período de amostragem	tempo de amostragem (dias)	concentração média ⁽¹⁾		massa coletada ⁽²⁾ (ng)	taxa de amostragem (ng ppm ⁻¹ min ⁻¹)
		($\mu\text{g m}^{-3}$)	(ppb)		
22/11 a 22/11	0,25	1,12	0,352	11,88	93,75
				15,63	123,34
22/11 a 23/11	0,75	1,84	0,579	10,16	16,25
				5,31	8,49
11/11 a 12/11	1	23,59	7,333	25,82	2,45
				23,3	2,21
20/11 a 21/11	1	10,05	3,166	18,56	4,07
				15,73	3,45
21/11 a 22/11	1,25	1,63	0,514	10,76	11,63
				11,63	12,57
11/11 a 13/11	2	12,96	4,018	35,06	3,03
				25,07	2,17
23/11 a 25/11	2	16,62	5,204	25,32	1,69
				35,19	2,35
11/11 a 14/11	3	9,59	2,975	18,1	1,41
				18,03	1,40
17/11 a 20/11	3	22,72	7,116	40,58	1,32
				43,03	1,40
11/11 a 15/11	4	11,94	3,709	37,14	1,74
				36,76	1,72
21/11 a 25/11	4	9,17	2,879	29,6	1,78
				31,49	1,90
11/11 a 17/11	6	14,78	4,599	56,15	1,41
				54,32	1,37
19/11 a 25/11	6	8,8	2,760	42,72	1,79
				36,52	1,53
11/11 a 19/11	8	18,85	5,873	88,9	1,31
				82,52	1,22
14/11 a 22/11	8	17,48	5,474	68,95	1,09
				68,63	1,09
11/11 a 21/11	10	16,69	5,211	77,82	1,04
				76,98	1,03
15/11 a 25/11	10	15,58	4,882	61,59	0,88
				67,29	0,96
11/11 a 23/11	12	14,19	4,435	57,15	0,75
				53,64	0,70
13/11 a 25/11	12	14,8	4,629	69,89	0,87
				76,65	0,96
12/11 a 25/11	13	13,84	4,327	80,37	0,99
				65,49	0,81
11/11 a 25/11	14	14,54	4,544	72,81	0,79
				67,94	0,74

(1) Concentrações obtidas pelos amostradores ativos.

(2) Massas de benzeno coletadas pelos amostradores passivos.

As campanhas 1 e 3 foram realizadas nos locais A1 e A2, respectivamente. Estes locais são muito próximos e, apesar das campanhas terem sido realizadas em épocas diferentes, eles tiveram suas concentrações médias muito parecidas. No entanto, observa-se nas figuras 18 e 20 que os perfis de concentração são diferentes. As taxas de amostragem foram, também, muito parecidas para o mesmo tempo de amostragem (7 dias).

A taxa de amostragem obtida para 7 dias de amostragem é metade do valor da taxa de amostragem teórica para o benzeno para tubos PE. Esta observação está de acordo com o que foi predito pelo modelo de TOLNAI et al (2001).

Na campanha 4, o tempo de amostragem total foi de 14 dias. Observando a tabela 23, nota-se que ocorreu redução da taxa de amostragem, conforme o tempo de amostragem aumenta. Esta hipótese está de acordo com a literatura.

Ao compararmos as campanhas 2 (tabela 22) e 4 (tabela 23), que foram realizadas em locais e épocas distintas, para o tempo de amostragem de 4 dias observou-se que as taxas de amostragem médias obtidas estiveram muito próximas. Seus valores foram de 1,92, 1,73 e 1,84 ng ppm⁻¹ min⁻¹ para os locais B (20 a 24/8) , A2 (11 a 15/11) e A2 (21 a 25/11), respectivamente. As concentrações ambientes médias de benzeno estiveram muito próximas para estas três amostragens. No entanto, os perfis de concentração foram diferentes.

A figura 32 apresenta a variação da taxa de amostragem em função do tempo de amostragem para todos os dados coletados pelos amostradores na campanha 4 (tabela 23), pois somente nesta campanha o tempo de amostragem foi variado desde poucas horas até 14 dias. No início do processo de amostragem passiva, a taxa de amostragem foi muita elevada, chegando ao valor médio de 108,55 ng ppm⁻¹ min⁻¹ para um tempo de amostragem de 6 h. A figura 33 não apresenta os dados de 6 h para melhor visualização dos resultados.

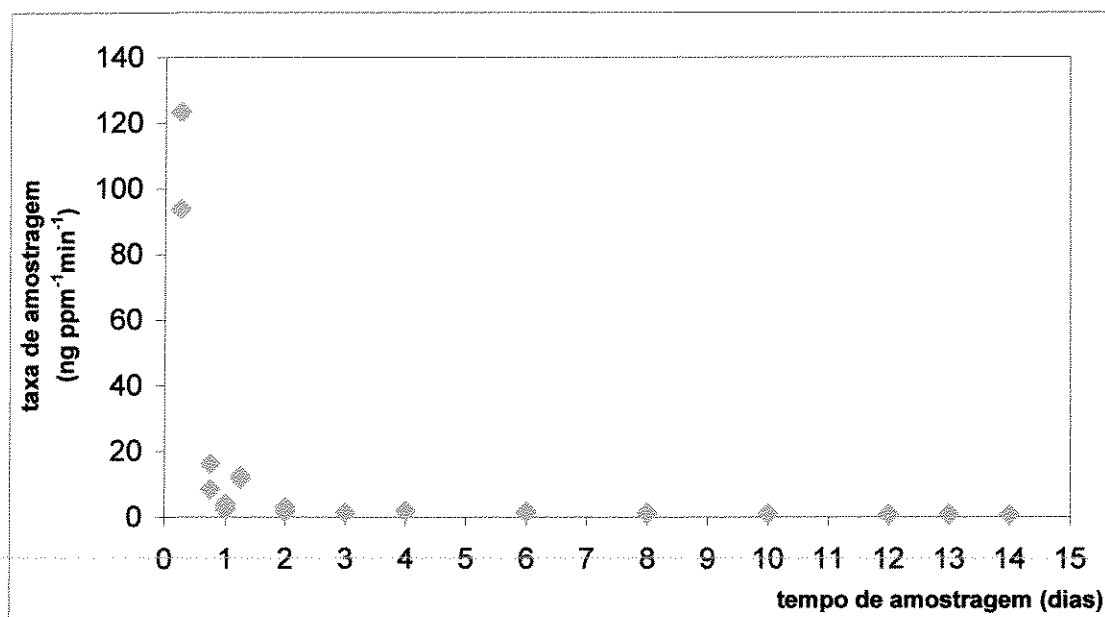


Figura 32: Variação da taxa de amostragem do benzeno em função do tempo de amostragem, para todos os dados coletados pelos amostradores passivos no local A2, durante a campanha 4.

