UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA

AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA DE COLETA E ANÁLISE DE SOLVENTES/MISTURAS DE SOLVENTES NO AR EM AMBIENTE DE TRABALHO:"METANOL EM MISTURA MEG"(METANOL 33%,ETANOL 60% E GASOLINA 7%)

Luíza Maria Nunes Cardoso

**Jaim Lichtig
Orientador**

Doutorado

**São Paulo
1995**

A parte experimental deste trabalho foi realizada na Coordenação de Higiene do Trabalho, Fundacentro, Ministério do Trabalho, São Paulo.

**“AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA DE COLETA E ANÁLISE DE SOLVENTES E MISTURAS
EM AMBIENTE DE TRABALHO: METANOL EM MISTURA MEG (METANOL 33%,
ETANOL 60% E GASOLINA 7%)”.**

LUIZA MARIA NUNES CARDOSO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovada por:

Prof. Dr. Jaime Lichtig
IQ-USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Nidia Franca Roque
IQ-USP

Profa. Dra. Lilian Rothschild Franco de Carvalho
IQ-USP

Profa. Dra. Maria Olimpia de Oliveira Rezende
IQSC-USP

Profa. Dra. Mary Rosa de Marchi Santiago da Silva
IQ-UNESP-Araraquara

SÃO PAULO
08 DE JUNHO DE 1995

Aos meus Pais e Irmão

Ao Ruberval e Ana Carolina

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jaim Lichitig pela orientação, confiança e otimismo.

À Sônia Bombardi e Iracema Fagá pela paciência, apoio e amizade.

À Maria Lusia Rodrigues Pereira e Roberta Dalle Olle colaboração técnica, camaradagem e, sobretudo, pela amizade.

À Maria Gricia pela revisão, apoio, paciência....., e cumplicidade.

À Arline Arcuri pela amizade e companheirismo em todos os momentos vividos juntas.

Aos amigos Ana Maria Tibiriça, Carlos Sérgio da Silva, Gilmar Trivelato e Salete Simões.

À Dna. Almeirinda, Creó e Rosali pela colaboração que sempre me prestaram.

À todos os colegas da Fundacentro que, de alguma maneira, colaboraram com este trabalho.

À Maria Regina Grossi pela revisão final.

À Moema Rodrigues dos Santos pela revisão das referências bibliográficas.

Ao Rafael Pontes Pereira pela editoração.

Ao Marco Bussacos pela discussão e execução do trabalho de estatística.

À Fundacentro, CNPq e Petrobrás pelo auxílio técnico financeiro, sem o qual este trabalho não teria sido realizado..

ABREVIATURAS

ACGIH	American Engenharia Conference of Governmental Industrial Hygienists
ANFAVEA	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotivos
CESP	Companhia Energética de São Paulo
CESTH-FIOCRUZ	Centro de Estudos de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana da Fundação Oswaldo Cruz
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CFM	Conselho Federal de Medicina
CG - DIC	Cromatografia Gasosa - Detector de Ionização de Chama
CONAMA	Comissão Nacional de Meio Ambiente
CONAT	Comissão Nacional de Assessoria em Toxicologia
CV	Coeficiente de Variação
DIESAT	Departamento Intersindical de Estudos de Saúde do Trabalhador
EIA	Estudos de Impacto Ambiental
ELETROPAULO	Eletricidade de São Paulo- S/A.
EPA - U.S.	Environmental Protection Agency
FEEMA	Fundação Estadual de de Meio Ambiente
FUNDACENTRO	Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho
HEI	Health Effects Institute
HPLC	High Performance Liquid Chromatographic
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Renováveis
IBP	Instituto Brasileiro do Petróleo
IE - USP	Instituto Eletrotécnico da Universidade de São Paulo
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
IRSST	Institut de Recherche en Santé et en Sécurité du Travail du Quebec
LP AE - FMUSP	Laboratório de Poluição Ambiental Experimental - Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo
LT	Limite de Tolerância
LTB	Limite de Tolerância Biológico
MDIC	Ministério do Desenvolvimento da Indústria e Comércio
MEG	Mistura Combustível: Metanol 33%, Etanol 60% e Gasolina 7%
MME	Ministério das Minas e Energia
MS	Ministério da Saúde
MTb	Ministério do Trabalho
NEPE - UnB	Núcleo de Estudos e Pesquisas da Universidade de Brasília
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PETROBRÁS	Petróleo Brasileiro S/A
ppm	Partes por Milhão
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Alcool
PRONAVE	Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores
PST	Programa de Saúde do Trabalhador do Município de São Paulo
PVC	Policloreto de Vinila
SBPE	Sociedade Brasileira da Planejamento Energético
VM	Valor Máximo - Limite de Tolerância de Curta Duração.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal propor procedimentos de avaliação de metodologia de coleta e análise de solventes no ar em ambiente de trabalho.

Utilizou-se o metanol em mistura MEG (Metanol 33%, Etanol 60% e Gasolina 7%) como exemplo. Na época, a mistura MEG estava sendo indicada para substituir o etanol combustível, devido a sua falta no mercado.

Foi montada uma atmosfera controlada dinâmica por injeção, para gerar concentrações conhecidas de vapor metanol em mistura MEG. Essa atmosfera permaneceu estável ao redor de 7,5 horas. O limite de detecção método analítico do CG-DIC, utilizado para o acompanhamento das concentrações geradas, foi de 18mg/m^3 para um volume amostrado de 2mL coletado por uma válvula de coleta.

Estando a atmosfera controlada apta para os testes de validação, foram realizados estudos de volume de "breakthrough" para coleta de metanol em tubos de sílica gel, com a finalidade de se conhecer o volume a ser amostrado em campo. Esses estudos foram realizados levando em conta as possíveis interferências de etanol, gasolina e elevada umidade relativa total. O tempo de coleta de amostra para a mistura com umidade relativa recomendado para uma vazão de 200mL/min foi de 15 minutos.

O método analítico utilizado, para a determinação de metanol coletado em tubos de sílica gel e analisado por CG-DIC, foi uma adaptação de métodos encontrados na literatura do NIOSH, para as condições da mistura. Após encontrar a melhor seletividade para o menor tempo de retenção do metanol em mistura MEG, foi determinado o limite de detecção de $9,7 \times 10^{-3} \mu\text{g}$. A precisão do método analítico encontrada foi de 2,1% e a exatidão esteve entre 89% e 97%.

Estabelecida a metodologia analítica, as melhores condições de atmosfera controlada e o volume de coleta de amostra, foram realizados estudos que integram a coleta e análise ou seja, precisão e exatidão de coleta e análise e estabilidade de armazenamento.

Para estudos de precisão e exatidão de coleta e análise, foram geradas concentrações de metanol em mistura MEG, com umidade ao redor de 0,5, 1 e 2 vezes o limite de tolerância brasileiro (156ppm); dessorção em água e análise por CG-DIC. O coeficiente de variação total calculado para o método de coleta e análise de metanol em mistura MEG foi de 7,3% (precisão) e a exatidão esteve entre 90% e 101%.

As concentrações de metanol foram estáveis, em tubos adsorventes armazenados em geladeira, durante o período de estudo de 14 dias. Porém, foi constatada uma migração de metanol através da camada analítica para a camada controle de forma gradativa com o passar do tempo. As soluções, a partir da dessorção dos tubos armazenadas em geladeira, foram estáveis durante o período de estudo de 45 dias.

Além desses experimentos foram também realizados estudos de capacidade de adsorção da sílica gel para metanol levando em conta os interferentes, e verificado se eram capazes de dessorver totalmente o metanol, após um certo período de coleta. Constatou-se que após 30 minutos de coleta, os interferentes (etanol, umidade e gasolina) entravam em equilíbrio com o adsorvente e o metanol.

ABSTRACT

The main objective of this work is to propose procedures for the evaluation of the methodology of the sampling and analysis of solvents in the air in the workplace. Methanol in a MEG mixture (Methanol 33%, Ethanol 60%, and Gasoline 7%) was used as an example. At that time the MEG mixture was being proposed to substitute ethanol fuel due to its shortages on the Brazilian market.

An atmosphere, dynamically controlled by injection, was produced to generate the known concentrations of methanol vapour in MEG mixtures. This atmosphere remained stable for about 450 minutes. The detection limit, using the GC-FID analytical method to monitor the concentrations produced, was 18mg/m^3 for a sample volume of 2mL sampled from a sampling valve.

The controlled atmosphere being suitable for the validation tests, studies of the breakthrough volume for the sampling of methanol in silica gel tubes were carried out, with the aim of discovering the total volume to be sampled in the field. These studies were carried out taking into account the possible interference of ethanol, gasoline and the high relative humidity. The sampling time for the mixture with the recommended relative humidity with a flow rate of 200mL/min was fifteen minutes.

The analytical method used for the determination of methanol sampled in silica gel tubes and analyzed by GC-FID, was based on the methods found in the NIOSH and OSHA literature, adapted to the mixture conditions. After finding the best selectivity for the lowest retention time for the methanol in the MEG mixture, the detection limit of $9.7 \times 10^{-3} \mu\text{g}$ was determined. The precision of the analytical method was 2.1% and the accuracy was between 89% and 97%.

Having established the analytical methodology, the best conditions for the controlled atmosphere and the sampling volume, studies were carried out which integrated the sampling and the analysis, that is, the precision and the accuracy of the sampling and the analysis and the storage stability. To study the precision and the accuracy of the sampling and analysis, concentrations 1 or 2 times that of the Brazilian tolerance limit of methanol (156 ppm) in MEG mixture, with humidity around 0.5, were generated, using dessorption in water and analysis by GC-FID. The total coefficient of variation calculated for the method of sampling and analysis of methanol in MEG mixture was 7.3% (precision) and the accuracy was between 90% and 101% .

The concentrations of methanol were stable, in adsorption tubes stored in the refrigerator, throughout the study period of fifteen days. However, a gradual migration of methanol through the analytical layer to the control layer with the passage of time was noted. The solutions from the dessorption of the tubes, stored in the refrigerator, were stable throughout the study period of 45 days.

Besides these experiments, studies of the adsorption capacity of silica gel for methanol, taking into account the interferents, were also carried out, and it was verified whether these were capable of the total dessorption of the methanol, after a certain sampling period. It was noted that after thirty minutes of sampling, the interferents came into equilibrium with the adsorbent and the methanol.

Índice

I - OBJETIVO	1
II - HISTÓRICO	2
II.1. - A Fundacentro e o Programa Solventes	2
II.2. - A Introdução do Metanol em Mistura MEG como Combustível	4
III - METANOL: PROPRIEDADES E TOXICIDADE	14
III.1. - Toxicologia do Metanol	14
III.2. - Limites de Exposição Ocupacional	17
IV - METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DE COLETA E ANÁLISE DE GASES E VAPORES NO AR	20
IV.1. - Métodos de Geração de Gases e Vapores de Concentração Conhecida	20
IV.1.1. - Fontes e purificação do ar de diluição	21
IV.1.2. - Medida da vazão dos gases	23
IV.1.3. - Sistemas de gases e vapores de concentração conhecida	24
IV.1.3.1. - Sistemas estáticos	25
IV.1.3.2. - Sistemas dinâmicos	29
IV.2. - Métodos de Coleta de Amostra	41
IV.2.1.- Amostra total	42
IV.2.1.1.- Amostra instantânea	42
IV.2.1.2.- Amostra integrada no tempo	42
IV.2.2.- Amostra seletiva	43
IV.2.2.1.- Amostra instantânea	43
IV.2.2.2.- Amostra integrada no tempo	44
IV.2.2.2.1.- “Scrubbing” de solventes	44
IV.2.2.2.2.- “Trapping” de um reagente químico específico	44
IV.2.2.2.3.- Condensação	44
IV.2.2.2.4.- Adsorventes Sólidos	45
IV.2.3.- Coleta de gases e vapores em ambiente de trabalho	45
IV.2.3.1 - Adsorventes	46
IV.2.3.1.1 - Condições de operação dos tubos adsorventes	50
IV.2.3.2. - “Impinger” e borbulhadores	53
IV.2.3.3 - Outros métodos de coleta	54
IV.3. - Métodos de Coleta e Análise de Metanol no Ar em Ambiente de Trabalho	54
IV.4. - Critérios para Avaliação de Metodologia de Coleta e Análise	56
IV.4.1. - Método analítico	56
IV.4.2.- Amostrador	57
IV.4.2.1. - Eficiência de dessorção	57
IV.4.2.2. - Volume de “breakthrough”	58
IV.4.3. - Exatidão e precisão do método de coleta e análise	59
IV.4.4. - Estabilidade de Armazenamento para as amostras coletadas	60
IV.4.5. - Critérios estatísticos de aceitação do método de coleta e análise de gases e vapores no ar	60
IV.4.6. - Definições, cálculos e testes utilizados para validação de metodologia	61
V - PARTE EXPERIMENTAL	66
V.1. - Atmosfera Controlada	69
V.1.1 - Descrição da atmosfera controlada	69
V.1.2. - Procedimento para escolha de vazão de solvente na bomba perfusora para a produção de atmosfera controlada	75
V.1.2.1. - Cálculo da vazão do solvente líquido	76
V.1.2.2. - Escolha do volume da seringa	79

V.1.2.3. - Escolha da faixa de perfusão	79
V.1.2.4. - Cálculo da porcentagem da faixa de perfusão	80
V.1.2.5. - Verificação da vazão do solvente líquido na bomba perfusora	81
V.1.2.6. - Exemplificação do cálculo da vazão de solvente na bomba perfusora para a produção de atmosfera controlada	82
V.1.3. - Procedimento de funcionamento da atmosfera controlada	85
V.1.4. - Estabilidade da atmosfera controlada	89
V.1.4.1. - Medidas de vazão do ar para a geração de vapor de metanol	90
V.1.4.2. - Medidas de vazão da bomba perfusora para o metanol; metanol e etanol; e mistura MEG	92
V.1.4.3. - Medidas de altura de pico proporcional à concentração de vapor na atmosfera controlada de metanol; metanol e etanol; e mistura MEG	93
V.1.4.4. - Estudos de limite de detecção para vapor de metanol gerado pela atmosfera controlada	95
V.2. - Sistema Amostrador	101
V.2.1. - Volume de “breakthrough”	102
V.2.1.1. - Método de coleta e análise de vapor de metanol cluído do tubo de coleta de amostra	102
V.2.1.1.1. - Calibração da bomba amostradora	102
V.2.1.1.2. - Coleta e análise	103
V.2.1.1.3. - Cálculo do volume de “breakthrough”	105
V.3. - Metodologia analítica para determinação de vapor de metanol coletado em tubos de sílica gel	112
V.3.1. - Método analítico	112
V.3.1.1. - Equipamentos, condições de análise, reagentes e materiais	112
V.3.1.2. - Tratamento das amostras	113
V.3.1.3. - Curva de calibração	113
V.3.1.4. - Análise	114
V.3.1.5. - Cálculos	114
V.3.1.6. - Limite de detecção e sensibilidade do método	115
V.3.1.7. - Precisão e recuperação do método analítico	116
V.4. - Precisão e Recuperação de Coleta e Análise de Vapor de Metanol em Mistura MEG com Umidade Relativa	118
V.4.1 - Método de Coleta e Análise de Vapor de Metanol em Mistura MEG no sistema de atmosfera controlada para estudos de precisão e recuperação de coleta e análise	118
V.4.1.1. - Equipamentos e materiais	118
V.4.1.2. - Calibração das bombas amostradoras	118
V.4.1.3. - Coleta, análise e cálculos	119
V.4.2. - Precisão de coleta e análise	121
V.4.3. - Recuperação de coleta e análise	122
V.5. - Estabilidade das Amostras de Metanol no Ar em Mistura MEG, Coletado em Tubos de Sílica Gel Durante Armazenamento	123
V.5.1. - Metodologia de coleta e análise de vapor de metanol em mistura MEG por tubos de sílica gel no sistema de atmosfera controlada para estudos de estabilidade	123
V.6. - Estudos da Capacidade de Adsorção da sílica Gel por Metanol em Mistura MEG e Elevada Umidade Relativa com o Tempo de Coleta	114
V.6.1. - Metodologia de coleta e análise de vapor de metanol em mistura MEG, estudos de capacidade de adsorção	126
V.7. - Coeficiente de Variação Total do Método de Coleta e Análise	136
VI - CONCLUSÕES E DISCUSSÕES	139
VII - PROPOSTA DE CONTINUIDADE DO TRABALHO	145
VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	1146

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1- Sistema Estático para Geração de Gases ou Vapores de Concentração Conhecida - Recipiente Flexível	26
FIGURA 2- Sistema Estático para Geração de Gases ou Vapores de Concentração Conhecida - Recipiente Rígido com Agitador Mecânico	27
FIGURA 3- Sistema Estático para Geração de Gases ou Vapores de Concentração Conhecida - Recipientes wazzu Rígidos em Série	28
FIGURA 4- Sistema Estático para Geração de Gases ou Vapores de Concentração Conhecida - Recipiente Rígido com Balão	28
FIGURA 5 - Cilindro de Pistão para Geração de Gases e Vapores de Concentração Conhecida	29
FIGURA 6- Bomba Perfusora	31
FIGURA 7 - Sistema de Pressão de Vapor	33
FIGURA 8 - Alguns Sistemas de Permeação Encontrados Descritos na Literatura	35
FIGURA 9- Sistema de Difusão Descrito na Literatura	37
FIGURA 10- Sistema de Geração de Gases Através de Eletrólise	38
FIGURA 11- Atmosfera Controlada Dinâmica	70
FIGURA 12 - Sistema de Produção de Umidade Relativa	72
FIGURA 13 - Câmara Vaporizadora e de Mistura	73
FIGURA 14 - Frasco Amostrador e Amortecedor; e Registro de Umidade Relativa e Temperatura	74
FIGURA 15 - Calibração da Atmosfera Controlada	90
FIGURA 16 - Tubo de Sílica Gel Utilizado na Avaliação de Metodologia de Coleta e Análise de Vapor de Metanol em Mistura MEG	101
FIGURA 17 - Calibração da Bomba Amostradora para Cálculo de Volume de “Breakthrough”.	103
FIGURA 18 - Sistema de Coleta e Análise de um Experimento Para um Tubo de Volume de “Breakthrogh”	104

FIGURA 19 - Esquema de Calibração da Bomba Amostradora para Estudos de Precisão e Recuperação de Coleta e Análise 119

FIGURA 20 - Coleta de Vapor de Metanol em Mistura MEG para Cálculo de Precisão e Recuperação de Coleta e Análise 120

ÍNDICE DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1- Regressão Linear para Cálculo de Limite de Detecção do Vapor de Metanol Isento de Umidade. A Reta Traçada é a Melhor Calculada Através da Regressão Linear, e os Pontos são Dados Experimentais.	97
GRÁFICO 2- Regressão Linear para Cálculo de Limite de Detecção do Vapor de Metanol com Elevada Umidade. A Reta Traçada é a Melhor Calculada Através da Regressão Linear, e os Pontos são Dados Experimentais.	98
GRÁFICO 3- Regressão Linear para Cálculo de Limite de Detecção do Vapor de Metanol em Mistura MEG com Elevada Umidade. A Reta Traçada é a Melhor Calculada Através da Regressão Linear, e os Pontos são Dados Experimentais.	99
GRÁFICO 4- Comparação dos Três Experimentos Realizados com 175 Vapor de Metanol no ar em Atmosfera Controlada para Estudos de Linearidade, Limite de Detecção e para Sensibilidade.	100
GRÁFICO 5 - Exemplo de Volume de “Breakthrough” para Vapor de Metanol Isento de Umidade, Coletado em Tubos de Sílica Gel (700:175).	106
GRÁFICO 6- Exemplo de Volume de “Breakthrough” para Vapor de Metanol com 60% de Umidade, Coletado em Tubos de Sílica Gel (700:175).	107
GRÁFICO 7- Exemplo de Volume de “Breakthrough” para Vapor de Metanol com 90% de Umidade, Coletado em Tubos de Sílica Gel (700:).	108
GRÁFICO 8- Exemplo de Volume de “Breakthrough” para Vapor de Metanol/Etanol Isento de Umidade, Coletado em Tubos de Sílica Gel (700:175).	109
GRÁFICO 9- Exemplo de Volume de “Breakthrough” para Vapor de Metanol em mistura MEG com Umidade, Coletado em Tubos de Sílica Gel (700:175).	110
GRÁFICO 10- Gráfico Utilizado para o Cálculo de Limite de Detecção e de Sensibilidade do Método Analítico.	116
GRÁFICO 11- Recuperação e Relação entre a Massa Amostrada e as Massas da Camada Analítica e na Camada Controle para Coleta de 30 Minutos.	128
GRÁFICO 12- Recuperação e Relação entre a Massa Amostrada e as Massas da Camada Analítica e na Camada Controle para Coleta de 60 Minutos.	128
GRÁFICO 13- Recuperação e Relação entre a Massa Amostrada e as Massas da Camada Analítica e na Camada Controle para Coleta de 120 Minutos.	129
GRÁFICO 14- Recuperação e Relação entre a Massa Amostrada e as Massas da Camada Analítica e na Camada Controle para Coleta de 180 Minutos.	129

GRÁFICO 15- Recuperação e Relação entre a Massa Amostrada e as Massas nas Camada Analítica e na Camada Controle para Coleta de 30 Minutos.	130
GRÁFICO 16- Recuperação e Relação entre a Massa Amostrada e as Massas das Camadas Analítica e nas Camadas Controle e dos Tubos(ca+cc) Coleta de 60 Minutos.	131
GRÁFICO 17- Recuperação e Relação entre a Massa Amostrada e as Massas das Camadas Analítica e nas Camadas Controle e dos Tubos(ca+cc) para Coleta de 120 Minutos.	131
GRÁFICO 18- Recuperação e Relação entre a Massa Amostrada e as Massas das Camadas Analítica e nas Camadas Controle e dos Tubos(ca+cc) para Coleta de 180 Minutos.	132
GRÁFICO 19- Comparação entre as Massas de Vapor de Metanol em Mistura MEG e Alta Umidade Relativa por Tubos de Sílica Gel(700:175) Amostrada e Recuperada na Camada Analítica e Camada Controle para 30, 60, 120 e 180 Minutos de Coleta.	133
GRÁFICO 20- Comparação entre as Massas de Vapor de Metanol em Mistura MEG e Alta Umidade Relativa por Tubos de Sílica Gel(700:175) Amostrada e Recuperada na Camada Analítica, Camada Controle e Soma da Duas Camadas para 30, 60, 120 e 180 Minutos de Coleta.	134
GRÁFICO 21- Relação em Porcentagem (massa) da Recuperação de Vapor de Metanol em Mistura MEG e Elevada Umidade Relativa por Tubos de Sílica Gel (700:175) na Camda Analítica e Camada Controle	134

ÍNDICE DE CROMATOGRAMAS

CROMATOGRAMA 1- Exemplo de Cromatograma Realizado para Volume de “Breakthrough”	105
--	------------

ÍNDICE DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1- Resumo da Metodologia de Validação do Método de Coleta e Análise de Gases e Vapores no Ar. Metanol em Mistura MEG.	68
--	-----------

I - OBJETIVO

- **C**onstruir uma atmosfera controlada dinâmica para avaliar metodologias de coleta e análise de solventes no ar em ambiente de trabalho
- Propor procedimentos de avaliação de metodologia de coleta e análise de solventes no ar em ambiente de trabalho
- Avaliar metodologia de coleta e análise de metanol em mistura MEG no ar de ambiente de trabalho por tubos de sílica gel (700:175mg) e cromatografia gasosa com detector de ionização de chama.