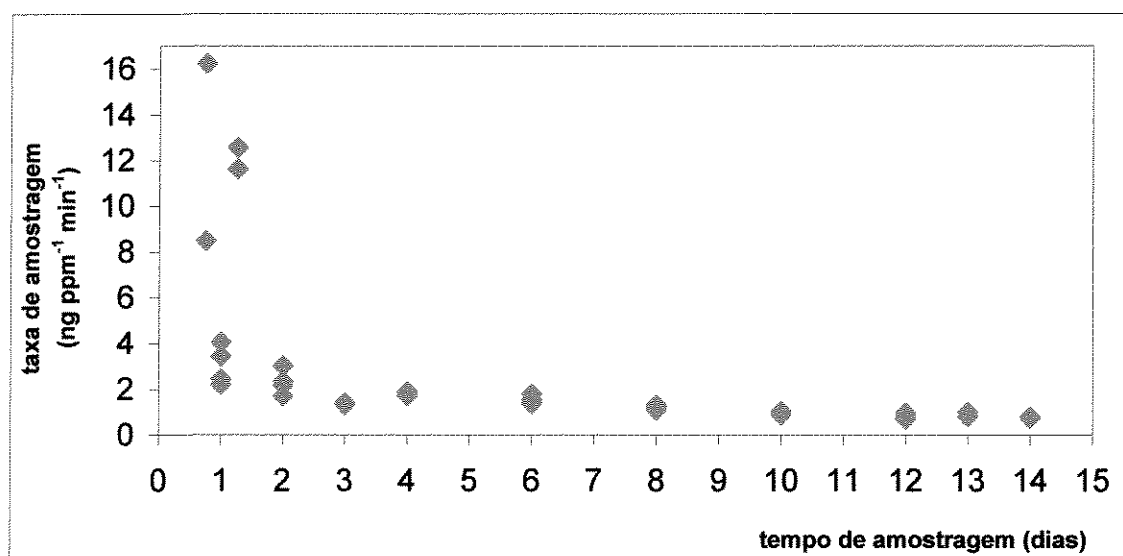


Figura 33: Variação da taxa de amostragem do benzeno em função do tempo de amostragem, para os dados coletados pelos amostradores passivos no local A2, com exceção dos dados de 6 h, durante a campanha 4.

O tempo de amostragem de 30 h (1,25 dias) teve uma taxa de amostragem muito mais elevada do que para o tempo de 1 dia. No entanto, a concentração média para o tempo de 30 h foi quase 10 vezes menor do que a

concentração para o tempo de 1 dia. De acordo com a equação simplificada da amostragem passiva (equação 3), quanto maior a concentração ambiente do analito de interesse, menor será a taxa de amostragem. Apesar da taxa de amostragem ser maior, a quantidade coletada foi maior para o período de 1 dia.

A figura 34 apresenta os dados de taxa de amostragem em função do tempo de amostragem para a amostragem direta e a amostragem complemento. Os dados para os tempos de 0,25, 0,75 e 1,25 dias não foram colocados nesta figura, pois não fazem parte da amostragem complemento devido às datas de coleta.

Conforme a exposição progrediu, o decréscimo da taxa de amostragem tornou-se menos pronunciado. A literatura também apresenta o mesmo perfil para a taxa de amostragem, determinada de acordo com a equação simplificada da amostragem passiva, em função do tempo de amostragem. O decréscimo foi muito mais pronunciado para tempos de amostragem curtos, até o 4º dia.

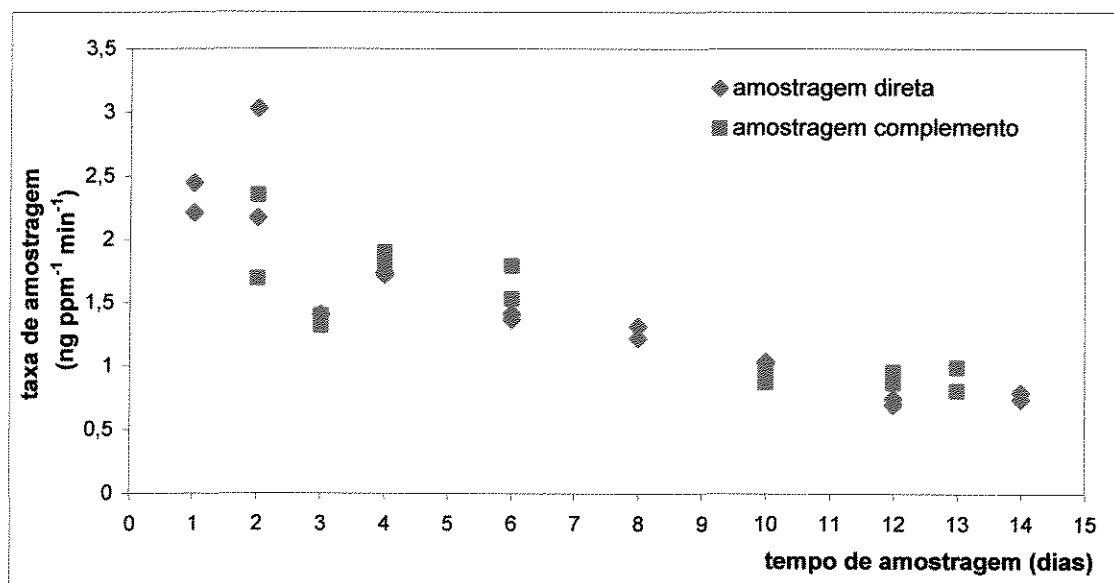


Figura 34: Variação da taxa de amostragem do benzeno para a amostragem direta e amostragem complemento (local A2, campanha 4).

Para os outros compostos coletados no local B (campanha 2), os valores de taxa de amostragem também foram calculados baseados na massa média coletada pelos amostradores passivos com cabeça de difusão. A equação

utilizada para o cálculo da taxa de amostragem foi a mesma utilizada para o benzeno. Os valores obtidos foram de 1,26, 3,54 e 2,21 ng ppm⁻¹ min⁻¹ para o tolueno, 1,3,5-TMB e n-decano, respectivamente.

O valor teórico de taxa de amostragem ($U = D.A/L$) para o tolueno foi determinado considerando o coeficiente de difusão igual a 0,0844 cm² s⁻¹ (CREMASCO, 1998), para temperatura de 298 K e pressão de 1 atm, e as dimensões dos tubos PE ($L = 1,5$ cm e $A = 0,2$ cm²). Também utilizou-se a equação simplificada da amostragem passiva (equação 3).

$$C_0 = \frac{m}{t.U} \quad (3)$$

De acordo com a equação acima, o valor obtido foi de 2,16 ng ppm⁻¹ min⁻¹. Na literatura (BROWN, 1999) há valores de taxa de amostragem para o tolueno em ar ambiente, os quais são: 1,18 ng ppm⁻¹ min⁻¹ para tempo de amostragem de 2 semanas e 0,87 ng ppm⁻¹ min⁻¹ para tempo de amostragem de 4 semanas. Portanto, pode-se verificar que o tolueno segue o mesmo perfil do benzeno, ou seja, conforme o tempo de amostragem aumenta a taxa de amostragem diminui, e os valores estão distantes do valor teórico.

Para 1,3,5-TMB e n-decano o valor determinado experimentalmente foi de 3,54 e 2,21 ng ppm⁻¹ min⁻¹, respectivamente, para 4 dias de amostragem. Na literatura foi encontrado um valor de 2,65 ng ppm⁻¹ min⁻¹ para o 1,3,5-TMB e de 2,96 ng ppm⁻¹ min⁻¹ para o n-decano, em ar ambiente para tubos PE e tempo de amostragem de 4 semanas. Os valores encontrados neste trabalho diferem dos valores encontrados na literatura. O SSV destes compostos são 1800 e 2100 L g⁻¹ para 1,3,5-TMB e n-decano, respectivamente. Estes valores altos indicam que o Tenax TA é um adsorvente forte para ambos. Portanto, não deveria haver variações significativas nos valores encontrados.

Estes analitos coletados no local B não interferiram nos resultados do benzeno, pois ao compararmos as taxas de amostragem do benzeno obtidas para 4 dias nos locais B e A2, não foram observadas variações significativas em relação aos desvios relativos, os quais estiveram na faixa de 1,04 a 10,42 % (tabela 24).

Tabela 24: Comparação entre as taxas de amostragem obtidas para os locais B e A2, para o tempo de amostragem de 4 dias.

local	período de amostragem	taxa de amostragem (ng ppm ⁻¹ min ⁻¹)	desvio relativo ⁽¹⁾ (%)
B	20/8 a 24/8	1,72	-10,42
		2,11	9,90
A2	11/11 a 15/11	1,74	-9,38
		1,72	-10,42
	21/11 a 25/11	1,78	-7,29
		1,9	-1,04

(1) Desvio em relação ao valor médio obtido das taxas de amostragem para o local B.

A tabela 25 e a figura 35 apresentam os resultados de dose de exposição, para os dados obtidos em campo, para comparação com os resultados obtidos por ROCHE et al (1999). A dose de exposição foi determinada baseada na concentração real média obtida para cada local de amostragem. A figura 35 não apresenta os resultados de 6, 18 e 30 h para melhor visualização do perfil da curva obtida.

Tabela 25: Resultados obtidos com os dados de campo para doses de exposição.

<i>tempo de amostragem (dias)</i>	<i>massa coletada (ng)</i>	<i>taxa de amostragem^(*) (ng ppm⁻¹ min⁻¹)</i>	<i>C_{real} (ppb)</i>	<i>dose de exposição (ppm.min)</i>
0,25	13,76	108,59	0,352	1,45
0,75	7,74	12,38	0,579	4,35
1	24,56	2,33	7,333	5,80
1	17,15	3,76	3,166	5,80
1,25	11,20	12,11	0,514	7,25
2	30,07	2,60	4,018	11,60
2	30,26	2,02	5,204	11,60
3	18,07	1,41	2,975	17,40
3	41,81	1,36	7,116	17,40
4	36,95	1,73	3,709	23,20
4	30,55	1,84	2,879	23,20
6	55,24	1,39	4,599	34,80
6	39,62	1,66	2,760	34,80
8	85,71	1,27	5,873	46,40
8	68,79	1,09	5,474	46,40
10	77,40	1,03	5,211	58,00
10	64,44	0,92	4,882	58,00
12	55,40	0,72	4,435	69,60
12	73,27	0,92	4,629	69,60
13	72,93	0,90	4,327	75,40
14	70,38	0,77	4,544	81,20
4 ^(a)	35,84	1,91	3,250	18,72
7 ^(b)	50,66	0,92	5,440	54,84
7 ^(c)	74,3	1,10	6,700	67,54

(a) dados referentes à campanha 2, Local B.

(b) dados referentes à campanha 1, local A1.

(c) dados referentes à campanha 3, local A2.

(*) taxas de amostragem experimentais determinadas pela equação 3.

A curva obtida teve a mesma tendência daquela apresentada na figura 3 (capítulo II), ou seja, a curva possui uma tendência exponencial com grande declive entre 0 e 40 ppm.min e, a partir desta dose de exposição, possui uma tendência quase linear. Portanto, a redução da taxa de amostragem tornou-se menos pronunciada. Podemos sugerir, do mesmo modo que Roche e seus colaboradores, que os amostradores passivos podem ser utilizados em ar ambiente para coleta de benzeno desde que a dose de exposição seja maior do que 40 ppm.min.

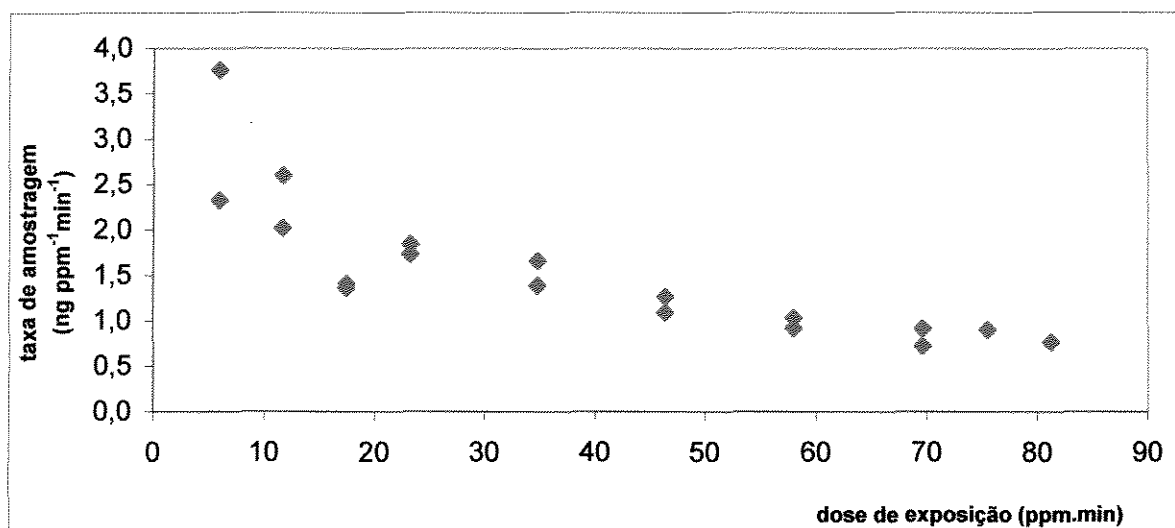


Figura 35: Taxa de amostragem experimental do benzeno determinada pela equação (3), em função da dose de exposição determinada da concentração média real de benzeno na atmosfera, durante a campanha 4.

IV.5.2 – Testes de laboratório

A tabela 26 apresenta os resultados de taxa de amostragem do benzeno para os testes realizados em laboratório. A taxa de amostragem também foi determinada utilizando-se a equação simplificada da amostragem passiva.

A figura 36 apresenta a variação da taxa de amostragem em função do tempo de amostragem. O perfil da curva é o mesmo apresentado para os dados de campo. No início, o decréscimo é mais pronunciado, e este vai diminuindo à medida que o tempo de amostragem aumenta.

Tabela 26: Resultados das taxas de amostragem, de acordo com a equação de 3, para os dados obtidos nos testes de laboratório.

tempo de amostragem (h)	concentração ⁽¹⁾ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	massa ⁽²⁾ (ng)	taxa de amostragem ($\text{ng ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$)
1	208,77	20,78	5,32
	252,33	20,84	4,36
	208,35	20,02	5,08
	218,45	16,12	3,90
	206,69	16,63	4,22
3	212,12	44,19	3,55
	231,84	34,78	2,64
5	219,07	54,47	2,63
7	226,55	78,78	2,63
	218,23	63,54	2,19
	230,24	68,42	2,25
9	227,18	90,77	2,34

(1) Concentrações determinadas pelos amostradores ativos.

(2) Massas de benzeno coletadas pelos amostradores passivos.