II - HISTÓRICO

II.1. - A Fundacentro e o Programa Solventes ⁽¹⁾

Em 1987 a Fundacentro, junto a seus técnicos, ampliou as discussões sobre um programa que priorizaria os trabalhos e as suas ações nos próximos anos. Após inúmeras discussões, foi então, proposto o Programa Solventes.

O Programa Solventes indicava quais os solventes que deveriam ser priorizados para as pesquisas na área de saúde do trabalhador pela Fundacentro. Esses solventes foram priorizados sob dois pontos de vista: primeiro, a sua toxicidade e segundo, o número de trabalhadores expostos.

Ao cruzarem essas informações com os dados disponíveis na época, chegou-se aos seguintes solventes em ordem de prioridade:

- benzeno,
- n-hexano,
- clorados,
- dissulfeto de carbono e metanol.

Em relação à parte analítica relacionada a esses solventes, discutiu-se os objetivos principais da Fundacentro e de seus laboratórios. A Fundacentro, como órgão de pesquisa na área de saúde ocupacional, deveria ser referência nacional inclusive de metodologia analítica na área. Portanto, os laboratórios deveriam investir em metodologia de avaliação de métodos de coleta e análise para garantir a qualidade dos resultados analíticos, e repassar esses conhecimentos a outras instituições, além de propor a formação de grupos interinstitucionais e multidisciplinares com metodologias padronizadas nas várias áreas disciplinares para chegar a resolver a exposição dos trabalhadores a esses solventes.

A partir daí, investiu-se na montagem de atmosfera controlada para dar apoio à toda a avaliação de metodologia de coleta e análise de solvente no ar.

O benzeno na época já estava em grande discussão e era polêmico em nível nacional e, os grupos multidisciplinares e interinstitucionais já estavam funcionando e amplas discussões estavam sendo realizadas para resolver a exposição dos trabalhadores ao benzeno.

O segundo solvente n-hexano, na ordem de prioridade do programa, foi adotado para iniciar os trabalhos de avaliação de metodologia de coleta e análise no ar. O n-hexano possui toxicidade específica, causa danos ao sistema nervoso periférico, e em ambiente de trabalho é encontrado principalmente nas colas de “sapateiro”, juntamente com tolueno e ou acetato de etila MEK (Metil Etil Cetona). Pretendia-se avaliar a metodologia de coleta e análise de n-hexano, tolueno, MEK e sua mistura (multicomponentes) com alta umidade relativa por tubos de carvão ativo, extração com dissulfeto de carbono e análise por cromatografia gasosa.

Já tinham sido iniciados os trabalhos de laboratório, analisadas as principais “colas de sapateiro” para conhecer a sua composição, levantadas as condições dos trabalhadores a elas expostos ⁽²⁾, quando surgiram uma pressão social e uma demanda que foi a introdução da mistura de combustível MEG (Metanol 33%, Etanol 60%, gasolina 7%) para substituir o etanol hidratado usado nos veículos, sobre a qual a Fundacentro se posicionou tecnicamente.

Devido à pressão social, o metanol que era o quarto na escala de prioridades, nos trabalhos da Fundacentro, passou a ser o primeiro. Todo o trabalho que estava sendo realizado para colas de sapateiro foi deslocado para a mistura MEG.

A mistura MEG foi a primeira metodologia avaliada e deverá servir como exemplo para as demais que já estão sendo normatizadas.

II.2. - A Introdução do Metanol em Mistura MEG como Combustível

Com a crise do petróleo em 1973, os países industrializados e em processo de industrialização perceberam a sua dependência do petróleo importado. Assim como outros países, o Brasil resolveu investir em programas de substituição do petróleo. Um desses programas foi o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), que tinha como objetivo a substituição da gasolina nos veículos automotores pelo álcool (etanol). A substituição da gasolina pelo álcool não minimizava as importações, já que não foram fortalecidos outros programas que substituiriam os outros derivados. Devido à substituição da gasolina pelo álcool, exportou-se gasolina e modificou-se a faixa de composição do diesel, devido ao excesso de leves no refino do petróleo.

Com a difusão do etanol e a ausência de uma sólida política energética do governo federal, produziu-se ⁽³⁾:

- a redução do estoque de álcool de emergência da Petrobrás,
- a queda do preço da cana cortada, desestimulando a produção,
- a queda do preço real dos combustíveis, estimulando o crescimento do consumo,
- o aumento considerável na produção de carros a álcool chegando a 95% de todos os carros produzidos no país em fins dos anos 80,
- uma diminuição da produção do álcool devido ao menor ritmo do crescimento do plantio de cana e ao desvio dessa produção para o açúcar devido à sua elevação no mercado internacional.

Desde 1985, já se previa uma falta do etanol. No final de 1989 prevendo-se um déficit na ordem de 1.660 bilhão de litros, entre fevereiro de 1989 a maio de 1990, criou-se um grupo composto por especialistas da Anfavea (Associação Nacional de Fabricantes de Veículos Automotivos, Cesp, Cetesb, IPT, Petrobrás, produtores de etanol e metanol, além de representantes do MDIC e MME iniciarem estudos para propor uma solução. A solução encontrada era

reduzir o volume de etanol adicionado à gasolina de 22% a 12% e colocar 5% de gasolina no etanol ⁽⁴⁾.

A Cetesb foi contra tais medidas e liderou uma campanha pública para voltar às concentrações anteriores com a justificativa de que haveria um aumento no nível de monóxido de carbono em até 50%, comprometendo assim, o meio ambiente. Para resolver o problema, foi proposta a substituição de etanol por metanol(4).

Após ensaios em seus laboratórios, a Cetesb chegou à conclusão que a mistura que poderia substituir o etanol e suprir o seu déficit era a mistura MEG (33% Metanol, 60% Etanol, 7% Gasolina), pois não comprometeria o meio ambiente, nem a durabilidade e o funcionamento dos veículos, com fácil distribuição, não havendo também necessidade de adaptações dos carros ⁽⁴⁾.

Foi, então, elaborado o primeiro parecer da Cetesb, que estava referendando a importação de metanol pelo MDIC ⁽⁴⁾.

O MS foi chamado a se posicionar e foi, então, realizado um parecer técnico pelo Conat, que discutia o caráter preliminar do relatório da Cetesb ⁽⁴⁾ e alertava para os riscos aos quais a população estaria exposta; sugeria que fossem adotadas outras medidas e que a solução não fosse a troca de um risco bem conhecido por outro pouco conhecido. O uso só seria tolerável em último caso, na ausência de outra alternativa, porém de caráter emergencial e por curto período de tempo.

Apesar dos pareceres do Conat e do especialista da Cesth-Fiocruz, chamando a atenção para as emissões de formaldeído, que é reconhecidamente cancerígeno, proveniente da combustão incompleta de metanol em motores de veículos. O MS considerou viável a introdução da mistura fortalecendo o MDIC e anunciou publicamente a decisão de importar 1,5 bilhão de litros de metanol ⁽⁴⁾.

Os ambientalistas de São Paulo e do Rio de Janeiro entraram com ações públicas na Justiça Federal, com pedidos para sustar a importação de metanol, alegando a sua ilegalidade, já que não tinha sido realizado o EIA.

O MME, então, encomendou um EIA a pesquisadores das seguintes instituições: Cetesb, LPAE-FMUSP (Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental da Faculdade de Medicina da USP) e IE-USP (Instituto de Eletrotécnica da USP) ⁽⁵⁾.

A “Análise crítica do estudo do impacto no meio ambiente: O uso de metanol como combustível” foi o trabalho mais detalhado sobre o EIA e, após várias discussões, concluiu ⁽³⁾:

“Objetivamente, no que concerne às providências para a crise de falta de álcool e a possibilidade do uso do metanol, o EIA é insatisfatório. Ele conclui o isolamento do metanol importado como solução única, excludente de outras medidas. Associada a esta deficiência está a precariedade da análise feita no EIA sobre a natureza da crise do álcool, buscando conciliar posições e evitando apontar responsabilidades.

O estudo é bem desenvolvido na parte de emissões para a atmosfera, mostrando que o metanol apresenta aspectos favoráveis para que possa ser utilizado nos veículos.

Não é clara, entretanto, a fixação do percentual de 33% na mistura, pois não se mostra como Anfavea/Cetesb eliminaram as outras hipóteses.

É novamente insatisfatória a parte dos riscos ocupacionais, tendendo o EIA a ser em favor do metanol, o que pode relaxar as medidas de segurança recomendadas no próprio estudo.

Fica clara pela análise crítica aqui exposta a necessidade de continuar os estudos sobre impactos do metanol e, caso se venha a adotá-los, que se imponha as condições constantes do grupo de trabalho que se reuniu na prefeitura de São Paulo sobre o metanol.”

Através de pressões da sociedade, principalmente do sindicato dos frentistas e de técnicos da área, o Ministério do Trabalho se posicionou, e através da Fundacentro (Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e

Medicina do Trabalho), seu órgão de pesquisa na área de segurança e saúde no trabalho, apresentou, então, o seu parecer técnico ⁽⁶⁾ que tinham as seguintes considerações:

“1- Existem lacunas muito importantes deixadas pelos Relatórios de Impacto Ambiental até agora elaborados, no sentido de que não levaram em conta as condições da frota brasileira, na sua grande maioria composta por automóveis com idade média de 5 anos e com motores mal regulados.

Para estes, a composição da mistura de exaustão dos canos de escapamento é muito diferente daquela emitida por carros novos, com motores regulados, o que altera em muito os poluentes emitidos. Também não foram consideradas as reações atmosféricas dos constituintes das emissões, entre si e com outros constituintes da atmosfera urbana, principalmente nos grandes centros populacionais. Neste sentido, foram completamente ignoradas as diferenciações regionais do nosso país.

2- Não existem estudos científicos absolutamente conclusivos sobre o uso de misturas combustíveis que contenham metanol.

Nos Estados Unidos, país onde os estudos sobre metanol como combustível estão mais adiantados, esta alternativa energética está sendo considerada há anos, sem, contudo, se ter chegado a conclusões cabais sobre a vantagens de seu uso em larga escala. Nesse país existem estudos que utilizam frotas-piloto que empregam metanol puro e mistura de metanol e gasolina, como combustíveis alternativos. É importante frisar que: a) estas frotas estão localizadas em cidades de médio porte, como Denver, onde se tornam mais fáceis a detecção e o controle das influências do uso destes combustíveis alternativos; b) os combustíveis contendo metanol são vendidos em postos de abastecimento especiais que só fornecem este tipo de combustível; c) todas as bombas de abastecimento são automáticas; d) os automóveis são equipados com conversores catalíticos no escapamento, o que diminui em muito as emissões de monóxido de carbono (CO), metanol e formaldeído; os bocais dos tanques de combustível dos automóveis não permitem a retirada do mesmo; e) o abastecimento é feito pelo próprio usuário, que, com certeza, terá um nível de exposição muito menor do que no caso de qualquer um de nossos “frentistas”.

3- Os riscos à saúde pública, e em especial a do trabalhador, que podem advir da utilização de tal mistura, são em grande parte desconhecidos, pois tal mistura ternária não foi sequer utilizada e muito menos estudada em nenhuma parte do mundo.

4- Há total e absoluta falta, de imediato, de uma estrutura técnico-científica capaz de acompanhar, através de monitoramento ambiental e biológico, o real nível de exposição a que estarão sujeitos os trabalhadores potencialmente expostos, quer seja falta de metodologia desenvolvida e implantada para essas medições, quer seja pela carência de recursos materiais

e humanos para executá-la. Cabe salientar aqui que apenas o desenvolvimento e a implantação de tais metodologias irão demandar não menos do que seis meses de estudos e ensaios.

5- Há falta de uma estrutura adequada de vigilância epidemiológica que possa acompanhar o estado de saúde dos trabalhadores potencialmente expostos antes, durante e depois do período de utilização da mistura combustível proposta, quer seja pelo pequeno número de profissionais disponíveis para este trabalho, quer seja pela dificuldade em levar todos, ou mesmo a maioria dos trabalhadores expostos, visto que estes se encontram dispersos, como no caso dos mecânicos de manutenção de automóveis e garagistas. Ainda em relação a este item, não podemos relevar o fato de que os exames indicados para o diagnóstico precoce de alterações provocadas pela exposição a metanol são altamente sofisticados, como os testes neurocomportamentais e os exames neurooftalmológicos, gerando uma demanda que a rede pública teria muita dificuldade, senão impossibilidade de atender.

.....”

A posição do EIA era a favor da introdução da mistura e esta era ainda apoiada por dirigentes da Sociedade Brasileira de Toxicologia, Anfavea, CESP, IPT, Petrobrás, produtores de etanol e metanol, Governo Federal através do MDIC e MME, indiretamente pelos proprietários de veículos a álcool, distribuidores e revendedores de combustíveis ⁽⁴⁾.

Outros pesquisadores e instituições apresentaram seus pareceres contrários à introdução em larga escala da mistura combustível, entre eles: Diesat (Departamento Intersindical de Saúde do Trabalhador), Fundacentro (Fundação Jorge Duprat de Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho), PST (Programa de Saúde do Trabalhador da Cidade de São Paulo), NEPE-UnB, Cesth-Fiocruz, Feema (Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente RJ), SBPE (Sociedade Brasileira de Planejamento Energético), CFM (Conselho Federal de Medicina) e várias instituições em nível municipal que conseguiram proibir a introdução das misturas em suas cidades.

Após longas audiências públicas, pressões políticas, sociais e econômicas, e muitas controvérsias, foi firmado em audiência pública, um acordo entre ambientalistas, MME e o Ibama (Instituto Brasileiro de Meio Ambiente) ⁽⁴⁾, que se concretizou na..

Licença do Ibama de operação nº002/90 válida para 180 dias corridos ⁽⁷⁾

“.....

2. CONDIÇÕES ESPECÍFICAS

2.1)....

2.2) *Realizar estudos e acompanhamento médico de uma amostra representativa dos profissionais diretamente envolvidos com a manipulação e o contato direto com combustíveis, de forma a evitar riscos inerentes da exposição crônica à mistura ternária, gasolina e óleo diesel. Esta investigação deverá, obrigatoriamente, abordar aspectos respiratórios, hematológicos e citogenéticos.*

2.3) *A Petrobrás terá que encaminhar, no prazo máximo de 20 dias, para a aprovação do Ibama, um programa de monitoramento nos principais corredores de tráfego das regiões, onde será utilizada a mistura ternária, contendo:*

a) Implantação de uma rede de monitoramento para a análise de CO, HC, Ozônio e Aldeídos, em 60 dias, a contar da data deste parecer, considerando um mínimo aceitável de pontos significativos de amostragem para a área a ser monitorada.

b) O período de amostragem deverá ser projetado para um mínimo de dois anos, no fim dos quais a rede deverá ser incorporada aos sistemas de monitoramento dos órgãos estaduais.

2.4) *O CNP deverá apresentar ao Ibama, dentro de 30 dias, um programa detalhado, com cronograma para a implantação de normas e dispositivos para a recirculação de gases e vapores de combustíveis nas operações de abastecimento de reservatórios subterrâneos e caminhões-tanques, bem como a instalação obrigatória de bocais de desligamento automático nas bombas de abastecimento de veículos. Tal programa deverá ser planejado e executado sob a coordenação do CNP e aprovado previamente pelo Ibama.*

2.5) *O Ministério das Minas e Energia apresentará ao Ibama, para aprovação em 30 dias, um Programa para o “Uso Emergencial de Combustíveis Alternativos Veiculares”, bem como providenciará e destinará as verbas necessárias à implantação, especialmente àquelas relativas aos estudos, à fiscalização e às medidas preventivas de proteção à saúde pública e ao meio ambiente. Este programa terá que incluir o estudo da adoção em larga escala do uso do gás natural em ônibus urbano e em táxis.*

2.6) *O Ministério das Minas e Energia realizará uma campanha de esclarecimento, a ser iniciada 10 dias antes do início da comercialização da mistura, visando:*

a) alcançar os grupos profissionais submetidos ao risco do manuseio do metanol (frentistas, mecânicos, petroleiros e outros) com metodologia adequada para garantir seu resultado efetivo de reduzir o risco, sob fiscalização das entidades sindicais, ambientais e de saúde pública,.

b) esclarecer a população em geral sobre o risco de sifonamento,

c) esclarecer a classe médica quanto aos procedimentos terapêuticos em casos emergenciais,

d) esclarecer a população em geral sobre primeiros socorros em caso de acidentes.

2.7) O Ministério das Minas e Energia deverá providenciar a colocação nas bombas de abastecimento da mistura ternária de inscrições preventivas, como "VENENO", acompanhada de símbolo da caveira e do alerta "USAR SOMENTE COMO COMBUSTÍVEL" e, a adição de um corante, de forma a permitir a identificação precisa da mistura ternária por parte do consumidor.

2.8) Que o Ministério do Trabalho faça cumprir a legislação existente no que se refere ao sistema de proteção dos trabalhadores que manuseiam combustíveis em geral, inclusive as normas de procedimento, informação e preparo do pessoal, equipamentos de proteção individual, especialmente luvas, calçados e óculos (segundo manual do IBP), a água corrente e as condições adequadas para higiene pessoal. (grifo nosso)

2.9) O Ministério das Minas e Energia deverá:

- recomendar ao público em geral e, especialmente, aos profissionais da área de abastecimento (frentistas), o não enchimento total do tanque combustível, pois esta prática leva, comumente, à ocorrência de extravasamento e respingos,

- recomendar aos profissionais da área de abastecimento (frentistas) um posicionamento lateral em relação ao bocal de abastecimento do veículo, minimizando, desta forma, a inalação direta dos vapores e dos riscos de respingamento por extravasamento do conteúdo do tanque.

As recomendações dos itens anteriores são válidas e também necessárias para o óleo diesel e, principalmente, para a gasolina.

2.10- O Ministério das Minas e Energia, o Ministério da Fazenda e o Ministério da Indústria e Comércio deverão apresentar ao Ibama, dentro de 30 dias uma proposta para a revisão dos dispositivos legais contratuais que estabelecem as obrigações de Álcool Etílico Hidratado Combustível-AEHA, Álcool Etílico Anidro Combustível-AEAC, gasolina com 22% de AEAC e suas matérias-prima para cada produtor, assegurando seu cumprimento integral.

Os dispositivos de garantia de fornecimento de combustíveis e suas matérias-prima deverão ser implantados, logo a seguir, pelos Ministérios

competentes. Paralelamente deverá ser feita uma revisão das metas e cotas de produção do Programa Nacional do Álcool-PNA para os próximos 3 anos.

2.11-Quanto ao enfrentamento da crise de falta de álcool e da poluição do ar, que o MME garanta a maximização da disponibilidade de álcool carburante através da importação de álcool etílico das diversas origens possíveis.

2.12-Que o Ministério das Minas e Energia recomende, ao MIC, a imediata suspensão da exportação de açúcar, enquanto perdurar a crise, inclusive da quota já autorizada e cuja cana não tiver sido processada.

2.13- Que o Ministério das Minas e Energia recomende ao MIC a suspensão das últimas autorizações de aumento da cota de açúcar, aprovadas pelo MIC, até o abastecimento de álcool no país mostrar-se regularizado, incluindo a recomposição dos estoques de segurança.

2.14-Que o Ministério das Minas e Energia promova a contenção do consumo de álcool e de gasolina através do desestímulo ao uso exagerado do automóvel, temporariamente até maio, quando se iniciar a nova safra de álcool no Sudeste. Esta contenção não deve implicar nem em proibição do uso do automóvel, nem em racionamento do álcool, mas sim, em medidas administrativas e campanha ao público. Entre outros benefícios, isto implicará na redução da poluição do ar, pois a emissão de gases de descarga dos veículos diminuirá com a menor quilometragem dos mesmos.

2.15-Que o Ministério das Minas e Energia promova progressivamente a utilização da mistura ternária em questão, em conformidade ao cronograma estabelecido pelo CNP.

Durante este processo, os Ministérios da Saúde e do Trabalho deverão controlar, avaliar e monitorar o grupo de risco e o ambiente de trabalho, particularmente a avaliação sistemática da exposição aos vapores e o acompanhamento médico, que deverá obrigatoriamente, abordar aspectos respiratórios, hematológicos e citogenéticos.

Os resultados destas campanhas deverão ser encaminhados ao Ibama mensalmente. (grifo nosso)

2.16- Recomendar ao Conama o estudo da possibilidade de acelerar as medidas de implantação do Proconve.

2.17-Os responsáveis pela elaboração do Estudo de Impacto Ambiental, assim como pela aprovação, controle e acompanhamento da mistura responderão tecnicamente, no âmbito de suas competências, por possíveis resultados em desacordo com o que ali ficou estabelecido.

.....”

Em 06/03/90, deu-se início progressivo, na distribuição da mistura MEG, dos primeiros 60 postos revendedores ⁽⁸⁾. O uso da mistura combustível MEG no Brasil ficou restrito à cidade de São Paulo e arredores. Em Minas Gerais, a distribuição aconteceu em alguns municípios, mas foi interrompida pelo órgão ambiental daquele Estado, por não estarem sendo atendidas as condições da licença do Ibama ⁽⁹⁾.

No interior de São Paulo, Câmaras Municipais, principalmente da região de Campinas e assim como as do Estado do Paraná, aprovaram leis proibindo o uso do metanol como combustível, no âmbito de seus municípios, por lhes faltarem recursos para o monitoramento ambiental e biológico e por impossibilidade da rede de saúde em diagnosticar e tratar casos de intoxicação por metanol ⁽⁹⁾.

Em setembro de 1993 tínhamos o seguinte diagnóstico ⁽⁹⁾:

A avaliação biológica dos frentistas foi realizada pelo Centro de Vigilância Sanitária da Secretaria de Saúde de São Paulo, inicialmente para garantir conclusões seguras sobre a utilização da mistura MEG. Foi estabelecida uma amostra significativa da população exposta, que terminou sofrendo acentuada redução, devido à escassez de recursos financeiros.

Segundo representantes do Centro de Vigilância ⁽⁹⁾, os trabalhos foram parciais, constituídos de uma avaliação biológica em 119 frentistas e outra em 42 frentistas da Eletropaulo. As avaliações ambientais foram realizadas em 10 postos do município de São Paulo, também devido à falta de recursos.

A Cetesb fez algumas medidas de formaldeído e de acetaldeído na Estação Cerqueira Cesar e Móoca, em sua garagem e no túnel da Av. Nove de Julho⁽⁹⁾.

Durante a apresentação desses resultados, por várias vezes, e em várias reuniões ficou clara a falta de metodologia para a avaliação da qualidade

desses resultados, tanto de ordem estatística como de metodologia de coleta e análise.

Como se sabe, só se poderá ter alguma clareza da toxicidade da mistura MEG sobre a saúde do trabalhador através de estudos epidemiológicos de longa duração, para fins de efeito crônico, garantido o seu resultado em torno de número de dados estatísticos, na qualidade dos resultados de dados clínicos, biológicos, de exposição, etc.

A Fundacentro estava iniciando em seus laboratórios testes de avaliação de metodologia de coleta e análise de solvente no ar, ao entrar nessa polêmica. Ficou, então, responsável pela avaliação de metodologia de coleta e análise de metanol no ar. Após seis meses de introdução da mistura MEG, o MME através da Petrobrás, entregou um lote de tubos de sílica gel à Fundacentro para dar início ao estudo.

Foi, então, montada uma atmosfera controlada para esta avaliação e utilizou-se o metanol como solvente-exemplo, para criar procedimentos, normas e testes de validação para outros solventes em ambiente de trabalho.

É bom lembrar que a avaliação e a padronização dessa metodologia são um item muito pequeno de todo o acompanhamento da saúde do trabalhador, e resultados das análises de concentração de um solvente no ar, ou do solvente e/ou seu metabólito em material biológico em comparação com os limites legais não são nexos causais de doenças ou de saúde ⁽¹⁰⁾.

III - METANOL: PROPRIEDADES E TOXICIDADE

Sinônimos: Álcool metílico, carbinol, álcool de madeira, espírito de madeira, nafta de madeira, etc. ⁽¹¹⁻¹³⁾.

Metanol é um líquido incolor, volátil, com odor levemente alcoólico ^(11,13), cujo limite olfativo está entre 2000ppm a 8000ppm ⁽¹²⁾.

III.1. - Toxicologia do Metanol

O metanol pode ser introduzido no organismo através das vias respiratórias, digestivas, e/ou cutâneas, sendo rapidamente absorvido e distribuído por todos os tecidos, concentrando-se nos de alto conteúdo hídrico, como fluidos cérebro-espinhal e intraocular⁽¹³⁾

Ele é biotransformado e eliminado do organismo em taxas próximas a 1/5 do etanol.

A maior parte do metanol biodisponível segue o caminho da oxidação metabólica, gerando, como metabolitos ou produtos de biotransformação, o formaldeído e o ácido fórmico, tidos como os responsáveis pela toxicidade do metanol sendo que a biotransformação do metanol nos roedores é diferente da que ocorre nos primatas⁽¹³⁾.

Os pulmões podem eliminar de 20% a 70% do metanol inalado, enquanto cerca de 3% são eliminados na urina sob a forma inalterada ou após a metabolização. Do metanol ingerido, aproximadamente 20% são eliminados pela urina sob a forma de ácido fórmico, durante um período de até oito horas, sendo sua relação urina/sangue de aproximadamente 1/3, semelhante a do etanol.

O metanol tem um período de latência para manifestações toxicológicas relativamente longo, entre 8 a 36 horas, após a ingestão.

No homem, o efeito tóxico do metanol decorre da combinação entre o sistema nervoso central, a acentuada acidose, também provocada pela formação de ácido fórmico e a nocividade do formaldeído para as células da retina ⁽¹³⁾.

Embora a intoxicação por metanol tenha ocorrido primeiramente pela adulteração de bebidas alcoólicas, esses sintomas podem ocorrer por inalação e absorção através da pele ⁽¹⁴⁾.

Exposição Aguda^(6, 11, 12):

- **inalação:**

- distúrbios locais: irritação, coceira na pele, dermatite e eczema de pele.

- distúrbios neurológicos: dor de cabeça, fadiga, insônia, vertigens, tremores, visão turva, restrição de campo visual, visão dupla e cegueira.

- distúrbios digestivos: náuseas, vômito e cólica.

- **contato com a pele:** pode ser absorvido pela pele em quantidades tóxicas, além de provocar dermatites

- **contato com os olhos:** o vapor pode irritar os olhos e o contato com o líquido pode causar lesões de córnea reversíveis.

- **ingestão:** O metanol é rapidamente absorvido pelo trato gastrointestinal e pode levar ao aparecimento de efeitos graves. Uma dose de 30-100mL, pode ser fatal ao homem. Os sintomas podem ocorrer entre 1 a 30 horas após a ingestão.

- **distúrbios digestivos:** náuseas, vômitos, diarreia e dor abdominal decorrente de pancreatite severa.

- **distúrbios neuropsíquicos:** dor de cabeça, vertigens, embriaguez, astenia, sonolência, coma, dilatação de pupilas, diminuição de campo visual e cegueira.

- **distúrbios hemodinâmicos:** hipotensão e insuficiência cardíaca. A morte pode ser consequência de insuficiência respiratória e cardíaca.

Exposição crônica^(6,11,12)

- **pele:** provoca dermatite e eritema
- **sistema nervoso:** náuseas, dor de cabeça, vertigens e alterações da atividade elétrica cerebral. Pode também, após exposições prolongadas, levar a lesões no nervo óptico com o surgimento de embassamento da visão, dores nos olhos, fotofobia, redução da acuidade visual, com quadro de dilatação e edema de pupila⁽⁶⁾ e cegueira.
- **carcinogenicidade:** não existem dados ⁽¹²⁾
- **teratogenicidade e embriotoxicidade:** não existem efeitos em seres humanos relatados na literatura ⁽¹²⁾
- **mutagenicidade :** nenhum dado ⁽¹²⁾

A exposição contínua e prolongada do homem ao metanol pode causar efeitos qualitativos similares àqueles de exposição a altas concentrações (exposições agudas). Essa informação está baseada em um número limitado de casos na literatura e de poucos estudos epidemiológicos, geralmente documentados inadequadamente ⁽¹⁵⁾.

O HEI (Health Effects Institute) preparou um documento para a EPA, com o objetivo de avaliar a saúde da população em consequência da inalação de vapores de metanol emitidos de veículos movidos a metanol durante o

enchimento do tanque de automóveis "self-service". O instituto conclui que o efeito potencial sobre a saúde da exposição crônica aos vapores de metanol não está bem claro ainda. Os efeitos crônicos da exposição ao metanol não são bem conhecidos ⁽¹⁵⁾.

Nesse trabalho foram feitas avaliações ambientais, em postos de abastecimento, garagens e ar urbano. As concentrações encontradas foram baixas, mas é bom lembrar que todos os carros possuem catalisador e os postos de abastecimento usam sistema "self-service" e têm bicos automáticos com refluxo dos vapores.

São relatados casos de cegueira pela exposição (inalação e contato com a pele) prolongada a baixas concentrações de metanol ^(16,17).

Exposições crônicas combinadas de monóxido de carbono e metanol podem levar à arteriosclerose cerebral ⁽¹⁸⁾.

III.2. - Limites de Exposição Ocupacional

Os limites de exposição ocupacional são divididos normalmente em:

- limite médio ponderado pelo tempo
- limite de exposição de curta duração

Limite médio ponderado pelo tempo, no Brasil, conhecido como limite de tolerância (L.T) para 8 horas por dia, 48 horas por semana

Limite de exposição de curta duração, no Brasil, conhecido como valor máximo (VM) que não pode ser ultrapassado em momento algum.

Além desses limites, também existe a notação "pele", que chama a atenção para a possibilidade da absorção pela pele dessa substância e, portanto, se um trabalhador estiver inalando um contaminante, e estiver também

em contato com a pele, os limites de tolerância não terão significado, pois existem duas vias de penetração.

A seguir a tabela 1 mostra o limite de tolerância (LT) e o valor máximo (VM) em diversos países.

TABELA 1 - Limite de tolerância e valor máximo para metanol em vários países

País	L.T.(ppm-mg/m ³)	V.M.(ppm-mg/m ³)
Estados Unidos	200-260	250-310
Reino Unido	200-260	250-310
Alemanha	200-260	250-310
França	200-260	250-310
Suécia	250-310	250-310

No Brasil, o Ministério do Trabalho estipula como limite de tolerância para ambiente de trabalho 156ppm, o que equivale a 200mg/m³, para uma jornada de oito horas por dia, 48 horas por semana, classificada a insalubridade decorrente do uso de metanol de maneira inadequada, como sendo grau máximo. Além disso, considera-se também a pele como via de penetração⁽¹⁹⁾.

O indicador biológico é uma substância, elemento químico ou atividade enzimática, cuja concentração (ou atividade) em fluido biológico apresenta correlação com exposição ambiental ⁽²⁰⁾.

O metanol é um constituinte natural do sangue, urina e ar expirado, formado provavelmente, pela atividade da microflora intestinal e/ou outros processos enzimáticos, podendo ser considerados valores normais em torno de 0,73mg/L na urina (faixa de 0,32-2,61mg/L) ⁽²¹⁾.

Quando a exposição é mais ou menos constante durante o turno de trabalho, a concentração do metanol em amostras de urina no fim da jornada correlaciona-se com a intensidade de exposição. Após a exposição dos trabalhadores a 200ppm de metanol por um período de oito horas, a

concentração de metanol na urina colhida no fim da exposição é de aproximadamente 7mg/L ⁽²²⁾.

Quando a concentração de metanol no ar varia muito durante a jornada de trabalho, é melhor medir o metanol em amostras de urina total de todo o período de trabalho, a fim de estimar a dose de metanol absorvida pelo organismo.

No Brasil, o limite de tolerância biológico-LTB para o metanol é 5mg de álcool inalterado por litro de urina ⁽²³⁾.

IV - METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE COLETA E ANÁLISE DE GASES E VAPORES NO AR

IV.1. - Métodos de Geração de Gases e Vapores de Concentração Conhecida

Na literatura, esses métodos são conhecidos como atmosferas-padrão, atmosferas-teste e atmosferas controladas. Esses métodos são utilizados, principalmente, com as seguintes finalidades:

- calibração de instrumentos,
- validação de métodos de coleta e de análise,
- testes de qualidade de filtros industriais,
- testes de qualidade de filtros para máscaras de proteção individual,
- testes de toxicidade em animais de experimentação,
- comparação de métodos de coleta e análise, etc.

Não existe nenhum método geral para a produção de atmosferas controladas, o sistema pode ser adequado para um ou mais contaminantes e não servirá para outros, ou ainda, pequenas modificações nesse sistema serão suficientes.

Antes de decidir qual o sistema adequado para o nosso propósito, é necessário conhecer com exatidão a concentração, as propriedades físico-químicas, os volumes e as vazões de cada experimento que se quer realizar, o custo de instalação e a precisão necessária.

A maior fonte de erro no sistema de geração de gases e vapores é a medida e o controle de vazão do ar de diluição. Portanto, deve-se trabalhar com o melhor equipamento de controle e medida de vazão.

Para se gerar uma atmosfera de concentração conhecida de um gás ou vapor, é necessário ter uma fonte de um gás como diluição para gerar baixas concentrações .

IV.1.1. - Fontes e purificação do ar de diluição ^(24, 25)

No laboratório, a fonte mais comum de gás de diluição é o ar comprimido proveniente de um compressor ou de um cilindro. O gás de diluição deverá apresentar um alto grau de pureza.

Se o gás utilizado for de um compressor, será necessário um sistema de purificação, por possuir uma série de contaminantes que comprometem o sistema.

O ar de compressor tem como principais contaminantes as neblinas de óleos, CO₂, NO₂, CO e vários hidrocarbonetos, além é claro, de água; podem também apresentar gases ácidos e partículas de pó de resíduos das tubulações.

O vapor de água é o maior contaminante do ar de compressor. A extração da água pode ser feita por adsorção, absorção, refrigeração ou combinações desses métodos.

O método de retirada de água mais comum em laboratório é o uso de secantes sólidos, pois são fáceis de se encontrar comercialmente, estocar e muitos podem ser regenerados facilmente por aquecimento.

Os secantes sólidos com maior capacidade e maior eficiência para a retirada de água são o perclorato de magnésio anidro e o óxido de bário ^(24, 25).

O perclorato de magnésio é o mais eficiente. As desvantagens do perclorato de magnésio são : o alto custo, a dificuldade de regeneração e a sua tendência de formar misturas explosivas em presença de substâncias orgânicas. O perclorato de magnésio anidro é conhecido comercialmente como anidrona ou dehidrita.

O sulfato e o cloreto de cálcio são estáveis e podem ser rapidamente regenerados (duas horas a 200°C).

A sílica gel, comparada com os outros secantes, possui uma eficiência moderada. A sua grande vantagem é que se pode regenerá-la indefinidamente e, comercialmente é revestida com cloreto de cobalto que serve como indicador da sua saturação.

Existem peneiras moleculares comerciais muito eficientes para todo tipo de separação de contaminantes.

Entre os secantes líquidos, o mais utilizado é o dietilenoglicol. Geralmente, os secantes líquidos têm maior capacidade do que os sólidos e podem ser regenerados por aquecimento ou por evaporação a vácuo, como a glicerina.

Um dos métodos mais eficientes para se retirar água de um fluxo de ar é por condensação em trompas criogênicas.

Os vapores orgânicos podem ser retirados por carvão ativo ou por combustão em um forno. O método mais utilizado em laboratório é o carvão ativo, devido à facilidade de manuseio e recuperação e à alta eficiência.

Alguns tipos de peneiras moleculares são utilizados para a retenção de neblinas de óleos, devido ao seu peso molecular e ao seu tamanho.

O ar proveniente de um compressor pode arrastar gases ácidos como HCN, HCl, SO₂, CO₂ e também CO.

O dióxido de carbono, assim como o vapor de água, pode ser absorvido por ascarita, que é hidróxido de sódio sobre uma matriz de amianto.

O monóxido de carbono pode ser oxidado a CO₂ por hopcalite (nome comercial de uma mistura de óxido de cobre e manganês); uma vez transformado cataliticamente, a CO₂ pode ser absorvido por ascarita ou por uma mistura de hidróxidos de sódio e cálcio.

Existe uma grande variedade de filtros comerciais para reter partículas. Fundamentalmente, estão caracterizados por sua resistência química (acetato de celulose, teflon, fibra de vidro, PVC, etc) e pelo tamanho de seus poros. Se escolhermos um filtro com porosidade pequena, estamos aumentando a eficiência de filtração, mas por outro lado, aumentando a perda de carga, e vice-versa.

IV.1.2. - Medida da vazão dos gases ^(24- 32)

A precisão e a exatidão na concentração de uma atmosfera contaminada são função da exatidão com que se medem as vazões tanto do gás de diluição como do contaminante. Por isso, para se medir vazões e volumes de ar, é necessário recorrer a métodos e equipamentos específicos.

Padrões primários

Os padrões primários para medidas de volume e vazão de ar podem ser: espirômetros, tubos Pilot, buretas graduadas e modificações desses.

Os espirômetros consistem em um flutuador em forma de campânula, colocado em um recipiente contendo água e óleo. O peso da campânula é compensado com um contrapeso para que a resistência seja mínima.

Os tubos de Pilot medem velocidades de fluidos de pressão dinâmica.

Outro equipamento muito utilizado e o mais comum em laboratórios é a bureta graduada, conhecida também como medidor de fluxo de ar por bolha de sabão. Esse equipamento pode ser utilizado tanto para aspiração como para impulsão do gás. O fluxo de gás é determinado pelo tempo que uma bolha de sabão percorre determinado volume da bureta. Sistemas mais aperfeiçoados podem ser encontrados no comércio. Esses sistemas utilizam células fotoelétricas e, com isso, permitem medir fluxos altos em que a bolha de sabão percorre pequenos volumes com grande precisão e exatidão.

Padrões secundários

Os equipamentos mais comuns usados no laboratório para as medidas de vazões e que estão classificados como padrões secundários são: “dry meter”, “wet meter”, rotâmetros, orifícios medidores, orifícios críticos, etc.

Os rotâmetros constam de um tubo de secção variável, com escala graduada e um flutuador que pode ser de diversas formas. A altura que alcança o flutuador comparada com a escala graduada nos dá o fluxo que atravessa o rotâmetro.

Os orifícios medidores podem ser utilizados até vazões máximas de 50 litros/min, tendo como princípio a diferença de pressão entre a entrada e a saída do orifício.