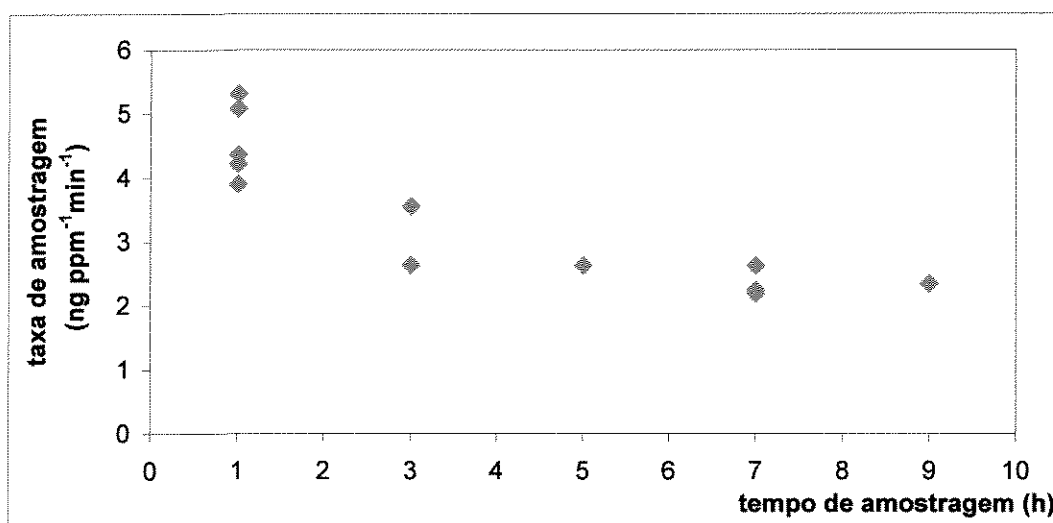


Figura 36: Variação da taxa de amostragem, determinada pela equação (3), em função do tempo de amostragem para os testes realizados no laboratório.

A taxa de amostragem é estabilizada a partir da massa coletada de 70 ng para os testes de campo e de laboratório, apesar do tempo de amostragem e concentração serem diferentes para estes testes.

Pode-se comparar as taxas de amostragem obtidas em laboratório com as obtidas em campo, apenas do ponto de vista qualitativo, pois os valores obtidos são

significativamente diferentes. Isto ocorre porque as condições de laboratório são diferentes e controláveis em relação às condições ambientais, como por exemplo: a temperatura, umidade e a concentração. O tempo de amostragem em laboratório foi bem mais curto, variou de 1 a 9 h. Enquanto que, no campo, este tempo variou de algumas horas a 14 dias. A concentração também foi diferente, no laboratório a concentração média foi de $221,65 \mu\text{g m}^{-3}$ e no campo foi de 17,38, 17,38, 21,41 e $14,54 \mu\text{g m}^{-3}$ para os locais A1, B, A2 e A2, respectivamente. Além disso, a variação da concentração durante o período de amostragem é muito maior no campo do que em laboratório.

IV.6 - Determinação da correlação empírica da taxa de amostragem específica

A partir dos dados experimentais obtidos neste trabalho, que incorporam todas as variações ambientais, principalmente as variações das concentrações do benzeno na atmosfera, a taxa de amostragem específica para cada tempo de amostragem foi calculada pela seguinte aproximação:

$$U^* = \frac{1}{C_o} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{1}{C_o} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{(m - 0)}{C_o(t - 0)} = \frac{m}{C_o \cdot t} \quad (7)$$

Uma equação empírica foi determinada utilizando-se os dados de taxa de amostragem específica, em função do tempo de amostragem, obtidos pelos amostradores passivos no local A2, durante a campanha 4.

IV.6.1 – Experimentos de campo: atmosfera real

A figura 37 mostra os dados representados graficamente e a curva ajustada. Os dados para tempos de amostragem menores do que 4 dias foram desconsiderados, tendo

em vista os elevados erros experimentais devido à taxa de amostragem muito grande nestas condições experimentais iniciais.

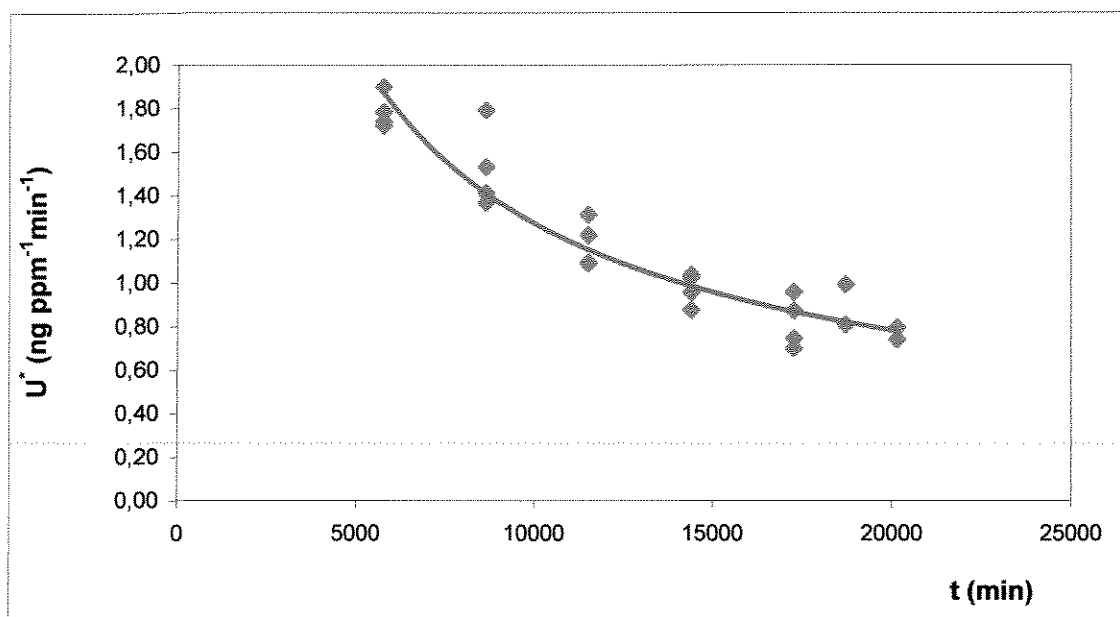


Figura 37: Variação da taxa de amostragem específica do benzeno em função do tempo de amostragem para os dados coletados pelos amostradores passivos no local A2, com exceção dos dados de 0,25, 0,75 e 1,25 dias, durante a campanha 4.

Assim sendo, propõe-se como um modelo empírico a seguinte equação para predição da concentração de benzeno, na atmosfera, a partir da massa adsorvida em processo de amostragem passiva, em tubos PE com resina Tenax:

$$U^* = \frac{m}{C_o \cdot t} = 805,53 \cdot t^{-0,7003} \quad (8)$$

Onde, U^* é a taxa de amostragem específica, em $\text{ng ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ e t é o tempo de amostragem, em min. O coeficiente de correlação para o ajuste foi de 0,8938.

A equação 8 é válida para tempos de amostragem igual ou maior do que 4 dias e igual ou inferior a 14 dias, para a faixa de concentração usualmente encontrada em atmosfera urbana.

As tabelas 27 e 28 mostram as concentrações de benzeno previstas, de acordo com a equação 8, para a campanha 4 e demais campanhas (1, 2 e 3), respectivamente. A figura 38 mostra os resultados das relações entre a concentração prevista e a concentração real versus o tempo de amostragem para a campanha 4.