O orifício medidor se considera orifício crítico ^(33, 34), ou seja, aumentando-se a pressão de entrada desse, a vazão do gás na saída não se modifica. Existem muitos outros sistemas de medidas de vazão, entre eles: de transferência térmica, mecânicos, eletromecânicos, etc. Entre os métodos mecânicos, o mais difundido é o anemômetro. Normalmente, esse equipamento é utilizado em sistemas de ventilação.

O método eletromecânico tem como princípio a força que um gás exerce sobre um elemento do equipamento, geralmente um disco colocado perpendicular à direção do fluxo. Essa força é transmitida a um sistema elétrico.

IV.1.3.-Sistemas geradores de gases e vapores de concentração conhecida^(24- 29, 31, 35, 36)

Esses métodos podem ser sistemas estáticos e dinâmicos.

IV.1.3.1. - Sistemas estáticos

Os sistemas estáticos de produção de atmosferas-padrão consistem na introdução de uma pequena quantidade de contaminante (volume conhecido). O gás ou vapor se difunde homogeneamente no interior do recipiente e, se conhecermos as condições de operação (pressão e temperatura) e as características do composto (peso molecular e densidade), teremos uma concentração conhecida de contaminante.

As vantagens desse sistema estão na facilidade de construção, de geração de multicomponentes e do custo. E como desvantagem estão a necessidade de recipientes de grande volume, a adsorção dos contaminantes, a permeação e o limite das concentrações produzidas (da ordem de dezenas de ppm(s) em níveis de porcentagem) ⁽²⁷⁾.

O recipiente pode ser rígido, flexível ou cilindro calibrado de pistão ^(26, 38).

Recipientes flexíveis

Os contaminantes líquidos são introduzidos no sistema de calibração por uma microseringa ou micropipeta. Os gases são manuseados com uma seringa de gás (gas tight), como podemos ver na figura 1.

FIGURA 1 - Sistema estático para geração de gases ou vapores de concentração conhecida - recipiente flexível ⁽²⁶⁾

As misturas podem ser preparadas em sacos plásticos, geralmente em "Teflon[®]", "Nylar[®]" e "Mylar[®]" aluminizado.

O saco plástico é, então, cheio e esvaziado, várias vezes, para remover contaminantes residuais. Sendo, então, conectado a um medidor de fluxo ou de volume como "wet" ou "dry gas meter". Enquanto está enchendo, o contaminante é introduzido por um dos métodos mostrados na figura 1.

A mistura de calibração deve ser usada imediatamente, pois a concentração inicial freqüentemente decai com o tempo, (permeação). O decaimento será menor se o saco plástico for primeiro pré-condicionado, como descrito acima.

Recipientes rígidos

Geralmente são utilizados garrafões ou frascos de vidro, podendo ser também recipientes de plásticos ou metal, desde que as interações com os gases contaminantes sejam negligenciáveis. O volume do frasco é obtido

volumetricamente por enchimento com água. O tamanho usual do recipiente é da ordem de 20 a 40 litros, o suficiente para que não haja excesso de diluição pela retirada de uma pequena amostra de gás ou vapor ⁽²⁶⁾.

O frasco é mostrado na figura 2. Inicialmente é purgado com ar puro, para remover qualquer resíduo de contaminante; a seguir, esse é injetado diretamente no frasco através de um septo de borracha.

FIGURA 2 - Sistema estático para geração de gases e vapores de concentração conhecida - recipiente rígido com agitador mecânico ⁽²⁶⁾.

Os gases e os vapores são misturados por um agitador mecânico ou barra magnética ⁽²⁶⁾.

Algumas modificações foram feitas para remover amostras sem que haja um grande efeito de diluição ou variação de pressão dentro do frasco.

Na figura 3, há frascos em série para reduzir o efeito da diluição quando a amostra é retirada.

FIGURA 3 - Sistema estático para geração de gases e vapores de concentração conhecida recipientes rígidos em série ⁽²⁶⁾

Para se retirar uma amostra de um recipiente rígido sem causar efeito de diluição ou queda de pressão interna, pode-se usar também um artifício, colocando-se um balão dentro do recipiente na entrada do gás diluente, como mostra a figura 4.

FIGURA 4 - Sistema estático para geração de gases e vapores de concentração conhecida- recipiente rígido com balão ⁽²⁶⁾

Cilindro calibrado com pistão

A figura 5 ilustra um frasco com pistão; o contaminante é introduzido através da abertura e o pistão é acionado até o volume desejado, e espera-se cerca de 15 minutos para a mistura se completar.

FIGURA 5 - Cilindro de pistão para geração de gases e vapores de concentração conhecida ⁽²⁶⁾

IV.1.3.2. - Sistemas dinâmicos

Nos **sistemas dinâmicos**, o fluxo de ar e o fluxo dos contaminantes são cuidadosamente controlados para produzir uma razão de diluição conhecida. Sistemas dinâmicos oferecem uma contínua produção da mistura. Os gases e os líquidos podem ser usados nesses sistemas; com os líquidos é necessária a sua conversão ao estado de vapor.

As **vantagens** desse sistema estão na produção contínua de mistura diminuindo, assim, as perdas por adsorção dos contaminantes, atingindo concentrações ao redor de ppb(s) e como **desvantagens** temos a complexidade do sistema e o custo elevado.

Supondo que todo o contaminante introduzido pela seringa é volatilizado, o cálculo da concentração gerada, considerando-se a mistura um gás ideal, vem a ser:

$$C = \frac{(22,4 \times 10^6) \times \frac{T}{273} \times v_l \times \rho}{v_{ar} \times M}$$

C : Concentração gerada em ppm.

T : Temperatura do sistema em K

v_l : Vazão do contaminante em mL/min.

ρ : Densidade do contaminante em g/mL.

v_{ar} : Vazão do ar em L/min.

M : Massa molecular do contaminante em g/mol.

A figura 6 ilustra uma bomba perfusora. Nesse sistema, a medida do fluxo do ar e do líquido a ser infundido deve ser precisa e exata.

FIGURA 6 - Bomba perfusora

Pressão de vapor ^(37, 47- 49)

Esse método é muito empregado principalmente para misturas em ar, cujo vapor seja um líquido pouco volátil. O ar é passado sobre ou borbulhado em um líquido, que está submerso em um banho à temperatura constante, e então, misturado a uma vazão de ar conhecido, diluente. Teoricamente, o vapor do líquido no ar transportado através do recipiente termostatzado deverá estar saturado, nessa temperatura. Na prática, a saturação é menor em um único equipamento devido a problemas de transferência de calor e na redução da temperatura do líquido evaporado, por causa do calor de evaporação.

Para reduzir esse efeito, o ar a ser saturado deverá passar por um pré-saturador a uma temperatura de 3 °C a 5 °C acima da temperatura final. Isso pode ser feito borbulhando o ar por uma série de vasos a uma temperatura mais alta. O número de borbulhadores depende da substância, mas normalmente três borbulhadores, em série, conseguem uma saturação acima de 90%. O ar é resfriado à temperatura que se quer realizar o experimento, e borbulhado através de outra série de borbulhadores à temperatura que se deseja; ao atravessar essa série de borbulhadores, esse ar saí, saturado a 100%. O ar saturado, normalmente, deve ser diluído.

A concentração do vapor é calculada através da relação de pressão de vapor na temperatura final de saturação e da pressão no sistema.

Supondo que a saturação é 100%, as concentrações podem ser calculadas a partir das pressões de vapor pela seguinte fórmula:

$$C = \frac{10^6 \times P_c}{P} (ppm)$$

C: Concentração gerada em ppm

P_c : Pressão de vapor do contaminante à temperatura do sistema

P: Pressão total do sistema

A pressão de vapor de um líquido a uma determinada temperatura pode ser calculada pela fórmula:

$$\text{Log}P_c = A - \frac{B}{C + t}$$

sendo:

P_c : Pressão de vapor do contaminante à temperatura do sistema.

t : Temperatura em °C

A, B, C : Constantes características de cada substância (tabeladas em "Hand Book" de físico-química))

A figura 7 ilustra um exemplo de sistema de pressão de vapor. Nesse sistema, a precisão e a exatidão nas medidas de temperatura dos banhos e nas medidas de vazão do gás de diluição são os dados mais importantes.

FIGURA 7- Sistema de pressão de vapor⁽³⁸⁾

Permeação^(50- 56)

Um dos métodos para produção de atmosferas controladas para baixas concentrações são os tubos de permeação. Consistem de pequenos tubos cilíndricos construídos, geralmente, em teflon de diferentes espessuras e

comprimentos, fechados em seus extremos por esferas de vidro ou tampas do mesmo material do cilindro.

São comercializados em polietileno, acetato de polivinila, nylon 6, poliéster, etc. Dentro desses tubos estão os gases de interesse que podem ser introduzidos por resfriamento, por pressão ou pela combinação desses dois métodos.

O tamanho e a espessura das paredes do tubo determinam a quantidade de amostra que atravessa as paredes. O diâmetro interno do tubo normalmente é de 1/6 a 1/4 de polegadas, e seu comprimento entre 2 cm a 30 cm. A vida do tubo de permeação dependerá fundamentalmente da temperatura de sua utilização e do armazenamento.

Os tubos de permeação são empregados para misturas de gás-padrão na faixa de partes por milhão e são utilizados especialmente para a calibração de aparelhos de medidas de poluição de ar.

A permeação do gás através das paredes do tubo é basicamente um processo de difusão.

A quantidade de gás q_d , que difunde através das paredes do tubo, é dada pela seguinte equação:

A : Área externa do tubo

D : Constante de difusão

S : Constante de solubilidade do gás na membrana

L : Espessura da membrana

$P_{1,2}$: Pressões totais interna e externa ao tubo

P_G : Constante de permeabilidade do gás

A concentração C gerada por um tubo permeável será dada pela equação:

$$C = \frac{(22,4 \times 10^6) \times \frac{T}{273} \times \frac{760}{P} \times Q_p}{QM}$$

onde:

T : Temperatura do sistema em K.

P : Pressão do sistema em mmHg

Q_p : Vazão de permeação em g/min

M : Massa molecular do contaminante em g/L.

Q : Vazão do gás de diluição L/min

As medidas que na prática devem ser realizadas de forma precisa e exata são: a quantidade difundida pelo tempo, que pode ser feita através da medida da variação de massa do tubo de permeação pelo tempo, pela vazão do gás de diluição e pela temperatura em que o tubo é termostatizado.

A figura 8 ilustra alguns exemplos de tubos de permeação utilizados experimentalmente.

FIGURA 8- Alguns sistemas de permeação encontrados descritos na literatura ⁽³⁶⁾

Difusão ^(38, 47, 53, 55-60)

Os gases e vapores têm a propriedade de difundir-se através de tubos a uma vazão constante se a temperatura, os gradientes de concentração e a geometria do tubo permanecerem constantes. O fenômeno de difusão é aplicado à produção de atmosferas controladas para baixas concentrações de gases e vapores.

A concentração gerada por difusão em uma atmosfera controlada é dada pela equação:

$$C = \frac{10^6 \times q_d}{Q}$$

C: Concentração gerada em ppm

q_d : Quantidade de substância difundida mL/min.

Q: Vazão do gás de diluição L/min

A quantidade q_d de difusão dependerá das características do vapor em questão e das propriedades geométricas do tubo, podendo calcular a partir da expressão:

$$q_d = \frac{D \times M \times P \times A}{L \times R \times T} \times L_n \frac{P}{P - P_v}$$

q_d : Quantidade de substância difundida g/s.

D: Coeficiente de difusão em cm²/s.

M: Massa molecular do contaminante em g/L.

P: Pressão do sistema em mmHg

A: Área de secção reta do tubo em atmosferas

T: Temperatura do sistema em K.

R: Constante dos gases em $\frac{\text{mL} \times \text{atm}}{\text{K} \times \text{mol}}$

L: Comprimento do tubo difusão em cm.

P_v : Pressão de vapor do contaminante em atm. à temperatura T.

Os coeficientes de difusão são tabulados na literatura.

A figura 9 ilustra um sistema de difusão.

FIGURA 9- sistema de difusão descrito na literatura⁽²⁶⁾

As medidas que na prática devem ser realizadas de forma precisa e exata são a quantidade difundida pelo tempo, que pode ser feita através de medida de variação de massa da célula de difusão pela variação de tempo da difusão e pela quantidade de gás de diluição.

Eletrólise⁽²⁴⁾

Muitos gases como arsenamina, estibina, ozônio, cloro, dióxido de nitrogênio, etano, etc podem ser gerados em laboratório por procedimentos eletrolíticos.

A eletrólise de uma solução tem lugar quando se aplica uma diferença de potencial entre os eletrodos submersos numa dada solução. Essa diferença de potencial é diretamente proporcional à quantidade de gás liberado em cada

eletrodo e que pode ser misturado a uma corrente de gás de diluição. A figura 10 ilustra um esquema que pode ser utilizado em atmosferas dinâmicas.

FIGURA 10 - sistema de geração de gases através de eletrólise ⁽²⁴⁾

A concentração produzida por esse sistema é baseada na lei de Faraday:

$$I = z \times F \times q_m$$

sendo:

I : Intensidade da corrente em amperes

z : Número de moles necessário para liberar um mol de gás.

F : Corrente de Faraday (96489)

q_m : Quantidade de produção de gás em Mols/s.

O cálculo da concentração do gás gerado é então:

$$C(ppm) = \frac{10^6 \times q_m}{q_d} = \frac{10^6 \times I}{z \times F \times q_d}$$

I : Intensidade da corrente em amperes

q_d : Quantidade de gás de diluição em L/min.

Reação química ^(24, 37)

Um sistema por reação química para geração de atmosferas de concentração conhecida deverá ser escolhido quando o contaminante que se quer estudar não for estável, ou muito reativo, ou não ser encontrado comercialmente, ou ser muito caro.

Um exemplo de reação química utilizada para a geração de atmosfera controlada é a geração de ácido clorídrico:

Conhecendo-se a estequiometria da reação e as condições de trabalho (pressão e temperatura) e a vazão do ar de diluição pode -se calcular a concentração gerada.

Antes de selecionar uma reação química para produzir atmosferas controladas, é necessário considerar dois fatores :

- os produtos da reação possuem uma razoável estabilidade no tempo após a mistura e
- a reação procede quantitativamente segundo a sua estequiometria.

Os sistemas estáticos são muito úteis para a construção de curvas de calibração.

Com exceção de alguns tubos de permeação e células de difusão, os sistemas de geração de atmosferas controladas não são encontrados comercialmente, e precisam ser confeccionados e montados. O sistema instalado dependerá de vários fatores, e que devem ser levados em conta antes de se fazer o investimento.

Abaixo, a tabela 2 resume os tipos mais comuns para a geração de atmosferas controladas e suas especificações ⁽²⁴⁾.

TABELA 2 - Resumo dos tipos mais comuns para geração de atmosferas controladas e suas especificações ⁽²⁴⁾.

Método	Faixa de Concentração	Pressão de Operação (atm)	Perdas por Adsorção	Custo de Instalação	Tempo Necessário para Estabilizar Amostra	Complexidade do Equipamento
Sistema Estático	PPM-50%	0,001-150	média -alta	baixo	vários minutos	baixa
Sistemas Dinâmicos						
Injeção	1ppm-0,1%	≥1	baixa	médio-alto	≅ 1 min.	média-alta
difusão	0,1ppm-500ppm	~1	baixa	médio	vários minutos	baixa -média
permeação	50ppm-200ppm	~1	baixa	baixo-médio	vários minutos	baixa -média
pressão de vapor	50ppm-10%	~1	baixa	médio	≅ 5 min	baixa
eletrólise	ppm-1%	~1	baixa	médio	vários minutos	média
reação química	ppm-1%	~1	baixa-média	médio	vários minutos	média

Não existe somente um método para a preparação de padrões gasosos em ambientes em geral. Para ambiente de trabalho os sistemas mais indicados são os métodos dinâmicos, apesar de terem um custo mais elevado de instalação e serem muito complexos.

Segundo Goyanes ⁽²⁹⁾, em 1987, o método mais utilizado na bibliografia consultada para atmosferas controladas, segundo o número de artigos revisados, é o sistema dinâmico por injeção, com um total de 123 artigos selecionados, incluindo-se os métodos analíticos normatizados pelo NIOSH.

A tabela 3 lista alguns contaminantes gerados por vários métodos pela NIOSH ⁽²⁵⁾.

TABELA 3 - Alguns contaminantes gerados por vários métodos⁽²⁵⁾

Pressão de Vapor	Tubos de Permeação	Bomba Perfusora /Injeção	Cilindro de Gás e Sistema de Diluição
tricloroetileno mercúrio cloreto de metileno tolueno acetona hexano estireno dissulfeto de carbono MEK TDI benzeno Epicloroedrin metanol PCB's dietil mercúrio 2 nitropropano Acrilonitrila DBCP Tricloronitrometano dimetil etilamina cloreto de vinilideno	NO ₂ SO ₂ H ₂ S NH ₃ CL ₂ cloreto de vinila acrilonitrila HCN	cloreto de metileno epiclorohidrin acroleína dissulfeto de carbono hexano MEK	CO CO ₂ metano NH ₃ cloreto de vinila arsina níquel carbonila HF óxido de etileno N ₂ O cloreto de metila

Como pode ser visto na tabela 3, o NIOSH utilizou o sistema de pressão de vapor para a geração de vapor de metanol.

Na prática, os ambientes em geral e os ambientes de trabalho, em particular, possuem uma atmosfera complexa de multicomponentes. A literatura descreve sistemas para um único componente.

O NIOSH montou um sistema de geração de vapor de multicomponentes gerados por bomba perfusora ⁽⁶¹⁾, tendo como objetivo "Proficiency Analytical Testing (PAT)".

IV.2. - Métodos de Coleta de Amostra ^(26, 27, 30, 32, 62, 63)

Quando, por algum motivo, não é possível fazer a medida de concentração atmosférica de um contaminante diretamente no local contaminado, uma amostra da atmosfera pode ser colhida e analisada em laboratório. A escolha do método para uma aplicação particular depende da natureza do problema e das facilidades técnicas encontradas. Dois tipos de

procedimento de coleta de amostras são usados. Uma amostra total, na qual a coleta inclui o ar, e outra amostra seletiva, na qual algum procedimento é usado para separar e reter uma parte da amostra, que contém a substância de interesse em analisar.

As amostras totais e seletivas também podem ser classificadas em instantâneas e integradas no tempo. As amostras instantâneas são aquelas que representam a concentração do contaminante naquele exato momento, enquanto que, a amostra integrada pelo tempo representa a concentração média durante o período de coleta da amostra.

IV.2.1. - Amostra total

IV.2.1.1. - Amostra instantânea

Amostras instantâneas de gases podem ser coletadas em frascos rígidos de vidro, metal ou sacos de plástico que podem ser polietileno, Saran[®], Mylar[®], Tedlar[®], e revestidas com alumínio, em volumes de até 120 litros. A amostra é introduzida em um balão, manualmente ou com uma bomba movida à bateria, e em tubos coletores de pyrex[®] de até 300 mL de capacidade, os quais podem ser despressurizados em laboratório e abertos no local a serem amostrados.

Frascos de vidro ou metal, que não possam ser despressurizados, podem ser preenchidos com uma bomba ou um sistema de vasos comunicantes através de uma solução não interferente ao contaminante a ser analisado.

IV.2.1.2. - Amostra integrada no tempo

A aparelhagem descrita para amostras instantâneas pode ser utilizada se o fluxo for limitado a valores tão pequenos, que a coleta da amostra ocorre continuamente durante um intervalo de até oito horas. A velocidade de fluxo da amostra em um frasco despressurizado depende da diferença de pressão dentro e fora do amostrador. Para amostras integradas no tempo em longos períodos, válvulas especiais são utilizadas para manter o fluxo constante. Dois

métodos para manter a velocidade de coleta de amostra constante foram descritos: um que depende das características do orifício crítico, e o outro que usa uma válvula de controle de fluxo variável.

IV.2.2. - Amostra seletiva

Em uma coleta de amostra seletiva, somente uma parte dos contaminantes é coletada, ou seja, parte que inclui os componentes que se quer medir. Certos sistemas coletam todos os componentes atmosféricos que têm alguma propriedade em comum, como condensação em uma certa temperatura ou absorção em determinadas substâncias. Os sistemas de "traps" químicos são usados para absorver aqueles componentes que possuem alguma reação química em comum.

O método de coleta de amostra seletiva possui algumas vantagens, como a redução drástica do volume retido, já que os gases encontrados na atmosfera não são coletados e o contaminante interessado é concentrado, o que é interessante para a determinação analítica.

Porém, essas técnicas introduzem um número de fontes de erros como: reações químicas nos sistemas de absorção ("trapping"), dificuldade em manusear pequenas quantidades e retenção incompleta dos contaminantes interessados.

IV.2.2.1. - Amostra instantânea

Nesse caso, pode-se usar um frasco rígido de vidro despressurizado, com um reagente químico ou absorvente que interage com um contaminante de interesse que deve ser analisado em laboratório pela técnica analítica mais recomendada.

IV.2.2.2. - Amostra integrada pelo tempo

As amostras integradas pelo tempo de um gás ou vapor são coletadas em frascos lavadores, absorvedores ou "impinger"; por "trapping" de condensação; em adsorventes sólidos (carvão ativo, carbosieve B, sílica gel, alumina, etc).

IV.2.2.2.1 - "Scrubbing" de solventes

Os gases atmosféricos são borbulhados através de um solvente, no qual se dissolvem e ficam retidos os componentes a serem medidos. A eficiência de operação do sistema é afetada pela pressão de vapor do solvente e da substância que está sendo coletada. A eficiência de absorção depende também da concentração do contaminante a ser analisado na mistura.

IV.2.2.2.2. - "Trapping" de um reagente químico específico

Em vez de um solvente em um "impinger" ou frasco lavador, pode-se colocar uma solução, que reagirá com um contaminante de interesse. A possibilidade de perda por evaporação é menor, pois freqüentemente o produto da reação é menos volátil que o reagente.

IV.2.2.2.3. - Condensação

A coleta de amostra por condensação envolve a passagem de gás atmosférico através de um "trapping" mantido à baixa temperatura, na qual substâncias orgânicas deverão condensar e serem retidas. Porém, a eficiência de coleta de um único "trap" é geralmente baixa e depende das propriedades químicas e físicas dos contaminantes interessados.

IV.2.2.4. - Adsorventes sólidos

A adsorção de gases em sólido é um fenômeno há muito tempo conhecido. Durante a 1ª Guerra Mundial, filtros de carvão ativo eram utilizados como proteção para gases de guerra.

Existem dois processos principais, pelos quais os gases são retidos em um sólido. O primeiro é adsorção física, na qual um gás é preso por "forças de Van der Waals", e o segundo é a quimiossorção, na qual eles são seguros por forças de valência. Um número muito grande de adsorventes sólidos é usado. Os tubos de adsorção mais utilizados são os de carvão ativo, para uma infinidade de compostos orgânicos.

IV.2.3. - Coleta de gases e vapores em ambiente de trabalho

A coleta e a análise de contaminantes em um ambiente de trabalho são utilizadas para determinar a concentração de uma substância química a qual os trabalhadores estão expostos. Coletar amostras representativas é muito difícil; necessita-se de uma estratégia de amostragem, com todo um suporte estatístico ⁽⁶⁴⁾. A forma mais correta de avaliar as concentrações, às quais o trabalhador está exposto é colocar o amostrador em sua zona respiratória. Normalmente, os equipamentos mais utilizados para coletar amostras são filtros (material particulado) ou tubos adsorventes (gases e vapores) presos a lapela por um tubo flexível e a uma bomba amostradora presa a um cinto do trabalhador. As bombas amostradoras individuais operam na faixa de 0,01 a 4 litros por minuto. Essas bombas podem coletar amostras de curta e longa duração. Além desses sistemas de coleta, outros muito utilizados são "midget impinger", borbulhadores e, esses últimos são evitados devido à dificuldade de fixação e imobilização na zona respiratória do trabalhador.

IV.2.3.1. - Adsorventes ⁽⁶⁵⁻⁶⁸⁾

O procedimento mais comum usado para coletar vapores, especialmente orgânicos, é a utilização de um tubo de vidro contendo duas secções de carvão ativo ⁽⁶⁷⁾, encontrado comercialmente. Esse tubo contém geralmente 100mg na camada analítica e 50mg na camada controle. Dois tipos de carvão são utilizados, um de origem do petróleo e outro do côco(esse possui uma área superficial maior e portanto uma maior capacidade de adsorção). Para os casos em que o carvão é inadequado, a sílica gel ^(68,69) foi largamente utilizada, principalmente para as aminas e álcoois, gás sulfídrico, porém a eficiência de coleta cai muito com a umidade.

Um dos mais recentes amostradores de gases e vapores encontrados no comércio à base de carvão ativo é o dosímetro passivo.

O dosímetro passivo não depende de bombas, tem como princípio a difusão dos gases para o meio coletor, no caso, carvão ativo. A eficiência destes amostradores é discutida em vários artigos ⁽⁷¹⁻⁷⁸⁾.

Muitos compostos orgânicos estudados não são coletados em carvão devido a sua capacidade de catalisar reações, à irreversibilidade de adsorção, ou à baixa eficiência de dessorção.

O uso de polímeros porosos ⁽⁷⁹⁾ está sendo muito estudado e já se tem métodos desenvolvidos para tenax-CG; XAD-2; CHROMOSORBS 102,103, 104, 106, 108.; Porapak Q, carbosieve B. Todos esses adsorventes coletam os analitos pelo processo de adsorção física. Uma outra possibilidade é a coleta de amostra por tubos adsorventes que envolvem a quimiossorção ativa, na qual o analito não somente é removido do fluxo de gás amostrado, mas a sua estrutura é modificada. A vantagem desse tipo de método é que o processo é mais eficiente e específico para o analito de interesse. Além disso o analito pode ser convertido em uma espécie estável durante o processo de coleta.

Alguns dos adsorventes ativos desenvolvidos incluem chromosorb 104 recoberto por anidrido maléico para coletar ciclopentadieno, sílica gel recoberta com cianeto mercúrico para coleta de fosfina, peneira molecular (molecular sieve) recoberta com trietanolamina usada para coletar dióxido de nitrogênio, sílica gel recoberta por dietilamina, para determinação de dimetilformamida, metileno bis fenilisocianato e metileno bis fenilamina ⁽⁸⁰⁾.

Uma indicação da aplicação desses adsorventes é mostrada na tabela 4.

TABELA 4 - Uso de Adsorventes Sólidos em Coletas de Ar ⁽⁶⁶⁾

Tipo de Adsorvente	Número de compostos adsorvidos
carvão ativo	139
polímeros porosos	131
carga de coluna cromatográfica	43
sílica gel	84
peneira molecular	6
alumina	6
misturas	3

Carvão ativo

O carvão ativo pode ser obtido de uma variedade de materiais, como côco, carvão, madeira, petróleo, etc.

Cada um tem suas propriedades e usos característicos.

O carvão de côco é recomendado pela NIOSH para a coleta de vários solventes no ar. Ele possui uma estrutura altamente densa de poros, que produz elevada capacidade de adsorção.

Polímeros porosos⁽⁸³⁾

Os polímeros porosos constituem o segundo tipo de adsorventes mais utilizado para a coleta de contaminantes no ar, depois do carvão. As desvantagens desses polímeros são:

- perda dos compostos mais voláteis, especialmente dióxido de carbono,
- adsorção irreversível de alguns compostos, como aminas e glicóis,
- reações de oxidação, hidrólise e polimerização da amostra,
- mudanças no contaminante químico pela presença de gases e vapores reativos, óxidos de nitrogênio, enxofre e ácidos inorgânicos,
- dessorção térmica,
- limitada capacidade de retenção,
- instabilidade térmica,
- limitações no volume, vazão e tempo de coleta de amostra.

Porém, devido à grande variedade desses materiais, uma grande seletividade é encontrada para aplicações particulares.

Alguns dos polímeros já avaliados são: Tenax GC, Porapak, Chromosorb e resinas XAD. Entre as resinas, incluem-se polímidas, poliamidas, poliacrilatos e resinas fosfonadas e halogenadas⁽⁶⁶⁾.

Tenax GC: é muito utilizada por causa de seu elevado limite térmico (350°C) que facilita a dessorção térmica. Ela pode ser utilizada para a coleta de bases orgânicas, compostos neutros e compostos de elevado ponto de ebulição. Foi utilizada para a coleta de álcoois de elevado peso molecular, dióis, fenóis, aminas, etanolaminas, amidas, aldeídos e cetonas. Compostos de baixo ponto de ebulição podem também ser coletados como: metanol, acetonitrila, etilmetilcetona, benzeno e estireno.

Porapaks: as porapaks compreendem um grupo de polímeros porosos com uma faixa ampla de polaridade. O membro menos polar, porapak P, tem sido utilizado em cromatografia para separar grupos funcionais tais como acetonas, aldeídos, álcoois e glicóis, e a mais polar, porapak T, é suficientemente polar para separar a água do formaldeído.

As porapaks oferecem uma boa variedade de adsorventes, mas os membros mais polares possuem a desvantagem de reter fortemente a água e é necessária uma maior energia para remover os adsorvidos para a análise.

Chromosorbs: possuem as mesmas desvantagens das porapaks. A chromosorb 101 é a menos polar e a chromosorb 104 a mais polar, e possuem uma grande capacidade de reter água. A chromosorb 102 é a mais utilizada para a coleta de contaminantes no ar devido a sua grande área específica superficial.

Resinas XAD: essas resinas incluem um grande número de polímeros. A seguir, a tabela 5 mostra a composição das principais XAD.

TABELA 5 - Composição das principais resinas XAD ⁽⁶⁶⁾.

Adsorvente	Composição do Monômero
XAD-1	estireno/divinilbenzeno
XAD-2	estireno/divinilbenzeno
XAD-4	estireno/divinilbenzeno
XAD-7	ésteres acrílicos
XAD-8	ésteres acrílicos
XAD-9	sulfóxidos
XAD-11	amida
XAD-12	grupos N e O muito polares

As XAD-1, 2, 4 têm sido utilizadas para compostos não polares, enquanto as XAD-7, 8, 9, 12 para compostos polares. A XAD-4 também tem sido utilizadas para coleta de pesticidas organo-fosforados.

Polímidas: Os polisorbímidas são produtos de policondensação de um ácido anídrido orgânico e 4,4'-diamino difeniléter. A interação com compostos polares depende da polaridade do adsorvido e da possibilidade de formação de pontes de hidrogênio. As polisorbímidas são específicas para compostos que interagem com grupos ímidas e carbonilas e, que possuem pontos de ebulição entre 200°C a 300°C.

Sílica gel: A sílica gel ^(64, 81) é uma substância altamente polar e absorve preferencialmente a água, em vez de vapores e gases orgânicos. Apesar disso, é um excelente adsorvente para uma variedade de substâncias orgânicas com concentrações na faixa de partes por milhão. Em ambiente de trabalho, ela é utilizada para coleta de: anilinas ⁽⁸¹⁾, ácido fluorídrico ⁽⁸⁴⁾, metil carbamato ⁽⁸⁵⁾, gás sulfídrico ⁽⁶⁹⁾, monômeros de acrilato ⁽⁸⁶⁾, benzedina, 3,3'-diclorobenzedina e seus sais ⁽⁸⁷⁾, ácido acrílico ⁽⁸⁸⁾, metilamina, metanol, etanol, isopropanol, n-butanol, acetona, metil etil cetona ⁽⁸⁹⁾, metilisobutilcetona, acetato de etila, acetato de isobutila ⁽⁶⁹⁾, éter di-n-butílico, cresóis, nitrobenzeno, fosfina e estibina, quando recoberta com cianeto de mercúrio ⁽⁹⁰⁾ e dimetilformamida, quando recoberta com dietilamina⁽⁷⁹⁾.

Silicatos:As peneiras moleculares não foram muito utilizadas, mas a 5A e a 13X foram usadas para a coleta de óxido de nitrogênio. A 13X foi recoberta com trietilenoamina e usada na coleta de óxido de nitrogênio. Foram também utilizadas para coleta de gás sulfídrico e acroleína.

Alumina: Como a peneira molecular, a alumina foi muito pouco utilizada para a coleta de amostras de ar, exceto em algumas aplicações especiais, como a coleta de glutaraldeído.

IV.2.3.1.1. - Condições de operação dos tubos adsorventes

A eficiência de coleta e de dessorção dos tubos adsorventes dependem de vários fatores e condições, entre eles, os mais importantes são:

granulometria: a granulometria escolhida para um determinado adsorvente é um balanço entre eficiência de dessorção e menor resistência de fluxo de ar. Normalmente, para o carvão ativo e a sílica gel é recomendado 20-40 Mesh.

Polímeros porosos e composição cromatográfica gás-líquido são mais usuais 60-80, 80-100, 100-120 Mesh.

queda de pressão através do tubo de coleta: a NIOSH (1975) especificou que a diferença de pressão, através do tubo de coleta, não deveria exceder a 25,4mm de mercúrio para um fluxo de 1L/min.

vazão de coleta através do tubo amostrador: a vazão de coleta precisa ser tal que, um volume suficiente de ar deverá ser amostrado eficientemente em um tempo conveniente. Se a vazão for muito alta, o tempo de residência do contaminante é pequeno, diminuindo a eficiência de adsorção. Na prática, as vazões de coleta giram em torno de 100mL/min a um litro por minuto.

volume de ar coletado: uma coluna de adsorção atua como uma coluna cromatográfica e a vazão do ar através dela arrastará o contaminante.

O volume de ar que atravessa uma coluna quando o contaminante inicia o escape é conhecido como volume de "breakthrough".

O volume de "breakthrough" (mantidos constantes a vazão e a temperatura de coleta, a quantidade e tamanho do tubo e a granulometria do adsorvente) é função do contaminante adsorvido e do adsorvente, em geral, os compostos voláteis têm menor volume de "breakthrough".

Normalmente quando não se conhece o volume de “breakthrough”, poucos litros são amostrados.

temperatura de coleta: a adsorção é termodinamicamente favorecida com a diminuição da temperatura. Na prática, porém, é inconveniente o uso de baixas temperaturas-ambiente, com exceção dos compostos voláteis.

armazenamento do tubo amostrador: os tubos devem ser armazenados após vedação eficiente. O tempo de armazenamento varia usualmente de acordo com a volatilidade e a reatividade do composto amostrado.

dessorção: há pelo menos quatro métodos para a dessorção de um composto de um tubo adsorvente:

- extração com solvente,
- dessorção térmica,
- dessorção a vácuo,
- dessorção por arraste.

As dessorções mais usuais são: a extração com solvente e a dessorção térmica.

A **extração com solventes** é extremamente simples: o adsorvente é misturado com um solvente em um frasco hermeticamente fechado, agitado por um período de tempo e, a seguir, é realizada a análise.

A **dessorção térmica** transfere todo o contaminante, através de aquecimento, para uma coluna cromatográfica reativando o tubo. O método é

utilizado com maior frequência para materiais cromatográficos e também com sílica gel.

A tabela 6 resume as extrações mais usuais para alguns adsorventes e contaminantes.

TABELA 6 :Sistemas gerais de adsorção/dessorção de compostos orgânicos (91).

Adsorvente	Solvente Extrator	Tipos Contaminantes Adsorvidos
Carvão ativo	dissulfeto de carbono, cloreto de metileno, éter. (1% de metanol ou 5% de isopropanol, algumas vezes, é adicionado aos solventes acima)	misturas de solventes orgânicos; cloreto de metila; cloreto de vinila; outros compostos alifáticos clorados; solventes alifáticos e aromáticos; cetatos; cetonas; álcoois, etc.
Sílica gel	metanol, etanol, dietil éter, água e dessorção térmica	compostos polares: álcoois, fenóis, clorofenóis, clorobenzenos, aminas alifáticas e aromáticas, etc.
Alumina	água, dietil éter, metanol e dessorção térmica	compostos polares: álcoois, glicóis, cetonas, aldeídos, etc.
Polímeros porosos	éter, hexano, dissulfeto de carbono, álcoois e dessorção térmica	grande variedade de compostos: fenóis, ácidos, e bases orgânicas, compostos orgânicos, compostos orgânicos multifuncionais, etc.
Cargas cromatográficas	éter, hexano, metanol e dessorção térmica	compostos de alto ponto de ebulição: pesticidas, herbicidas, compostos aromáticos polinucleares, etc.

IV.2.3.2 - “Impinger e borbulhadores”

Impinger e borbulhadores com solventes ou soluções reagentes são utilizados, apesar de sua inconveniência para a coleta na zona de respiração do trabalhador. A tabela 7 mostra as metodologias que a OSHA recomenda para as

substâncias que utilizam “impinger” e borbulhadores como sistemas coletores ⁽⁸²⁾.

TABELA 7 - Analitos e meio coletores utilizados em coletas de amostras com “impinger” e borbulhadores.

Analito	Meio Coletor
acetaldeído	Girard T
clorodifenil	isooctano
dinitrobenzeno	etilenoglicol
diisopropilamina	0,1N ácido sulfúrico
ácido cianídrico	0,1N hidróxido de potássio
ácido nítrico	água
pentacloreto de fósforo	água
dióxido de enxofre	água oxigenada
anidrido maleico	água oxigenada

IV.2.3.3 - Outros métodos de coleta

Materiais gasosos estáveis são coletados em sacos plásticos e, a seguir, analisados em laboratórios. Esses gases são usualmente muito voláteis para serem coletados eficientemente em tubos adsorventes. Estes métodos foram desenvolvidos e validados para monóxido de carbono, dióxido de carbono, hexafluoreto de enxofre, metilacetileno, e mistura de metil acetileno e acetileno ⁽⁸³⁾.

IV.3. - Métodos de Coleta e Análise de Metanol no Ar em Ambiente de Trabalho

O metanol pode ser coletado do ar e analisado diretamente por tubos colorimétricos ^(92, 93). Um volume de ar contendo metanol passa através desses tubos. A concentração é lida por meio de cor desenvolvida na escala fixada no tubo colorimétrico. A exatidão desse método não é boa, além de não ser específica para o metanol, pois o etanol também reage ^(92, 93).

Equipamentos de leitura direta, como infravermelho e cromatógrafos portáteis, também têm sido usados.

Outras técnicas de coleta e análise têm sido descritas na literatura:

- **borbulhamento em água:** um volume conhecido de amostra passa através de “midget impinger”, contendo 10mL de água destilada, a eficiência de coleta foi em torno de 92% para concentrações entre 200ppm a 400ppm (260 a 520mg/m³) para uma vazão de coleta de 1-3L/min(94). A solução é então, oxidada por permanganato de potássio, seguida da reação com reagente de Schiff e analisada por espectrofotometria do visível⁽⁹⁴⁾.

- **Coleta em sacos plásticos:** os sacos plásticos retêm 97% do metanol por um período acima de 120 horas, para concentrações entre 100ppm a 400 ppm, a seguir analisado por equipamento portátil de hidrocarbonetos⁽⁹⁵⁾.

- **Coleta em tubos de sílica gel, dessorção em água e análise por cromatografia gasosa**⁽⁹⁶⁻⁹⁹⁾.

Várias instituições governamentais que têm como objetivo pesquisas em saúde do trabalhador, validam metodologias de coleta e análise de substâncias no ar e, em material biológico.

Abaixo a tabela 8, que indica as instituições, o amostrador, o método analítico, volume de “breakthrough”, a precisão e a exatidão de coleta e análise, a precisão e o limite de detecção do método analítico.

TABELA 8 - Dados de avaliação de metodologia de coleta e análise de metanol no ar por tubos de sílica gel, dessorção em água e análise por CG-DIC.

Instituição Código Ano	Amostrador	Capacidade da Sílica (mg/mg)	Volume de “Breakthrough” (L)	Método Analítico CG-DIC		Coeficiente Variação total	Faixa de Validação mg/m ³	Recuperação %
				limite de detecção	precisão			
NIOSH (95) P&CAM 247 1976	silica gel (700/150/150mg)	4,6	8,75 u=85% c=534mg/m ³	?	?	0,065	135-534	94,2
NIOSH (96) 2000 1984	silica gel (100/50mg)	?	5 c=25-900/m ³	0,01mg/ amostra	0,032	0,063	140-540	?
NIOSH (97,99) S54 1975	silica gel (100/50mg)	5,6	10,4 u=0% c=540mg/m ³	?	?	0,070	140-540	?
IRSST(98) 1983	silica gel (100/50mg)	?	5 c=260mg/m ³ 3 c=310mg/m ³	1mg/m3	?	0,07	10-300	?

IV.4.- Critérios para Avaliação de Metodologia de Coleta e Análise ^(82, 91, 100, 101)

Para se avaliar uma metodologia de coleta e análise de um gás ou vapor no ar, e quais os requisitos para que essa metodologia seja aceita e seja de referência, algumas instituições internacionais criaram protocolos de validação e normas de aceitação dos métodos.

Descreveremos aqui o protocolo de validação e as normas de aceitação do NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health), instituto governamental americano de pesquisa na área de segurança e saúde do trabalhador, sendo referência internacional nessa área.

O NIOSH considera que o protocolo de validação para cada método de coleta e análise consiste de duas partes de estudos experimentais.

Primeiro, o método analítico e segundo, o amostrador.

IV.4.1. - Método analítico

O critério para a escolha do método analítico nesse programa (NIOSH) inclui o uso de instrumentação moderna e métodos que são específicos para as substâncias analisadas.