Tabela 27: Comparação entre as concentrações previstas pela equação 8 e as concentrações reais, para a campanha 4.

tempo de amostragem (dias)	C _{real}		massa coletada (ng)	C _{prevista} (ppb)	C _{prevista} /C _{real}
	($\mu\text{g m}^{-3}$)	(ppb)			
4	11,94	3,71	37,14	3,44	0,93
			36,76	3,41	0,92
4	9,17	2,88	29,6	2,74	0,95
			31,49	2,92	1,01
6	14,78	4,60	56,15	4,61	1,00
			54,32	4,46	0,97
6	8,8	2,76	42,72	3,51	1,27
			36,52	3,00	1,09
8	18,85	5,87	88,9	6,69	1,14
			82,52	6,21	1,06
8	17,48	5,47	68,95	5,19	0,95
			68,63	5,17	0,94
10	16,69	5,21	77,82	5,48	1,05
			76,98	5,42	1,04
10	15,58	4,88	61,59	4,34	0,89
			67,29	4,74	0,97
12	14,19	4,44	57,15	3,81	0,86
			53,64	3,58	0,81
12	14,8	4,63	69,89	4,66	1,01
			76,65	5,11	1,10
13	13,84	4,33	80,37	5,23	1,21
			65,49	4,26	0,99
14	14,54	4,54	72,81	4,64	1,02
			67,94	4,33	0,95

Tabela 28: Comparação entre as concentrações preditas pela equação 8 e as concentrações reais, para as campanhas 1, 2 e 3.

campanha	local	tempo de amostragem (dias)	C_{real}		massa coletada (ng)	$C_{predita}$ (ppb)	$C_{predita}/C_{real}$
			($\mu\text{g m}^{-3}$)	(ppb)			
2	B	4	10,37	3,25	32,27	2,99	0,92
					39,41	3,65	1,13
1	A1	7	17,38	5,44	50,66	3,97	0,73
3	A2	7	21,41	6,70	75,9	5,95	0,89
					72,69	5,70	0,85

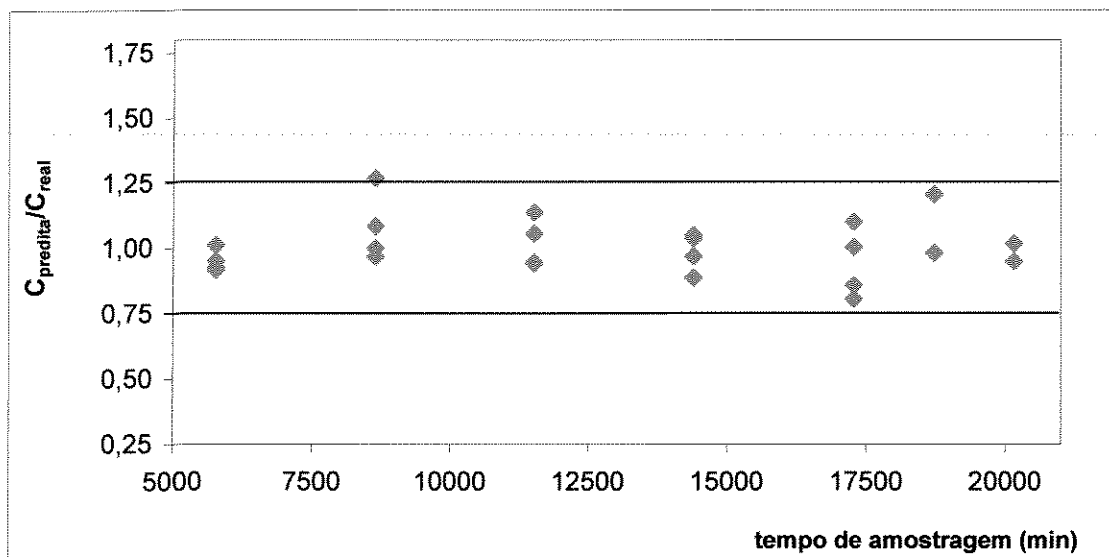


Figura 38: Relação entre a concentração predita e a real em função do tempo de amostragem, para os dados da campanha 4.

Observa-se na figura 38 ou na tabela 26 que somente um ponto esteve fora do intervalo de $\pm 25\%$ (a relação $C_{predita}/C_{real}$ tem que estar entre 0,75 e 1,25) considerado aceitável para amostragem passiva. A correlação também mostrou-se adequada nas demais campanhas, como pode ser visto na tabela 27. Portanto a correlação pode ser utilizada na determinação da concentração ambiente de benzeno para diferentes épocas, locais e atmosferas cuja concentração média do período deve estar na faixa de, aproximadamente, 8 a $20 \mu\text{g m}^{-3}$ (ou seja, de 2 a 6 ppb). No entanto, durante o tempo de amostragem, a concentração pode variar de 1 a $100 \mu\text{g m}^{-3}$ (ou seja, de 0,31 a 31 ppb).

IV.6.2 – Experimentos de laboratório: atmosfera controlada

Para os dados de laboratório, a figura 39 mostra o ajuste da curva de taxa de amostragem específica versus o tempo de amostragem. O coeficiente de correlação obtido foi de 0,8821.

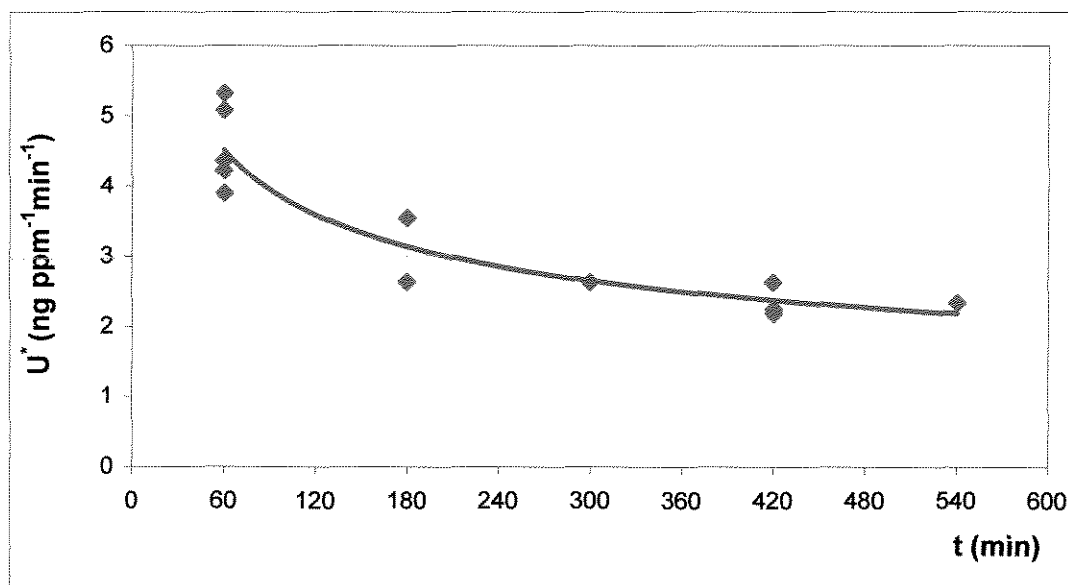


Figura 39: Variação da taxa de amostragem específica do benzeno em função do tempo de amostragem, para os dados coletados no laboratório.

Obteve-se uma correlação, na forma de potência, do ajuste dos dados. A equação obtida foi a seguinte:

$$U^* = 17,395.t^{-0,3294} \quad (9)$$

A tabela 29 apresenta os valores de taxa de amostragem específica determinados pelas equações 8 e 9.

Tabela 29: Comparação entre as taxas de amostragem específicas determinadas pelas equações 8 e 9.

tempo de amostragem		$U^{(1)}$	$U^{(2)}$
(dias)	(min)	(ng ppm ⁻¹ min ⁻¹)	(ng ppm ⁻¹ min ⁻¹)
4	5760	1,87	1,00
8	11520	1,15	0,80
12	17280	0,87	0,70
14	20160	0,78	0,66

(1) valores determinados pela equação 8.

(2) valores determinados pela equação 9.