O método deve levar a uma rotina de análise para um grande número de amostras a serem analisadas. Quando possível, o método deverá ser econômico e facilmente aplicado por técnicos experientes. Quando o método não for aprovado, outros mais sofisticados serão investigados. Os métodos analíticos são escolhidos com base na seletividade e sensibilidade.

Uma vez selecionado o método analítico, as condições ótimas são estabelecidas para o máximo de seletividade e sensibilidade da substância de interesse. Por exemplo, em CG e HPLC, o analito precisa estar muito bem separado do pico do solvente, assim a integração eletrônica é possível, e ter um tempo de retenção razoável para minimizar o tempo total de análise. Deve-se então: estabelecer faixa de linearidade do detector, construir uma curva de

calibração (0,1 a 3 vezes o limite de tolerância da OSHA), calcular o limite de detecção inferior. Deve-se, também, estudar os efeitos dos interferentes na análise, que podem ser encontrados no ambiente de trabalho a ser investigado.

Estuda-se, a seguir, a precisão e a exatidão do método analítico.

Precisão e recuperação do método analítico

Para estudos de precisão e recuperação analítica, preparam-se três soluções (0,5, 1 e 2 LT da OSHA) e analisa-se seis vezes cada concentração.

Calcula-se a precisão e a recuperação analítica para cada concentração.

IV.4.2. - Amostrador

O amostrador é selecionado, normalmente se dá preferência em saúde ocupacional a adsorventes sólidos. Para os adsorventes sólidos, também é escolhido o dessorvedor ou meio extrator.

Escolhidos o adsorvente e o dessorvedor, são efetuados, então, os seguintes estudos de:

eficiência de dessorção e volume de breakthrough.

IV.4.2.1. - Eficiência de dessorção:

O método utilizado pela NIOSH é o de injeção direta: injetam-se três volumes conhecidos do contaminante no meio da primeira camada de seis tubos para cada volume, totalizando 18 amostras. O volume injetado corresponde à massa que seria amostrada em ½, 1 e duas vezes o limite de tolerância para uma vazão e um tempo determinado de coleta de amostras.

Depois do equilíbrio termodinâmico (ou após 24 horas) ser atingido da substância no adsorvente, são efetuadas a dessorção e a análise e, a eficiência de dessorção é determinada.

Uma eficiência de dessorção maior que 90% é preferível. O critério para a aceitação desse teste é de uma eficiência mínima de 75% com um erro não maior que 7%..

Esses testes são realizados para mostrar se a eficiência de dessorção é uma constante ou se aumenta com a quantidade de analito usada. Um gráfico de eficiência de dessorção (quantidade recuperada dividida pela quantidade colocada no adsorvente) como função da quantidade colocada no adsorvente é construída para mais tarde ser usada para corrigir os valores gerados em atmosfera controlada.

IV.4.2.2. - Volume de "breakthrough"

Para se avaliar o volume de "breakthrough" de um adsorvente, segundo o NIOSH, atmosferas controladas do analito são geradas em ar com concentrações para duas vezes o limite de tolerância e pelo menos 80% de umidade relativa.

Para essa determinação, o tempo em que o analito aparece no efluente da camada analítica é monitorado.

Quando é possível, o monitoramento é feito "on line", pelo menos seis amostradores são conectados a uma câmara amostradora, e a concentração da atmosfera controlada é medida. Durante a amostragem, o eluente dos tubos adsorventes, sem a camada controle, é monitorado e comparado com a concentração da atmosfera controlada. Quando a concentração do eluente atinge 5% da concentração gerada, continua-se a monitorá-lo até que a concentração atinja pelo menos 1/3. Calcula-se a média do volume da amostra para os seis tubos quando o eluente atinge 5% da concentração gerada.

Quando a concentração gerada é inferior ao limite de detecção, o teste de capacidade é realizado usando-se amostradores, possuindo a camada controle.

Depois de analisados, os amostradores são removidos, um a um, em intervalos de tempo regulares, e cada camada é analisada separadamente para determinar a quantidade de material que passa para a camada controle. Atinge-se o volume de "breakthrough" quando a relação camada controle/camada analítica é 5%.

Uma vez determinado o volume de "breakthrough", o volume de coleta de amostra não deverá ser maior que 2/3 do volume de "breakthrough".

Se o método for usado para comparação com o limite de tolerância média ponderada pelo tempo, o período mínimo de coleta é uma hora.

Se o volume de "breakthrough" é suficiente para a coleta de duas vezes os padrões da OSHA para uma dada vazão de fluxo e tempo de coleta de amostra, a metodologia de validação prossegue conforme item a seguir. Se não, outro passo deverá ser incluído para se adaptar à metodologia, como: diminuir a vazão de coleta de amostra, aumentar a quantidade de adsorvente ou selecionar outro adsorvente.

IV.4.3. - Exatidão e precisão do método de coleta e análise

As atmosferas controladas são geradas em três níveis de concentração conhecida. No mínimo, seis amostras são coletadas para cada concentração e analisadas segundo o método analítico. As concentrações da atmosfera controlada são 0,5, 1, 2 vezes o padrão da OSHA. As amostras são coletadas para uma vazão recomendada e um tempo determinado pelo tempo de "breakthrough" (volume de "breakthrough"/vazão da bomba amostradora).

A determinação do valor verdadeiro da concentração no ar constitui uma parte significativa do estudo do NIOSH.

Determinações de gases e vapores foram realizadas usando técnicas diretas, de razão de calibração ou concentração gerada através de atmosfera controlada.

IV.4.4. - Estabilidade de armazenamento para as amostras coletadas

Para determinar se as amostras coletadas podem ser armazenadas por uma semana antes da análise, 12 amostras são coletadas simultaneamente de atmosferas controladas no padrão da OSHA. Seis amostras são analisadas imediatamente depois de coletadas e as seis amostras restantes são armazenadas em laboratório por uma semana. A média das concentrações determinada dos seis tubos analisados imediatamente é comparada com a média da concentração dos seis tubos analisados depois de sete dias de armazenamento.

Às vezes, a estabilidade da amostra armazenada é um fator crítico do método. Se há suspeita de que a estabilidade não é boa, alguns testes de estabilidade deverão ser realizados antes dos outros descritos acima para o amostrador.

IV.4.5.- Critérios estatísticos de aceitação do método de coleta e análise de gases e vapores no ar

Um critério para se considerar um método válido, segundo o NIOSH, é baseado no resultado do método de coleta e análise, que deverá ser menor que 25% do valor verdadeiro em um nível de confiança de 95% para qualquer amostra individual. Para encontrar essas condições, o erro do método precisa ter um coeficiente de variação de 0,126.

A estimativa dos erros aleatórios, o CV total dos dados de validação de laboratório para um grau de liberdade de 15 (18 amostras, seis para cada nível

de concentração), não deverá exceder 0,105. Isso inclui a imprecisão máxima de 5% do uso da bomba amostradora.

Esses são critérios mínimos adotados pelo NIOSH para aceitação do método.

Testes de Bartlett para homogeneidade das variâncias são aplicados para coeficiente de variação de 0,5, 1 e 2 vezes o padrão da OSHA para as amostras coletadas da atmosfera controlada. Se a homogeneidade é aprovada, é efetuado um “pool” de CV e calculado o CV total.

Todos os dados são submetidos ao teste de Grubb para determinar se algum valor deverá ser rejeitado.

IV.4.6. - Definições, cálculos e testes utilizados para a validação de metodologia

Média: média aritmética ($\bar{x}$), definida como a soma das observações pelo número de observações (n).

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Desvio Padrão: Raiz quadrada da variância, a qual é definida como a soma dos quadrados dos desvios das observações da média ($\bar{x}$) dividida pelo número de observações menos 1 (n-1).

$$\text{desvio-padrão}(s) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

C.V.: Coeficiente de variação ou desvio-padrão relativo, definido como o desvio-padrão dividido pela média.

$$CV = \frac{s}{x}$$

CV₁ :coeficiente de variação (valor estimado) para seis amostras analíticas a 0,5, 1 e 2 vezes o padrão da OSHA.

CV₂: coeficiente de variação (valor estimado) para as seis amostras geradas a 0,5, 1 e 2 vezes o padrão da OSHA .

$\overline{CV}$: "pool" de coeficiente de variação, valor originário do coeficiente de variação (dado por CV₁ ou CV₂) obtido da análise de seis amostras de cada três níveis de concentração 0,5; 1 e 2 vezes o padrão da OSHA.

O $\overline{CV}$ é calculado pela equação matemática:

$$\overline{CV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 f_i CV_i}{f}}$$

onde:

f_i : Grau de liberdade, igual ao número de observações (n_i) menos 1, até o $i^{\text{ésimo}}$ nível de concentração.

Cv_i: Coeficiente de variação (CV₁ ou CV₂) das observações ao $i^{\text{ésimo}}$ nível de concentração.

$$f = \sum_{i=1}^3 f_i$$

i : índice para os três níveis de concentração.

$\overline{CV}_1$: "pool" de coeficiente de variação calculado pela equação acima com dados das 18 amostras analíticas.

$\overline{CV}_{A+DE}$: Valor corrigido para CV₁ incluindo o erro de precisão devido ao fator de eficiência de dessorção, o qual é uma média de seis valores.

$$\overline{CV}_{A+\overline{DE}} = CV_1 \sqrt{7/6} = 1,0801 \overline{CV}_1$$

$\overline{CV}_{A+\overline{ARM}}$: Valor corrigido para CV_1 análogo à eficiência de dessorção, exceto que essa notação é usada onde o fator é associado a recuperação analítica.

$$\overline{CV}_{A+\overline{ARM}} = 1,0801 \overline{CV}_1$$

$\overline{CV}_2$: "pool" de coeficiente de variação baseado nos dados das 18 amostras geradas.

$\overline{CV}_s$: Coeficiente de variação para a coleta da amostra, não incluindo a variabilidade da bomba de coleta de amostra pessoal.

O valor depende das 18 amostras do método analítico e das 18 amostras geradas.

$$\overline{CV}_s: \sqrt{(\overline{CV}_2)^2 - (\overline{CV}_1)^2}$$

* No caso $\overline{CV}_2 < \overline{CV}_1$, então $\overline{CV} = 0$. Neste caso $\overline{CV}_r$ é a estimativa de $(\overline{CV}_1^*)$ baseada no $\overline{CV}_2$ e $\overline{CV}_1$.

$$CV_1^* = \sqrt{\frac{f_1 \overline{CV}_1^2 + f_2 \overline{CV}_2^2}{f_1 + f_2}}$$

onde f_1 e f_2 são respectivamente valores usados nos denominadores $\overline{CV}_1$ e $\overline{CV}_2$.

$$\overline{CV}_T: \sqrt{(\overline{CV}_s)^2 + (\overline{CV}_{A+DE})^2 + (\overline{CV}_p)^2}$$

$$CV_T: \sqrt{(\overline{CV}_2)^2 + 0,1667(\overline{CV}_1)^2 + (0,05)^2}$$

$$CV_T: \sqrt{(\overline{CV}_2)^2 + 0,1667(\overline{CV}_1)^2 + (0,05)^2}$$

Teste de Grubb para a rejeição das observações é aplicado para determinar se uma das observações deverá ser rejeitada. A seguir, a equação do teste:

$$B'_1 = \frac{X - \bar{X}}{S}$$

onde:

X : Observação que deverá ser testada.

$\bar{X}$: Média das observações.

S : Desvio padrão baseado em $n-1$ grau de liberdade.

Para seis observações, o valor pode ser rejeitado se $B'_1 \geq 2,130$. O limite B'_1 é baseado no nível de significância somente de 1% das vezes, se as observações estão legitimadas conforme a teoria.

Teste de homogeneidade de Bartlett para os $CV_{(s)}$ é aplicado para se poder calcular o “pool” de coeficientes de variação para 18 amostras geradas. O teste de Bartlett utiliza as equações do chi-quadrado para $n-2$ graus de liberdade.

Para se passar no teste de Bartlett com um nível de significância de 1%, o chi-quadrado precisa ser menor ou igual a 9,21 (2 graus de liberdade).

Concluindo, o critério do NIOSH para a validação do método precisa resultar em dados em torno de $\pm 25\%$ do valor verdadeiro. Essa exatidão deve ser aplicada à faixa de 0,5 a duas vezes o padrão ambiental e ser dada com um nível de confiança de 95%.

A seguir, os requisitos mínimos para se validar uma metodologia de coleta e análise segundo o NIOSH:

-
1. o critério de exatidão precisa ser aplicado ao método analítico e à coleta,
 2. uma bomba de coleta é utilizada e não deverá ter um erro > que 5%,
 3. para um limite médio ponderado pelo tempo, o período mínimo de coleta de amostras individuais deverá ser uma hora,
 4. a amostra precisa ser estável pelo menos cinco dias,
 5. durante os testes, desvios inexplicáveis maiores que 10% não são aceitos,
 6. para adsorventes sólidos, a eficiência de dessorção precisa ser maior que 75%.

V - PARTE EXPERIMENTAL

Para a validação de metodologia de coleta e análise de gases e vapores no ar, no caso específico, metanol em mistura MEG, foram realizados vários experimentos.

Inicialmente, foi montada uma atmosfera controlada dinâmica por injeção. Essa atmosfera deveria ter condições de gerar concentrações nas faixas de 0,5, 1 e 2 vezes o limite de tolerância do metanol, ou seja, 100, 200, e 400ppm (78, 156, 312 mg/m³), ser estável durante o período que fosse necessário para avaliação do experimento. Foram realizados testes de estabilidade envolvendo precisão de vazão da ar de diluição (mL/min), precisão da infusão da bomba perfusora e a resposta, através da altura dos picos cromatográficos.

Verificada a sua estabilidade, foi efetuado o estudo da concentração mínima gerada e detectada no sistema montado (limite de detecção da atmosfera controlada).

Estando a atmosfera controlada apta para os testes de validação, foram realizados estudos de volume de "breakthrough" para coleta de metanol em tubos de sílica gel, para se conhecer com uma certa confiança o volume total amostrado em campo. Esses estudos foram realizados levando-se em conta as possíveis interferências de etanol, gasolina e elevada umidade relativa. Foram também realizados testes para saber qual o principal interferente de coleta.

Após esse estudo, passou-se à avaliação do método analítico que deveria ser utilizado para a determinação de metanol após a sua dessorção do tubo de sílica gel. O método analítico usado foi uma adaptação de métodos encontrados na literatura do NIOSH ^(95, 96, 97, 99), para as condições da mistura e, após encontrar a melhor seletividade para o menor tempo de retenção do metanol em mistura MEG, foram realizados estudos de limite de detecção,

precisão e exatidão do método analítico. Estabelecida a metodologia analítica, as melhores condições de atmosfera controlada e o volume máximo que se poderia amostrar, foram realizados estudos de precisão e exatidão de coleta e análise.

Foram realizados estudos de coleta em atmosfera controlada e análise de metanol em mistura MEG por tubos de sílica gel nas concentrações ao redor de 0,5, 1 e 2 vezes o limite de tolerância brasileiro.

Foi, então, calculado o coeficiente de variação total do método de coleta e análise de metanol em mistura MEG coletado em tubos de sílica gel (700:175mg).

Foram também realizados experimentos de estabilidade de armazenamento dos tubos coletores e das soluções após a dessorção para até respectivamente a 14 e 45 dias

Além desses experimentos, foram também realizados estudos de capacidade de adsorção da sílica gel para metanol, levando em conta os interferentes, e verificando se esses eram capazes de dessorver totalmente o metanol após um certo período de coleta.

A seguir, o esquema 1 resume em forma de fluxograma a validação do método de coleta e análise de gases e vapores no ar. Metanol em mistura MEG

ESQUEMA 1 - Fluxograma da Validação do Método de Coleta e Análise de Gases e Vapores no Ar. Metanol em Mistura MEG

V.1. - Atmosfera Controlada

V.1.1. - Descrição da atmosfera controlada ⁽³⁹⁻⁴⁰⁾

O sistema montado para gerar a atmosfera controlada é um sistema dinâmico por injeção que consta de:

- gerador de ar comprimido,
- purificadores de ar,
- controladores de vazão de ar,
- umidificadores,
- bomba perfusora,
- câmara vaporizadora e de mistura,
- frasco amostrador e amortecedor, e registro de umidade e temperatura,
- sistema de coleta, análise e registro de contaminantes.

A figura 11 mostra o sistema montado para gerar atmosfera controlada dinâmica por injeção

1-compressor	6-sistema de purificação	7-cubas com água	12-cromatógrafo
2-condensador de água	6.1-carvão ativo	8-bomba perfusora	13-registrador
3-controladores de pressão	6.2-peneira molecular	9-câmara de vaporização e mistura	14-bomba amostradora
4- rotâmetro	6.3-sílica gel	10-câmara de amostragem	15- termo-higrômetro
5- válvula de agulha	6.4-cassete com filtro	11-válvula de amostragem	

FIGURA 11 - Atmosfera controlada dinâmica

Gerador de ar comprimido

O gerador de ar comprimido é um compressor de ar isento de óleo do tipo usado por dentistas (marca "Schulz"), com sistema automático de liga e desliga, que gera ar sob pressão (liga: 80kgf/cm²; desliga: 120kgf/cm²).

Purificadores de ar

O compressor de ar comprimido possui um condensador de água próprio e, além disso, foi colocado um outro antes dos reguladores de pressão.

A purificação de ar foi feita com três tubos adsorventes ligados em série e um filtro de partículas:

- tubo tipo secante (10 cm) de carvão ativo(20 a 40 MESH), para retirar impurezas orgânicas.

- tubo de poliestireno de 1 metro de comprimento por 13 mm de diâmetro interno, preenchido por peneira molecular (13X), para retirar gases ácidos e umidade.

- tubo tipo secante (10cm) de sílica gel com indicador de umidade, para retirar alguma umidade residual e indicar saturação da peneira molecular.

- cassete 37 mm de diâmetro com filtro de PVC para partículas.

Controladores de vazão de ar

O controle de vazão é feito por:

- dois reguladores de pressão, marca “Norgren”, um de 0-160 e outro de 0-60 kgf/cm², regulados para 50kgf/cm² e 15kgf/cm², respectivamente,

- uma válvula de agulha micrométrica com 18 rotações, marca “Hoke”.

A medida de vazão é feita com um medidor primário de bolha de sabão com célula fotoelétrica modelo mini-Buck Calibrator (A.P. Buck Inc), faixa de 1,000 - 6000 mL, pós-umidificadores, visualizado através de um rotâmetro antes e depois de cada experimento.

Umidificadores

Quando necessário produzir umidade, introduz-se uma ou duas cubas com água entre o sistema de purificação e a câmara vaporizadora.

Para produzir uma umidade relativa acima de 85%, utilizam-se as duas cubas em série, na primeira borbulha-se ar e na segunda passa-se o ar apenas pela superfície; para uma umidade em torno de 50%, introduz-se o ar apenas

pela superfície de uma única cuba, e para um ar isento de umidade não se utilizam os umidificadores, veja figura 12.

FIGURA 12 - Sistema de produção de umidade relativa

Bomba perfusora

A bomba perfusora marca Sage Instruments modelo 355 é utilizada para infundir o(s) contaminante(s) segundo vazão calculada no item V.1.2.1.

Câmara vaporizadora e de mistura

A câmara de vaporização e de mistura, tipo ampola de amostragem, é confeccionada em vidro com um sistema de vaporizador que utiliza septos de borracha utilizados em cromatografia, por onde é introduzida a agulha de uma seringa "gas tight", que infunde o(s) contaminante(s) empurrado(s) pela bomba perfusora. Essa câmara pode ser aquecida por uma fita de aquecimento controlada por um reostato, caso seja necessário, para facilitar a vaporização. O ar entra por uma pequena abertura da câmara e se encontra com o(s) contaminante(s), perpendicularmente, arrastando-o(s), vaporizando-o(s) e misturando-o(s), veja figura 13.

FIGURA 13 - Câmara vaporizadora e de mistura

Frasco amostrador e amortecedor; registro de umidade relativa e temperatura

O frasco amostrador e amortecedor é um recipiente tipo garrafão de aproximadamente 10 litros, que possui uma entrada de ar contaminado em sua lateral, próximo ao fundo; quatro saídas equidistantes em volta da sua meia altura, por onde são coletadas as amostras; e uma saída que é feita por cima onde vem a ser a sua boca, na qual está conectado um frasco de plástico de aproximadamente um litro, ligado a um sensor de um termohigrômetro “Engro” aferido para umidade relativa versus soluções saturadas de cloreto de lítio ($U=12\%$) e sulfato de potássio ($U=97\%$), veja figura 14.

FIGURA 14 - Frasco amostrador e amortecedor; e registro de umidade relativa e temperatura

Sistema de coleta, análise e registro de contaminantes na atmosfera controlada

Equipamentos e condições de análise

Cromatógrafo equipado com DIC modelo CG 37 marca CG

coluna de aço inox de 2 metros e diâmetro interno 1/8" Porapak P

temperaturas:

coluna: 153 °C

loop: 60 °C

detector: 203 °C

gás de arraste: N₂ S.S. com vazão aproximada de 30mL/min

gases da chama: Ar sintético S.S.: 300 mL/min

H₂ S.S.: 40 mL/min

volume de solvente e/ou mistura injetada na forma de vapor através de um loop de aproximadamente 2 mL.

Bomba de amostragem individual marca "Dupont", modelo P 4000 calibrada para aproximadamente 200mL/min.

Medidor de bolha de sabão com célula fotoelétrica, modelo mini Buck Calibrator-Aa.P. Buck Inc.

Registrador CG - Velocidade de papel 6mm a 63 mm por minuto.

Em uma das quatro saídas utilizadas para coleta de amostra do frasco amostrador e amortecedor está conectado um tubo de aço inox com 2 metros de comprimento por 2 mm de diâmetro interno, e a uma válvula de amostragem de seis vias, que possui um loop de aproximadamente 2mL de volume, aquecido por uma fita de aquecimento controlada por um reostato. O ar contaminado é succionado para o loop através de uma bomba amostradora, a uma vazão de aproximadamente 200mL/min, calibrada por um calibrador de bolhas de sabão e célula fotoelétrica. A bomba amostradora que succiona o ar contaminado para o loop funciona continuamente; a válvula fica em posição de entrada e saída do loop durante 30 segundos, quando é colocada para posição de análise, ou seja, o gás de arraste retira o ar contaminado e leva para a coluna cromatográfica; após a análise do mesmo, retorna para a posição inicial.

V.1.2.- Procedimento para a Escolha de Vazão de Solvente na Bomba Perfusora para a Produção de Atmosfera Controlada

Para se produzir vapor de concentração conhecida através de uma bomba perfusora, é necessário estipular algumas condições do sistema ou de seu funcionamento tais como:

-
- solvente de interesse para a validação,
 - concentração do vapor que se quer produzir C_{PPM} (PPM), determinada pelo passo da validação que se quer realizar,
 - possíveis substâncias interferentes na coleta e análise,
 - vazão total do experimento V_{TA} (L/min) 5L/min, determinado pelo sistema montado,
 - tempo de produção da atmosfera contaminada t_{IE} (min) suposição do tempo necessário para se fazer um determinado passo da validação,
 - suposição sobre a concentração dos interferentes químicos na atmosfera contaminada :

e calcula-se, então, a vazão do solvente líquido $V_{s(L)}$, que deverá ser utilizada na bomba perfusora.

V.1.2.1. - Cálculo da vazão do solvente líquido $V_{s(L)}$

Para esse cálculo, é necessário utilizar as seguintes equações:

A relação de vazões do vapor do solvente $V_{s(V)}$ (L/min) e da vazão da atmosfera contaminada V_{TA} (L/min) que nos leva a concentração do solvente na forma de vapor em PPM:

$$C_{PPM} = \frac{V_{s(V)}}{V_{TA}} \times 10^6 \Rightarrow V_{s(V)} = C_{PPM} \times V_{TA} \times 10^{-6} (1)$$

onde:

$s(v) \Rightarrow$ vazão do solvente no estado de vapor(L/min), .

a equação dos gases ideais

$$P \times V_{s(v)} = n_s \times R \times T(2)$$

$P \Rightarrow$ pressão atmosférica do sistema (atm)

$n_s \Rightarrow$ número de moles do solvente

$R \Rightarrow$ constante dos gases ideais : 0,082(L.atmmol⁻¹.K⁻¹)

$T \Rightarrow$ temperatura do sistema (K)

A equação que relaciona o número de moles com a massa da substância:

$$n_s = \frac{m_s}{M_s}(3)$$

onde:

$n_s \Rightarrow$ n° de moles do solvente

$m_s \Rightarrow$ massa do solvente(g)

$M_s \Rightarrow$ massa de um mol de solvente(g)

A equação da densidade que relaciona a massa com o volume ou vazão do solvente líquido:

$$d_{(L)} = \frac{m_s}{V_{s(L)}} \Rightarrow m_s = d \times V_{s(L)} (4)$$

$d_{(L)} \Rightarrow$ densidade do solvente(g/L)

Substituindo-se 4 em 3, temos:

$$n_s = \frac{d_{(L)} \times V_{s(L)}}{M_s} (5)$$

Porém, os solventes, mesmo os puros para análise, possuem uma pureza que é denominada título (τ) e que se deve levar em consideração na equação 5:

$$n_s = \frac{d_{(L)} \times V_{s(L)} \times \tau}{M_s} (6)$$

Substituindo-se a equação 1 e 6 em 2, temos:

$$P \times C_{PPM} \times V_{TA} \times 10^{-6} = \frac{d_s \times V_{s(L)} \times R \times T}{M_s \times \tau} (7)$$

E, portanto, a vazão do solvente líquido que deverá ser infundido pela bomba será de :

$$V_{s(L)} = \frac{P(atm) \times C_{PPM}(PPM) \times V_{TA}(L) \times 10^{-6} \times M_s(G) \times \tau}{d_s(G/L) \times 0.082(L \times atm / mol \times grau) \times T(K)} \quad (8)$$

O manual da bomba perfusora, utilizada na atmosfera controlada, possui um procedimento para a escolha do volume da seringa e da faixa no para infundir a vazão necessária para o experimento. Abaixo, transcrição desse procedimento:

V.1.2.2. - Escolha do volume da seringa

É necessário escolher previamente a vazão que se quer infundir do solvente líquido $V_{s(L)}$ e o tempo total de duração do experimento, t_{tE} (min). Portanto, o volume necessário de solvente para o tempo de duração do experimento é:

$$\text{VOLUME NECESSÁRIO DE SOLVENTE} = V_{s(L)} \times t_{tE}$$

Escolhe-se, então, a seringa de volume mais próximo do **VOLUME NECESSÁRIO DE SOLVENTE**

V.1.2.3. - Escolha da faixa de perfusão

O manual da bomba perfusora possui uma tabela que está traduzida e transcrita abaixo na tabela 9:

Tabela 9: Faixa de vazão da bomba perfusora orion modelo 355

SERINGA	100cc	50cc	30cc	20cc	10cc	5cc	2cc	10mL
FAIXA	mL/min	mL/min	mL/min	mL/min	mL/min	mL/min	mL/min	mL/min
x 1	5,6-140	3,4-86	2,3-57	1,7-42	0,96-24	0,6-15	0,35-8,7	0,96-24
x 10	0,56-14	0,34-8,6	0,23-5,7	0,17-4,2	0,096-2,4	0,06-1,5	0,035-0,87	0,096-2,4
	mL/hr	mL/hr	mL/hr	mL/hr	mL/hr	mL/hr	mL/hr	mL/hr
x 1/100	3,4-84	2,1-52	1,4-34	1,0-25	0,58-14	0,36-9,0	0,21-5,2	0,58-14
x 1/1000	0,34-8,4	0,21-5,2	0,14-3,4	0,1-2,5	0,058-1,4	0,036-0,9	0,021-0,52	0,058-1,4

Pode-se obter a vazão das seringas "gas thigh" fabricadas por Hamilton nos tamanhos 0,5; 1,0; 10; 50; 100 e 250mL por proporcionalidade com a de 10mL da tabela.

Para a já calculada anteriormente vazão $V_{s(L)}$ e volume da seringa, procurar a faixa de vazão na tabela; calcule a porcentagem dessa faixa que deverá ser utilizada no painel frontal da bomba.

V.1.2.4. - Cálculo da porcentagem da faixa de vazão

O primeiro número da faixa de vazão corresponde a 4% da faixa escolhida e o último corresponde a 100% (tabela 9); portanto, a porcentagem da faixa é igual a vazão de interesse $V_{s(L)}$ dividida pela vazão da faixa a 100% ($V_{100\%}$) multiplicada por 100.

$$\% \text{ da faixa de vazão} = \frac{V_{s(L)}}{V_{100\%}} \times 100$$

Coloque no painel da bomba perfusora a faixa da vazão e a sua porcentagem.

OBS.: Os itens V.1.2.2. a V.1.2.4 são calculados a partir do manual da bomba infusora. Para uma mistura de solventes calcula-se a vazão do solvente líquido de interesse; sabendo-se a sua porcentagem na mistura, calcula-se, então, a vazão da mistura líquida e a, seguir, utiliza-se o procedimento de escolha do volume da seringa e da faixa do painel

V.1.2.5. - Verificação da vazão do solvente líquido na bomba perfusora

A verificação da vazão do solvente líquido na bomba é feita da seguinte maneira, após escolha do tamanho da seringa e faixa de perfusão:

- completa-se a seringa com o solvente de interesse ou mistura,
- retiram-se todas as bolhas de ar,
- instala-se a seringa na bomba perfusora e câmara de injeção,
- liga-se a bomba,
- inicia-se a cronometragem da perfusão,
- deixa-se infundir aproximadamente mais de 2/3 do volume da seringa,
- desliga-se a bomba,
- para-se a cronometragem,

calcula-se, então, a vazão infundida da seguinte maneira:

$$V_{s(l)} = \Delta v \div \Delta t, \text{ onde :}$$

$V_{s(l)}$ $\Rightarrow$ vazão infundida do solvente líquido($\mu\text{L}/\text{min}$)

$\Delta v \Rightarrow$ diferença entre o volume inicial e final da infusão(μL)

$\Delta t \Rightarrow$ tempo que durou a infusão(min)

compara-se com o valor de vazão calculado na equação (8),

calcula-se a diferença entre eles. Se a diferença for em torno de 10% do valor de vazão calculado, pode-se iniciar o procedimento de validação da

metodologia; caso contrário, faz-se um ajuste no botão de porcentagem da bomba perfusora conforme necessidade, e repete-se o procedimento de verificação da vazão do solvente líquido na bomba perfusora, tantas vezes necessário.

V.1.3. - Exemplificação do cálculo da vazão de solvente na bomba perfusora para a produção de atmosfera controlada

solvente de interesse para a validação: metanol

concentração do vapor que se deseja produzir
 C_{PPM} (PPM):aproximadamente 2X LT=334 (concentração definida pela validação para teste de volume de "breakthrough")

possíveis substâncias interferentes na coleta e análise:etanol e gasolina (mistura MEG)

vazão total do experimento Q (L/min): 5L/min, determinado pelo sistema montado

tempo de produção da atmosfera contaminada t_{LE} (min): supondo-se que, para o cálculo do volume de "breakthrough", sejam necessários 240 minutos

suposição sobre a concentração na atmosfera contaminada dos interferentes químicos : considera-se evaporação total e imediata; portanto a concentração dos interferentes na forma de vapor terá correspondência com a da mistura líquida MEG (33% Metanol,60% Etanol e 7% de Gasolina).

cálculo da vazão do metanol líquido na bomba perfusora: utilizando-se a equação (8) para o metanol:

$$V_{s(L)} = \frac{P \times C_{PPM} \times V_{TA} \times 10^{-6} \times M_s \times \tau}{d_s \times R \times T}$$

onde:

$$P = 0,92 atm$$

$$C_{ppm} = 334 ppm$$

$$V_{TA} = 5 L / Min$$

$$M = 32$$

$$\tau = 0,99$$

$$d = 0,79 \times 10^3 G / L$$

$$R = 0,082$$

$$T = 300 K$$

$$V_{s(L)} = \frac{0,92 \times 334 \times 5 \times 10^{-6} \times 32 \times 0,99}{0,79 \times 10^3 \times 0,082 \times 300}$$

VAZÃO DO METANOL LÍQUIDO PURO: $V_{s(L)} = 2,5045 \times 10^{-6} L/min$ ou
2,5 μL/min

cálculo da vazão da mistura líquida

considerando-se que o metanol está numa proporção de 33% na mistura MEG, a vazão da mistura deverá ser três vezes maior do que a do metanol puro e, portanto, igual a 7,5 μL/min.

A VAZÃO DA MISTURA (MEG) LÍQUIDA É DE 7,514 μL/min

escolha do volume da seringa

Segundo procedimento de escolha de vazão de solvente equação

9:

$$\text{VOLUME NECESSÁRIO DE SOLVENTE} = V_{S(L)} \times t_{IE}$$

$$\text{VOLUME NECESSÁRIO DE SOLVENTE} = 7,514 \times 240 \mu\text{L}$$

$$\text{VOLUME NECESSÁRIO DE SOLVENTE} = 1803 \mu\text{L}$$

Portanto, a seringa mais apropriada é a 2500 μL

VOLUME DA SERINGA É DE 2500 μL

escolha da faixa de perfusão

Segundo procedimento do manual da bomba perfusora, pode-se obter a vazão das seringas "gas thight" fabricadas por Hamilton nos tamanhos 0,5, 1,0, 10, 50,100, 250 μL por proporcionalidade com a de 10 μL da tabela. Segundo o cálculo do volume da seringa, necessitamos de uma seringa de 2500 μL ; apesar de não estar especificada no manual, trataremos como se fosse proporcional a de 10 μL , como descrito na tabela 10.

Tabela 10: Faixa de velocidade de fluxo da bomba perfusora orion modelo355

SERINGA	10 μL	2500 μL
FAIXA	mL/min	mL/min
x 1	0,96-24	240-6000
x 10	0,096-2,4	24-600
	$\mu\text{L/hr}$	$\mu\text{L/hr}$
x 1/100	0,58-14	145-3500
x 1/1000	0,058-1,4	14,5-350

Segundo cálculo da vazão da mistura líquida na bomba perfusora necessitamos de 7,5 µL/min, que corresponde a 450µL/hr; estando na faixa de x 1/100.

FAIXA DE VAZÃO DO BOMBA PERFUSORA 1/100

cálculo da porcentagem da faixa de vazão

Segundo a equação :

$$\% \text{ da faixa de vazão} = \frac{V_{s(L)}}{V_{100\%}} \times 100$$

$$\% \text{ da faixa de vazão} = \frac{450,8}{3500} \times 100 \Rightarrow 12,88\%$$

$$\text{PORCENTAGEM DA FAIXA DE VAZÃO} = 12,88\%$$

V.1.3.1 - Procedimento de funcionamento da atmosfera controlada

Após cálculo da vazão do solvente líquido, do volume da seringa e da faixa de vazão e sua porcentagem, segundo procedimento para escolha de vazão de solvente na bomba perfusora para produção de atmosfera controlada, deve-se então:

- ligar o cromatógrafo segundo condições já estudadas anteriormente,
- ligar as temperaturas das duas fitas de aquecimento (válvula de amostragem e câmara de vaporização),

-
- ligar o compressor com a válvula de saída de ar fechada
 - retirar a possível água condensada no compressor de ar comprimido e no condensador de água da linha,
 - instalar os três tubos adsorventes e o cassete na seguinte ordem:
 - tubo de carvão ativo
 - tubo de peneira molecular
 - tubo de sílica gel
 - cassete com filtro
 - instalar ou não uma ou duas cubas (isenção, em torno de 50% ou acima de 85%), segundo descrição na montagem do sistema,
 - verificar se todo o sistema está conectado,
 - abrir a válvula de entrada de ar junto ao compressor,
 - verificar se os reguladores de pressão estão marcando os seguintes valores:
 - no compressor, pressão em torno de 80 a 120 kgf/cm²
 - no regulador do primeiro estágio, em torno de 50kgf/cm²
 - no regulador do segundo estágio, em torno de 15kgf/cm²
 - esperar em torno de 10 minutos para estabilizar a vazão; caso os valores de pressão não estejam corretos, acerte-os,
 - verificar e fazer a calibração da vazão do ar após a última cuba com um medidor de bolhas com célula fotoelétrica (medir pelo

menos 5 pontos). Essa deve ser próxima a cinco litros por minuto, caso contrário, acertá-la através da válvula de agulha,

- encher a seringa com o solvente ou a mistura conforme o caso; fechar a agulha com um septo de borracha e pesar em balança analítica,
- instalar a seringa cheia do solvente ou da mistura na bomba perfusora e na câmara de vaporização,
- ligar a bomba perfusora na faixa e porcentagem calculadas segundo procedimento para a escolha de vazão do solvente líquido na bomba perfusora,
- iniciar a cronometragem e anotar o tempo de infusão,
- anotar todas as condições iniciais da atmosfera e ambientais,
- ligar a bomba amostradora do loop, verificar a sua carga, checar se a vazão da mesma está estável e próxima a 200mL/min e fazer a calibração da mesma,
- amostrar o ar contaminado com a válvula segundo procedimento já descrito na montagem da atmosfera controlada,
- verificar a estabilidade da atmosfera gerada através das alturas dos picos do cromatograma.

Constatada a estabilidade da atmosfera controlada, pode se dar início as validações de metodologia de coleta e análise.

Após o término da coleta de amostras da validação (volume de "breakthrough", precisão e exatidão de coleta e análise, estabilidade do contaminante no sistema amostrador, etc), deve-se, então:

-
- Verificar novamente a estabilidade da atmosfera gerada no final do experimento através da altura dos picos do cromatograma (altura de pelo menos três últimos picos estáveis),
 - calcular a altura média dos picos do início e do final do experimento e a variação entre elas. Se esta variação for maior que 10%, a experiência não será considerada,
 - medir a vazão de ar após a última cuba com medidor de bolhas de célula fotoelétrica; anotar pelo menos cinco pontos, fazer a calibração.
 - calcular a vazão de ar média do início e do final do experimento e a variação entre elas. Se esta variação for maior que 10%, a experiência não será considerada,
 - desligar o compressor e fechar a válvula de ar do mesmo,
 - desligar a bomba perfusora, anotar o tempo de finalização de infusão, retirar a seringa, fechar a agulha com o mesmo septo do início do experimento, pesar a mesma,
 - calcular o tempo de infusão(min)(variação de tempo entre o início e fim da infusão)
 - calcular a vazão de infusão experimental do solvente líquido($\mu\text{g}/\text{min}$)(variação da massa da seringa do início ao fim da infusão dividido pelo tempo de infusão),
 - calcular a altura média dos picos do início e do final do experimento e a variação entre elas. Se esta variação for maior que 10%, a experiência não será considerada,
 - calcular a concentração da atmosfera contaminada em mg/m^3 (vazão de infusão mg/min dividido pela vazão da atmosfera controlada m^3/min),

-
- anotar todos os cálculos e todas as condições finais da atmosfera e do ambiente.

Obs.:Todas as anotações e os cálculos foram realizados em planilha eletrônica EXCEL 5.0

V.1.4. - Estabilidade da atmosfera controlada ⁽⁴⁰⁾

Antes do início da validação da metodologia de coleta e análise de solventes no ar, é preciso verificar a estabilidade da atmosfera gerada durante o tempo necessário ao seu funcionamento e também saber se o sistema montado possibilita as concentrações necessárias para a validação (solvente ou mistura de interesse).

A medida da vazão do ar e a massa, por minuto de contaminante introduzido na atmosfera, é muito importante. A precisão na concentração de uma atmosfera é função da precisão com que se medem as vazões do ar e do contaminante.

Para esse estudo, é necessário medirmos com precisão a vazão de ar do sistema de atmosfera controlada. A medida da vazão do ar é efetuada através de um medidor de bolha de sabão com célula fotoelétrica, considerado padrão primário para este tipo de medidas. A vazão de infusão da bomba perfusora é efetuada através da pesagem da seringa cheia com o solvente ou mistura antes do início e depois do final da infusão em balança analítica, e da variação do tempo de infusão em minutos através de um relógio. O quociente entre eles nos dá a vazão de infusão da bomba perfusora em mg/min. A relação entre a vazão da bomba perfusora e a vazão do ar nos dá a concentração do solvente ou mistura(mg/m³), e nesse experimento é proporcional à altura do(s) pico(s).

V.1.4.1. - Medidas de vazão do ar para a geração de vapor de metanol

O ar é gerado através de compressor isento de óleo, tipo utilizado por dentistas que geram uma pressão flutuante em torno de 80 a 120 kgf/cm². Para estabilizar essa pressão, foram utilizados dois reguladores de pressão; o primeiro regulado para 50 kgf/cm² e o segundo para 15 kgf/cm², dessa forma, apesar da pressão gerada variar, a pressão nesses dois reguladores se mantém constante e, por consequência, a vazão. A vazão é regulada por uma válvula de agulha micrométrica, visualizada por um rotâmetro. A vazão em que foram efetuados os vários estudos foi fixada em torno de 5 L/min, calibrada antes e depois do experimento por um medidor de vazão primário (bolha de sabão com célula fotoelétrica). O medidor de vazão de ar de bolhas de sabão é colocado entre o filtros e a câmara injetora, veja figura 15 de calibração de vazão de ar da atmosfera controlada.