De acordo com a tabela 29, a equação 9 mostrou-se inadequada na determinação de U^* para ar ambiente. Este fato já era esperado, uma vez que a taxa de amostragem específica depende da concentração e do tempo de amostragem. No laboratório as condições foram bastante diferentes das condições reais, a concentração média para os testes de laboratório foi de 221,65 $\mu\text{g m}^{-3}$ e o tempo de amostragem variou de 1 a 9 h, enquanto que em condições reais, a concentração média esteve entre 8 e 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ e o tempo de amostragem variou de poucas horas a 14 dias. Portanto, a correlação não pode ser utilizada na determinação da taxa de amostragem específica para os dados de campo, devido as diferentes condições (concentração e tempo de amostragem) em que cada amostragem foi realizada. No entanto, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura (RAASCHOU-NIELSEN et al – 1997; PATIL e LOUKAR – 1994; entre outros) têm aplicado valores de U obtidos em testes de laboratório para amostragem em atmosferas reais.

IV.6.3 – Comparação da taxa de amostragem específica obtida da equação 8 com valores encontrados na literatura

A tabela 30 mostra os valores de U^* obtidos pela equação 8 e os valores encontrados na literatura para tempos de amostragem de 7 e 14 dias. O valor de U^* igual a 1,15 ng ppm⁻¹ min⁻¹ foi determinado utilizando-se o modelo desenvolvido por TOLNAI (2001), enquanto que os demais foram determinados experimentalmente. Nota-se que os valores da literatura diferem dos valores determinados empiricamente pela correlação apresentada

neste trabalho (equação 8). Esta discrepância entre os valores, provavelmente, ocorre devido aos diferentes níveis de concentração encontrados em cada trabalho, uma vez que a taxa de amostragem específica depende da concentração. Todos os trabalhos, encontrados na literatura, foram realizados para concentrações na faixa de ppm, exceção feita para o trabalho de ROCHE et al (1999), que trabalhou na faixa de 30 a 140 ppbv, porém os testes foram realizados em laboratório. É importante ressaltar o caráter inédito deste trabalho que foi realizado em atmosfera real e concentrações na faixa de ppb.

Tabela 30: Comparação entre as taxas de amostragem específica, para o benzeno, calculadas a partir da equação 8 com os valores da literatura.

tempo de amostragem (dias)	U (ng ppm ⁻¹ min ⁻¹)	
	<i>empírico</i>	<i>literatura</i>
7	1,27	1,45
		1,15
14	0,78	1,06
		0,96 ^(a)
		0,86 ^(b)

(a) para ambiente interno.

(b) amostradores com membrana na cabeça de difusão.

Capítulo V: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

V.1 - Conclusões

A monitoração contínua de compostos orgânicos voláteis é cara, complexa e, normalmente, limitada a poucos compostos. O uso de métodos ativos de coletas por adsorção ou coleta em “*canister*” apresenta-se como possível, mas muito caro, trabalhoso e com necessidade de acompanhamento contínuo. O levantamento contínuo do perfil de COV com amostradores ativos seqüenciais por 15 dias, por exemplo, implicaria no uso de, pelo menos, 90 tubos adsorventes e, na seqüência 90 ciclos de dessorção térmica, análise e condicionamento dos tubos (4 horas por ciclo). A possibilidade do uso de amostradores passivos parece ser atraente do ponto de vista prático e econômico, pois substituiria os 90 tubos do exemplo acima por um ou dois tubos expostos de forma passiva. Entretanto, há muitas dificuldades na estimativa da concentração média ambiente dos COV a partir das massas adsorvidas obtidas por amostragem passiva. Alguns resultados importantes foram produzidos neste trabalho, cujas conclusões estão sumarizadas a seguir.

Quanto às variações de COV na atmosfera:

A partir dos resultados obtidos pelo monitoramento contínuo, por meio da amostragem ativa, comprovou-se que as concentrações de COV em ar ambiente sofrem grandes variações, alternando entre valores de altas concentrações e baixas concentrações, que diferem da maioria dos testes realizados em laboratório, que simulam atmosfera constante. Esta variação é resultado da variabilidade espacial e temporal de vários fatores, como: características das fontes de emissão, variações da radiação solar, direção e velocidade do vento e estabilidade atmosférica. Não conseguiu-se verificar nenhuma influência nos resultados (campanha 4) com relação a umidade, temperatura e precipitação pluviométrica.

Quanto ao uso do modelo simplificado proposto na literatura:

A equação simplificada da amostragem passiva não representa adequadamente a amostragem passiva devido aos seguintes fatores:

- A concentração na camada adjacente à superfície do adsorvente não é zero em função da interação fraca entre o benzeno e o adsorvente;
- O gradiente de concentração não é constante, pois a concentração na camada adjacente à superfície do adsorvente aumenta à medida que a adsorção progride;
- O regime não é estacionário. Isto pode ser verificado pelas figuras 32, 33 e 34, que mostram claramente as variações da taxa de amostragem em função do tempo de amostragem;
- As hipóteses não consideram a possibilidade de ocorrer difusão reversa, que normalmente ocorre, como comprovado neste trabalho;
- A concentração do composto de interesse, na atmosfera, não é constante, podendo ocorrer variações drásticas nos níveis de concentração.

No caso de adsorventes fortes, a hipótese de que a concentração na camada de ar próxima à superfície do adsorvente tende a zero, ou seja, a transferência de massa é controlada totalmente pela difusão, pode ser aceita. Entretanto, as demais hipóteses e fatores considerados acima continuam comprometendo o modelo simplificado proposto.

Para o Tenax, adsorvente utilizado neste trabalho, que interage fracamente com benzeno, a hipótese de concentração zero na camada adjacente não pode ser aceita.

Quanto à variação da taxa de amostragem com o tempo:

Determinou-se experimentalmente o perfil da variação da taxa de amostragem com o tempo para tempos de amostragem de 0,25 a 14 dias. Constatou-se que as variações são acentuadas para curtos tempos de amostragem e pouco acentuadas para tempos de amostragem de vários dias.

Durante o início do processo de amostragem passiva, a taxa de amostragem (ou *uptake rate*) é muito alta e decrescente com o tempo (figuras 32, 33 e 34), em função, provavelmente, da baixa ocupação inicial dos sítios ativos. Esta alta taxa inicial pode induzir a um erro na predição da concentração. Para longos tempos de amostragem, a influência desta alta taxa inicial fica minimizada e o erro apresenta-se menor, ao contrário de curtos tempos de amostragem. Portanto, não é recomendável o emprego da amostragem passiva para curtos tempos de amostragem, tipicamente abaixo de 4 dias.

Quanto à difusão reversa:

Comprovou-se experimentalmente a ocorrência do fenômeno chamado de difusão reversa, ou seja, a difusão no sentido oposto ao desejado para a amostragem acompanhado de dessorção das espécies adsorvidas no sólido. Após algum tempo de amostragem, quando há uma massa suficiente adsorvida de COV no adsorvente e há a exposição a baixas concentrações na atmosfera, pode ocorrer o fenômeno da difusão reversa. São comuns na atmosfera a alternância de períodos de altas com baixas concentrações de COV. Quanto maior o tempo de amostragem, maior é a massa adsorvida, e, portanto, mais sítios ativos estão ocupados e maior é a probabilidade e a intensidade do fenômeno de difusão reversa, aumentando a possibilidade de erros na predição da concentração. Este efeito é uma fonte de erro importante, pois não há como controlar este fenômeno no ar ambiente, como ocorre nos testes de laboratório.

Quanto ao modelo empírico proposto:

O presente trabalho apresenta como proposta um modelo empírico para predição da taxa de amostragem baseado em um grande número de dados obtidos em testes de campo em atmosfera real. O uso do modelo empírico é justificado como sendo uma alternativa aos modelos determinísticos simplificados que incorrem em erros muito elevados. Mesmo o uso de modelos determinísticos rigorosos não contorna o principal problema que é a variação natural das concentrações dos COV na atmosfera.

Comprovou-se neste trabalho que o modelo empírico apresenta resultados melhores do que os modelos determinísticos simplificados. Para estudos mais minuciosos, a metodologia empregada neste trabalho pode ser empregada para obtenção de modelos específicos para cada região de estudo, incorporando assim, o padrão de variação das concentrações de COV na atmosfera.

A correlação empírica da taxa de amostragem específica, determinada neste trabalho, pode ser, com sucesso, utilizada em locais e épocas distintas, para determinar a taxa de amostragem específica do benzeno de acordo com o tempo de amostragem requerido para a amostragem. No entanto, esta correlação é válida para atmosferas com concentração média que varie entre 8 e 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ (atmosferas cujas variações de concentração ao longo do dia esteja na faixa de 1 a 100 $\mu\text{g m}^{-3}$). A maioria das atmosferas urbana e industrial estão dentro dessa faixa.

Quanto aos testes de laboratório:

Os resultados obtidos pelo sistema desenvolvido para os testes de laboratório foram úteis apenas do ponto de vista qualitativo para comparação com os resultados de campo, pois as condições (concentração de benzeno, tempo de amostragem, etc.) foram diferentes e apenas os perfis de decréscimo da taxa de amostragem em função do tempo de amostragem foram similares, porém com tempos e taxas de amostragem de estabilização distintos, tendo sido mais alto para os testes de laboratórios.

A correlação empírica obtida dos dados de laboratório, não pode ser utilizada na determinação da taxa de amostragem específica para os dados de campo, devido às diferenças na concentração e tempo de amostragem em que cada amostragem foi realizada, uma vez que a taxa de amostragem específica depende de ambos.

Quanto aos erros na predição da concentração:

Observa-se, portanto, situações antagônicas em termos de possibilidade de ocorrência de erros para curtos e longos de tempos de amostragem, ou seja, curtos períodos tornam os erros iniciais significativos e longos períodos minimizam erros iniciais, mas acentuam os erros devido à difusão reversa.

Os erros de estimativas das concentrações podem ficar em torno de 25 % se a amostragem for, adequadamente, dimensionada em termos de tempo de amostragem. O uso de duplicatas e sobreposição de períodos de amostragem pode ser uma estratégia interessante para dar maior segurança nos resultados.

Para minimizar a possibilidade de erros, sugere-se tempos de amostragem nem muito curtos (superiores a 4 dias) e nem muito longos (inferiores a 15 dias).

Contribuição científica deste trabalho:

Os resultados obtidos neste trabalho podem ser úteis para outros pesquisadores que estudam a técnica da amostragem passiva, devido as seguintes fatores:

- ✓ Existem muitas dúvidas sobre esta técnica, pois a literatura é muito contraditória, principalmente no que se refere ao método de estimativa da taxa de amostragem. Os modelos, em geral, são aplicações restritas.
- ✓ A maioria dos trabalhos publicados refere-se a dados obtidos em laboratório, sendo que as condições de laboratório são diferentes e controláveis em relação às condições na atmosfera real.
- ✓ Este trabalho apresenta uma grande quantidade de dados obtidos em laboratório e em condições reais da atmosfera, em locais e épocas distintas.
- ✓ Uma correlação empírica de taxa de amostragem específica foi proposta, podendo ser utilizada para diferentes locais e épocas, para concentração média de benzeno no intervalo de 8 a 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ (concentrações na atmosfera que variam de 1 a 100 $\mu\text{g m}^{-3}$, típicas de áreas urbanas e industriais).

✓ A maioria dos trabalhos encontrados na literatura apresenta dados de amostragem passiva em concentrações em níveis de ppm e para tempos de amostragem de poucas horas ou minutos, enquanto que este apresenta dados em ppb e tempos de amostragem desde poucas horas até 14 dias.

V.2 – Sugestões para próximos trabalhos

A amostragem passiva é uma técnica muito interessante para o estudo dos COV em ar ambiente por se tratar de uma técnica simples, de baixo custo, que não requer fonte de energia, prática para manuseio e apresentar ótima logística. No entanto, ela é mais utilizada para identificação do que para quantificação, embora haja um potencial do seu uso no monitoramento ambiental. Assim, as sugestões para trabalhos futuros são:

- Estudar o comportamento dos amostradores por períodos mais longos e em diferentes atmosferas, para verificar a interferência de outros analitos nos compostos alvos de estudo.
- Determinar a isoterma de adsorção do benzeno sobre Tenax TA para baixos níveis de concentração, os quais devem estar na faixa de ppb, para proposição de um modelo determinístico.
- Estudar o fenômeno da difusão reversa para longos tempos de amostragem e baixas concentrações de COV.
- Desenvolver modelos matemáticos e computacionais simples, baseados na isoterma de adsorção ou outros parâmetros, para determinar a concentração com alta confiabilidade.
- Dopar os amostradores com uma determinada quantidade do composto de interesse, a fim de que as variações do início do processo de amostragem sejam eliminadas.

Capítulo VI: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALLACH, J., GREUTER, B., SCHULTZ, E., JAESCHKE, W. Variations of uptake rates in benzene diffusive sampling as a function of ambient conditions. *The Science of the Total Environment*, v. 243/244, p. 203-217, 1999.

BERTONI, G., TAPPA, R. Improvement in Breakthrough Volume Evaluation Methods for Light Adsorbent Traps Employed for Volatile Organic Compounds Determination at Atmospheric Concentration Levels. *Journal Chromatography A*, v. 767, p. 153-161, 1997.

BROWN, R. H. Environmental Use of Diffusive Samplers: Evaluation of Reliable Diffusive Uptake Rates for Benzene, Toluene and Xylene. Technical Notes. *Journal Environmental Monitoring*, v. 1, p. 115-116, 1999.

BROWN, R. H., CHARLTON, J., SAUNDERS, K. J. The Development of an Improved Diffusive Sampler. *American Industrial Hygiene Association Journal*, v. 42, p. 865-869, 1981.

CETESB, Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2002. São Paulo: CETESB, 2003, 112p.

CREMASCO, M. A. *Fundamentos de Transferência de Massa*, Campinas: Unicamp, 1998, 741p.

COUTRIM, M. X., CARVALHO, L. R. F., ARCURI, A. S. Avaliação dos Métodos Analíticos para a Determinação de Metabólitos do Benzeno como Potenciais Biomarcadores de Exposição Humana ao Benzeno no Ar. *Química Nova*, v. 23, n. 5, p. 653-663, 2000.

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

CZAPLICKA, M., KLEJNOWSKI, K. Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air. Comparison of Methods. *Journal of Chromatography A*, v. 976, p. 369-376, 2002.

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

DEWULF, J., LANGENHOVE, H. V. Analytical Techniques for the Determination and Measurement Data of 7 Chlorinated C₁- and C₂-Hydrocarbons in Remote Air Masses: An Overview. *Atmospheric Environment*, v. 31, n. 20, p. 3291-3307, 1997.

Diffusive Uptake Rates on PerkinElmer Sorbent Tubes. *The Diffusive Monitor*, n. 12, p. 6-9, 2001.

EPA (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY), Technology Transfer Network Air Toxics Website. Benzene. Capturado em 04 de abril de 2002. Online. Disponível na Internet: <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/benzene.html>

FERM, M., SVANBERG, P. A. Cost-Efficient Techniques for Urban and Background Measurements of SO₂ and NO₂. *Atmospheric Environment*, v. 32, n. 8, p. 1377-1381, 1998.

GAIR, A. J., PENKETT, S. A. The Effects of Wind Speed and Turbulence on the Performance of Diffusion Tube Samplers. *Atmospheric Environment*, v. 29, n. 18, p. 2529-2533, 1995.

GARZÓN, F. J. L., MORALES, I. F., CASTILLA, C. M., GARCÍA, M. D.. Carbon Materials as Adsorbents for Vapour Pollutants. In: DABROWSKI, A. (editor). Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier Science, V. 120, 1998, 1065 p.

GIBSON, L. T., COOKSEY, B. G., LITTLEJOHN, D., TENNENT, N. H. Determination of Experimental Diffusion Coefficients of Acetic Acid and Formic Acid Vapours in Air Using a Passive Sampler. *Analytica Chimica Acta*, v. 341, p. 1-10, 1997.

GÓRECKI, T., NAMIÉŚNIK, J. Passive Sampling. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 21, n. 4, p. 276-291, 2002.

HALLAMA, R. A, RESMBERG., E., GRASSERBAUER, M. Development and application of a thermal desorption method for the analysis of polar volatile organic compounds in workplace air. *Journal of Chromatography A*, v. 809, p. 47-63, 1998.

HARPER, M. Sorbent Trapping of Volatile Organic Compounds from Air. *Journal of Chromatography A*, v. 885, p. 129-151, 2000.

HARPER, M., PURNELL, C. J., Diffusive Sampling. *American Industrial Hygiene Association Journal*, v. 48, n. 3, p. 214-218, 1987.

HELMING, D. Air Analysis by Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 843, p. 129-146, 1999.

HESTER, R. E., HARRISON, R. M. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. Reino Unido: The Royal Society of Chemistry, 1995, v. 4, 140 p.

HOFSCHEUDER, P., VAN DER MEULEN, W., HEERES, P., SLANINA, S. The Influence of Geometry and Draught Shields on the Performance of Passive Samplers, *Journal Environmental Monitoring*, v. 1, p. 143-147, 1999.

KRUPA, S. V., LEGGE, A. H. Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from an ecological perspective. *Environmental Pollution* v. 107, n. 1, p. 31-45, 2000.

LORA, E. E. S. *Prevenção e Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte*, Brasília, DF: ANEEL, 2000, 503 p.

MANAHAN, S. E., *Environmental Chemistry*. EUA: Lewis Publishers, 1994, 6. ed., 811 p.

NORDSTRAND, E. Computer Program for Simulating the Performance of Thick-Bed Diffusive Samplers: Predicted and Experimental Sample Loss Due to Reversible Adsorption. *Journal of Chromatography A*, v. 709, p. 283-290, 1995.

NORDSTRAND, E., KRISTENSSON, J. A Computer Program for Simulating the Performance of Thick Bed Diffusive Samplers. Applications & Reviews. *American Industrial Hygiene Association Journal*, v. 55, n. 10, p. 935-941, 1994.

OLANSANDAN, AMAGAI, T., MATSUSHITA, H. A Passive Sampler – GC/ECD Method for Analyzing 18 Volatile Organohalogen Compounds in Indoor and Outdoor Air and its Application to a Survey on Indoor Pollution in Shizuoka, Japan. *Talanta*, v. 50, p. 851-863, 1999.

PATIL, S. F., LOUKAR, S. T. Determination of Benzene, Aniline and Nitrobenzene in Workplace Air: A Comparison of Active and Passive Sampling. *Journal of Chromatography A*, v. 688, p. 189-199, 1994.

POSNER, J. C., MOORE, G. A Thermodynamic treatment of passive monitors. *American Industrial Hygiene Association Journal*, v. 46, n. 5, p. 227-285, 1985.

RAASCHOU-NIELSEN, O., LOHSE, C., THOMSEN, B. L., SKOV, H., OLSEN, J. H. Ambient Air Levels and the Exposure of Children to Benzene, Toluene, and Xylenes in the Denmark. *Environmental Research*, v. 75, p. 149-159, 1997.

ROCHE, A., THEVENET, R., JACOB, V., KALUZNY, P., FERRARI, C., BAUSSAND, P., FOSTER, P. Performance of a thermally desorbable type-tube diffusive sampler for very low air concentrations monitoring. *Atmospheric Environment*, v. 33, n. 12, p. 1905-1912, 1999.

SEINFELD, J. H., PANDIS, S. N. Atmospheric Chemistry and Physics. John Wiley & Sons, Inc., 1997, 1326 p.

SHOJANIA, S., OLESCHUK, R. D., MCCOMB, M. E., GESSER, H. D., CHOW, A. The active and passive sampling of benzene, toluene, ethylbenzene

and xylenes compounds using the inside needle capillary adsorption trap device. *Talanta*, v. 50, p. 193-205, 1999.

SKOV, H., LINDSKOG, A., PALMGREN, F., CHRISTENSEN, C. S. Na Overview of Commonly Used Methods for Measuring benzene in Ambient Air. *Atmospheric Environment*, v. 35, Supplement 1, p. 141-148, 2001.

SOUSA, KELLY ROBERTA DE PALMA. *Estudo sobre compostos orgânicos voláteis presentes no ar do município de Paulínia*. Campinas - SP: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2002. 204 p. Tese (Mestrado).

SUNESSON, A., SUNDGREN, M., LEVIN, J., ERIKSSON, K., CARLSON, R. Evaluation of two Adsorbents for Diffusive Sampling and Thermal Desorption-Gas Chromatographic Analysis of Monoterpenes in Air. *Journal Enviromental Monitoring*, v. 1, p. 45-50, 1999.

THERMAL DESORPTION APPLICATIONS n°40 (TDA40): Monitoring Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Using Pumped, Solid Sorbent Tubes, Thermal Desorption & Gas Chromatography. Perkin Elmer.

THERMAL DESORPTION DATA SHEET n°11 (TDD11): Principles of Diffusive Monitoring and Sampler Design. Perkin Elmer.

TOLNAI, B., GELENCSE, A., HLAVAY, J. Theoretical approach to non-constant uptake rates for tube-type diffusive samplers. *Talanta*, v. 54, p. 703-713, 2001.

TOLNAI, B., GELENCSE, A., GÁL, C., HLAVAY, J. Evaluation of the reliability of diffusive sampling in environmental monitoring. *Analytica Chimica Acta* v. 408, n. 1/2, p. 117-122, 2000.

UCHIYAMA, S., ASAI, M., HASEGAWA, S. A sensitive diffusion sampler for the determination of volatile organic compounds in ambient air. *Atmospheric Environment*, v. 33, n. 12, p. 1913-1920, 1999.

USER'S MANUAL - PE-ATD 400. US, 1998.

VAN DEN HOED, N., VAN ASSELEN, O. L. J. A Computer Model for Calculating Effective Uptake Rates of Tube-Type Diffusive Air Samplers. *The Annals of Occupational Hygiene*, v. 35, n. 3, p. 273-285, 1991.

VAN DEN HOED, N., HALMANS, M. T. H. Sampling and Thermal Desorption Efficiency of Tube-Type Diffusive Samplers: Selection and Performance of Adsorbents. *American Industrial Hygiene Association Journal*, v. 48, n. 4, p. 364-373, 1987.

WALLACE, L. Environmental Exposure to Benzene: An Update. *Environmental Health Perspectives*, v. 104, Supplement 6, p. 1129-1136, 1996.