FIGURA 15: Calibração da atmosfera controlada

Na tabela 11, exemplo de precisão de algumas medidas de vazão de ar no início do experimento(v_i), no final(v_f), e a vazão média(v_m) ponderada do início e final do experimento utilizada para o cálculo da concentração.

Essa tabela é o resumo de algumas experiências que foram realizadas nos testes de validação. A faixa de concentração de metanol na atmosfera esteve entre 12 a 274 mg/m³. Foram realizadas experiências com metanol puro sem umidade e metanol em mistura MEG com umidade. Outro dado importante na tabela é o tempo de duração do experimento, ou seja, a atmosfera estava em contínuo funcionamento. O tempo de funcionamento variou de 175 a 450 minutos. A variação de vazão no início e no final do experimento pode ser vista pelo c_{vi} e c_{vf} , e a variação durante todo o experimento pode ser vista em c_v . O coeficiente de variação da vazão média (v_m) esteve entre 1% a 5%.

TABELA 11: Medidas de precisão do ar injetado na atmosfera controlada

Exp.	Conc. Metanol (mg/m ³)	Duração do Exp. (min)	temperatura inicial e final °C	V _i (mL/min)	n _i	C.V _i (%)	V _f (mL/min)	n _f	C.V _f (%)	V(mL/min)	n	C.V (%)
metanol	14	353	26,8-28,4	4600	14	1	5340	12	0,5	4941	26	4
sem	13	323	28,4-29,4	5262	14	0,5	5273	14	0,5	52678	28	2
umidade	29	240	24,8-26,2	5000	7	0,5	4875	9	1	4930	16	3
relativa	44	180	24,7-26,1	4831	7	1	4813	4	0,5	4824	11	3
metanol	13	341	28,4-31,1	4811	13	0,5	4766	14	1	4788	27	4
com	19	388	25,8-26,5	4731	8	0,5	4495	8	2	4613	16	5
umidade	33	242	24,7-25,6	4328	8	1	4346	6	0,5	4336	14	2
relativa	54	200	25,2-26,8	4357	12	0,5	4310	7	1	4340	19	3
metanol	12	360	26,1-26,6	4620	8	1	4397	8	1	4509	16	4
em	19	310	25,6-26,8	4397	8	1	4289	8	0,5	4343	16	3
mistura	35	180	25,5-26,3	4465	8	0,5	4390	8	0,5	4427	16	2
MEG	28	170	27,2-27,4	4661	8	1	4523	8	1	4596	16	3
com	61	450	20,2-21,6	5163	7	0,5	4951	8	1	5050	15	3
umidade	138	223	21,6-22,3	4972	7	1	5033	7	2	5002	14	5
relativa	274	175	19,8-20	4627	9	0,5	4556	10	0,5	4589	19	2
	354	214	26,0-26,7	5108	9	1	5071	6	0,5	5057	15	5
metanol	360	283	25,2-26,1	5070	8	0,5	5017	8	0,5	5043	16	1
etanol sem	377	320	25,0-25,1	4971	8	0,5	4751	8	0,5	4861	16	1
umidade	366	280	27,6-27,9	4950	8	0,5	5071	8		5008	16	1

EXP.: experimento

CONC.: concentração

ΔT: variação de temperatura durante o exp.

v_i: vazão média no início do experimento

n_i: número de pontos utilizados para o cálculo de v_i

c.v_i: coeficiente de variação de v_i

v_f: vazão média no final do experimento

n_f: número de pontos utilizados para o cálculo de v_f

c.v_f: coeficiente de variação de v_f

V: média dos volumes

n: n° de pontos utilizados no cálculo de vm

c.v.: coeficiente de variação de v

V.1.4.2. - Medidas de vazão da bomba perfusora para o metanol; metanol e etanol; e mistura MEG

O contaminante é introduzido na atmosfera controlada via bomba perfusora e seringa de cromatografia tipo "gas tight", na forma líquida, onde é vaporizado em contato com o fluxo de ar. O cálculo da vazão da bomba perfusora é feito através da pesagem da seringa cheia de solvente ou mistura

antes e depois do experimento; anotado o horário inicial e final da infusão e é calculada a massa infundida por unidade de tempo. Abaixo, a tabela 12 exemplifica a calibração da bomba perfusora para a metanol, mistura de metanol e etanol e mistura MEG, para produzir uma atmosfera contaminada em torno de 2xL.T para o metanol.

TABELA 12- Calibração da bomba perfusora para a vazão de metanol, mistura metanol e etanol , mistura meg da bomba perfusora

Experiência solvente e ou mistura	Tamanho da Seringa(mL)	Duração do Experimento (Min.)	Faixa de Infusão da Bomba	Vazão Média do Solvente /Mistura (mg/min.)	C.V. (%)	Nº de pontos
METANOL	1000	240-340	1/100*10,25	1,45	3	7
METANOL/ ETANOL	2500	220-320	1/100*13,5	5,48	0,5	3
MEG	1000	165-207	1/100*20,7	3,82	2	4

c.v.:coeficiente de variação da vazão média do solvente

V.1.4.3. - Medidas de altura de pico proporcional à concentração de vapor na atmosfera controlada de metanol; metanol e etanol; e mistura MEG

É possível verificar a estabilidade da atmosfera através do registro das alturas dos picos durante monitoramento por cromatografia da atmosfera controlada.

A análise é realizada por CG-DIC e coluna Porapak P, equipamentos e condições de análise já citados na descrição da atmosfera controlada. Os picos são registrados e a altura dos picos é medida por régua.

A tabela 13 resume as alturas dos picos da atmosfera controlada no início e final do experimento, para experimentos de metanol isento de umidade, metanol com umidade e metanol em mistura MEG.

TABELA 13 - Precisão no registro da concentração da geração de metanol na atmosfera controlada

Exp.	Conc. Metanol (mg/m ³)	Duração do Exp (min)	Umidade no Início e Fim do Exp. (%)	Temperatura no Início e Fim do Exp.(°C)	H(cm)	N	C.V(%)	At.
metanol sem umidade relativa	14	353	8,2-12,6	26,8-28,4	3,5	39	7	10x4
	13	323	-0,3-12,4	28,4-29,4	3,5	27	12	10x4
	30	240	0,4-8,9	24,8-26,2	6,0	29	5	10x4
	44	180	0,6-2,0	24,7-26,1	8,4	21	7	10x4
metanol com umidade relativa	13	341	85,3-76,0	28,4-31,1	4,4	17	9	10x4
	19	388	87,2-83,3	25,8-26,5	6,1	18	6	10x4
	33	242	87,1-83,0	24,7-25,6	8,7	32	3	10x4
	54	200	83,1-81,7	25,2-26,8	12,2	20	2	10x4
metanol em mistura MEG com umidade relativa	12	360	89,6-82,5	26,1-26,6	4,3	23	8	10x4
	19	310	89,3-83,8	25,6-26,8	6,1	24	5	10x4
	35	180	87,6-85,0	25,5-26,3	10,4	14	3	10x4
	28	170	86,6-84,6	27,2-27,4	8,4	18	3	10x4
	61	450	70,6-60,2	20,2-21,6	9,4	25	4	10x16
	138	223	59,2-61,8	21,6-22,3	12,7	34	2	10x32
	274	175	80,5-75,0	19,8-20	11,9	7	3	10x64
metanol sem umidade	354	214	80-80,6	26-26,7	15,2	13	3	10x64
	360	283	0-10,6	25,2-26,1	18,5	7	5	10x64
	377	320	3,1-7,6	25,0-25,1	20,7	6	4	10x64
	366	280	7,3-9,6	27,6-27,9	19,5	7	4	10x64

EXP.: experimento
CONC.: concentração

H.: média aritmética das alturas dos picos(cm)

N: número de pontos utilizados para o cálculo do H

At.: atenuação do amplificador do cromatógrafo

A precisão na concentração de uma atmosfera é função da precisão com que se medem as vazões do ar e do contaminante.

O ar injetado na atmosfera controlada para produzir concentrações conhecidas de metanol no ar em vários experimentos, que tiveram duração de 175 a 450 minutos, tinha uma vazão entre 4328 a 5262 mL/min e o coeficiente de variação dessas vazões nos experimentos não passou de 5%.

A vazão de infusão da bomba perfusora é feita através da pesagem da seringa cheia com metanol e/ou mistura antes e depois da infusão em balança analítica, e da variação do tempo de infusão em minutos. O quociente entre eles nos dá a vazão da bomba perfusora, para um determinado tamanho da seringa e faixa de infusão.

Variando-se os tamanhos da seringa e as faixas de infusão da bomba, a vazão média do metanol/mistura variou entre 1,45 a 5,48mg/m³ e o coeficiente da média não ultrapassou 3%.

A relação entre a vazão da bomba perfusora e a vazão do ar, nos dá a concentração do solvente ou mistura, e neste experimento é proporcional a altura dos picos registrados.

As concentrações geradas de metanol; com e sem umidade e em misturas etanol e gasolina variaram entre 12 a 377mg/m³ e o coeficiente de variação da altura dos picos variou entre 2% a 12%.

V.1.4.4. - Estudos de limite de detecção para vapor de metanol gerado pela atmosfera controlada

Esse estudo foi efetuado para saber qual a menor concentração que se pode atingir de vapor de metanol nas condições pré-estabelecidas da atmosfera controlada e qual a interferência da umidade, do etanol e da gasolina no limite de detecção, e se é possível desenvolver as validações necessárias para coleta e análise de vapor de metanol. Por isso, é necessário descrever quais são as condições pré-estabelecidas:

- vazão de ar da atmosfera padrão:em torno de 5L/min,
- volume de vapor de metanol injetado através do loop:em torno de 2mL.

E definir limite de detecção:

É igual a concentração relacionada a três vezes o valor do intercepto (Y), construída segundo dados abaixo.

Geram-se concentrações conhecidas na atmosfera controlada, amostra-se e analisa-se da mesma forma já descrita na estabilidade da amostra.

As condições do equipamento e os equipamentos já foram descritos durante o estudo de estabilidade da atmosfera.

Foram realizados 13 experimentos agrupados em três tipos. Primeiro, vapor de metanol isento de umidade, segundo metanol com alta umidade, e metanol em mistura MEG com alta umidade. Para cada tipo, foram realizados quatro experimentos em baixas concentrações para que o erro no limite de detecção fosse o menor possível. Foi calculada a correlação entre a altura do pico e a concentração, a inclinação, a interceptação no eixo y(altura). Todas as retas passaram por uma análise de variância e foram eliminados pontos que estavam fora de $\pm$ duas vezes o desvio-padrão da reta calculada. Através do valor do intercepto, foram calculados os limites de detecção.

A tabela 14 resume os dados que foram utilizados para a regressão linear da curva para os experimentos com o vapor de metanol isento de umidade.

TABELA 14 - Resumo das condições em que foram realizadas as experiências e dados utilizados para o cálculo da regressão linear, inclinação e interceptação direta no eixo y, para o cálculo e limite de detecção do vapor de metanol isento de umidade, analisado diretamente da atmosfera controlada.

concentração de vapor de metanol gerado (mg/m ³)	intervalo de umidade (%)	altura experimental dos picos(cm)	número de pontos	coeficiente de variação da média das alturas(%)
14	8,2-12,6	3,5	35	7
13	0,4-8,9	3,5	21	9
30	0,4-8,9	6,0	26	5
44	0,6-2,0	8,0	16	3

A regressão linear foi calculada com todos os pontos da altura e não com a média dos pontos, conforme os dados tabelados. A regressão assim calculada para um total de 98 pontos foi de 0,98; a inclinação da reta foi de 0,15cm.m³.mg⁻¹; e o intercepto no eixo "Y" foi de 1,4 cm. O limite de detecção determinado, segundo definição acima, foi de 18 mg/m³.

O gráfico 1 representa essa regressão linear.

GRÁFICO 1 - Regressão linear para cálculo de limite de detecção do vapor de metanol isento de umidade. A reta traçada é a melhor calculada através da regressão linear, e os pontos são dados experimentais.

A tabela 15 resume os dados que foram utilizados para a regressão linear do vapor de metanol com elevada umidade relativa.

TABELA 15 - Resumo das condições em que foram realizadas as experiências e dados utilizados para o cálculo da regressão linear, inclinação e interceptação da reta no eixo Y, para o cálculo de limite de detecção do vapor de metanol com alta umidade relativa, analisado diretamente da atmosfera controlada.

concentração de vapor de metanol gerado (mg/m³)	intervalo de umidade (%)	altura experimental dos picos(cm)	número de pontos	coeficiente de variação da média das alturas(%)
13	85-76	4,7	11	3
19	87-83	6,0	15	3
33	87-83	8,7	30	3
54	83-87	12,2	19	2

A regressão linear foi calculada com todos os pontos correspondentes às alturas dos picos e não com a média dos pontos, conforme os dados tabelados. A regressão assim calculada para um total de 75 pontos foi de 0,99;

a inclinação da reta foi de $0,18\text{cm.m}^3.\text{mg}^{-1}$; e o intercepto no eixo "Y" foi de 2,5 cm. O limite de detecção determinado, segundo definição acima, foi de 27mg/m^3 . O gráfico 2 representa essa regressão linear.

GRÁFICO 2-Regressão linear para cálculo de limite de detecção do vapor de metanol com elevada umidade relativa. A reta traçada é a melhor reta calculada através da equação da reta, e os pontos são dados experimentais.

A tabela 16 resume os dados que foram utilizados para a regressão linear do vapor de metanol em mistura MEG com elevada umidade relativa.

TABELA 16 - Resumo das condições em que foram realizadas as experiências e dados utilizados para o cálculo da regressão linear, inclinação e interceptação da reta no eixo Y, para o cálculo de limite de detecção do vapor de metanol em mistura MEG com elevada umidade relativa, analisado diretamente da atmosfera controlada.

concentração de vapor de metanol gerado (mg/m³)	intervalo de umidade (%)	altura experimental dos picos(cm)	número de pontos	coeficiente de variação da média das alturas(%)
12	83	4,3	21	6
19	83	6,2	22	4
28	84	8,4	16	2
35	90	10,3	13	2

A regressão linear foi calculada com todos os pontos correspondentes às alturas e não com a média dos pontos, conforme os dados tabelados. A regressão assim calculada para um total de 72 pontos foi de 0,99; a inclinação da reta foi de $0,25\text{cm.m}^3.\text{mg}^{-1}$; e o intercepto no eixo "Y" foi de 1,5 cm. O limite de detecção determinado, segundo definição acima, foi de 12 mg/m^3 . O gráfico 3 representa essa regressão linear.

GRÁFICO 3-Regressão linear para cálculo de limite de detecção do vapor de metanol em mistura MEG com elevada umidade relativa. A reta traçada é a melhor calculada através da regressão linear, e os pontos são dados experimentais.

A tabela 17 e o gráfico 4 sintetizam, para fim de comparação, os três experimentos.

TABELA 17 - Comparação dos três experimentos realizados com vapor de metanol no ar em atmosfera controlada para estudos de linearidade, limite de detecção e sensibilidade

experimento	número de pontos	correlação	sensibilidade inclinação da reta (cmxmg/m ³)	interceptação no eixo y (altura) (cm)	limite de detecção (mg/m ³)	limite de detecção em massa loop2mL (mg)
metanol isento de umidade faixa da umidade%(0,4-12,6) faixa de concentração mg/m ³ (14-44)	96	0,98	0,15	1,4	18	36x10 ⁻⁶
metanol com alta umidade reativa faixa de umidade%(-76-85) faixa de concentração mg/m ³ (13-54)	75	0,99	0,18	2,5	27	54x10 ⁻⁶
metanol em mistura MEG faixa de umidade%(83-90) faixa de concentração mg/m ³ (12-35)	72	0,99	0,25	1,5	12	23x10 ⁻⁶

■ metanol em mistura MEG com alta umidade relativa Δ metanol isento de umidade relativa
◆ metanol com alta umidade relativa

GRÁFICO 4 - Comparação dos três experimentos realizados com vapor de metanol no ar em atmosfera controlada para estudos de linearidade, limite de detecção e sensibilidade

Para saber se existe interferência da umidade, do etanol e da gasolina nas retas em que foram calculados os limites de detecção, foi feito o seguinte raciocínio:

Se as retas são iguais, elas devem gerar resultados, semelhantes estatisticamente. Foram gerados 11 valores de concentração (0; 11,60; 12,69; 13,45; 18,59; 19,35; 27,94; 29,52; 33,11; 35,08; 43,74), e calculadas através das regressões lineares, as alturas correspondentes. Assim, comparou-se as três médias (originárias das três retas) e através do teste estatístico ANOVA conclui-se que os dados são estatisticamente iguais, ou seja, a umidade, o etanol e a gasolina não interferem na medida de altura dos cromatogramas gerados a partir da análise direta da atmosfera controlada .

V.2. - Sistema Amostrador

Para estudos de volume de "breakthrough"; precisão e recuperação de coleta e análise, estabilidade das amostras coletadas e capacidade de adsorção de tubos de sílica gel; foi utilizado um tubo de vidro de 70mm de comprimento, com duas camadas 700mg e 175mg de sílica gel de 40 a 60 MESH, separadas por tela de aço e suporte de tubo de vidro, marca MSA, para aminas aromáticas lote 10. Abaixo, a figura 16 descreve o tubo empregado

FIGURA 16: Tubo de sílica gel utilizado na avaliação de metodologia de coleta e análise de vapor de metanol em mistura MEG.

OBS.: Para estudos de volume de "breakthrough", é retirada a camada controle; para os demais estudos de precisão e recuperação de coleta e análise, estabilidade da amostra e saturação da sílica gel, é utilizado o tubo com as duas camadas.

V.2.1. - Volume de "Breakthrough"

Segundo definição, o de tempo de "breaktrough"(27) é aquele em que a concentração do contaminante no ar eluente do amostrador alcança 5% a 10% da concentração que está sendo amostrada e portanto, volume de "breaktrouhg"é o volume amostrado no tempo de breaktrough" (27).

Esse valor é de grande importância, pois através dele, calcula-se o volume que se deve amostrar em campo.

O volume que se deve amostrar de um determinado contaminante no ar para um determinado coletor é definido como sendo 2/3 do volume de "breakthrough"(27).

V.2.1.1. - Método de coleta e análise de vapor de metanol eluído do tubo de coleta de amostra

Equipamentos e materiais

- Sistema de atmosfera controlada
- Seis tubos, no mínimo, de sílica gel de 40 a 60 MESH com uma única camada (camada analítica)
- Medidor de vazão de bolha de sabão de célula fotoelétrica para calibração da bomba amostradora.

V.2.1.1.1. - Calibração da bomba amostradora

A calibração da bomba amostradora para estudos de volume de "breakthrough" é efetuada através da simulação de uma coleta de amostra com essa finalidade, nas mesmas condições que serão usadas no experimento. Usa-se um tubo somente com a camada analítica, sendo conectado ao tubo de aço inox, acoplado à válvula de coleta de amostra, e essa à bomba amostradora.

Ao tubo é conectado o medidor de vazão de bolha de sabão de célula fotoelétrica. São efetuadas, no mínimo, cinco leituras de vazão, devendo estar próxima a 200mL/min.

Após o término do experimento, repete-se a calibração com o mesmo tubo de sílica gel. Os valores médios encontrados entre a calibração inicial e final não devem ser maiores que 5%. A figura 17 mostra o esquema de calibração da bomba amostradora.

FIGURA 17: Calibração da bomba amostradora para cálculo de volume de “breakthrough”

V.2.1.1.2 - Coleta e análise

É conectado um tubo de sílica gel (camada analítica=700mg) ao frasco amostrador e a uma válvula de coleta de amostra, e essa a uma bomba de coleta de amostra com vazão em torno de 200mL/min, previamente calibrada.

Gera-se uma atmosfera em torno de 300mg/m³. A bomba amostradora é ligada e espera-se por volta de dez minutos para a estabilização da atmosfera controlada; faz-se pelo menos três leituras da concentração da atmosfera gerada. Verifica-se a estabilidade através da altura dos picos. Coloca-se o tubo de sílica gel sem a camada controle entre a câmara amostradora e a válvula de

amostragem. Inicia-se, imediatamente, a contagem de tempo de coleta de amostra, e então, amostra-se e analisa-se o eluente em períodos curtos, em torno de quatro minutos. Os equipamentos, condições de análise e o método analítico são os mesmos da descrição da atmosfera controlada. A figura 18 ilustra o sistema de coleta e análise de vapor de metanol gerado a partir de atmosfera controlada, coletado em tubos de sílica gel com uma única camada, para estudos de volume de "breakthrough".

FIGURA 18 :- Sistema de coleta e análise de vapor de metanol gerado a partir de atmosfera controlada

O cromatograma 1 exemplifica a análise de um experimento para um tubo de volume de "breakthrough"

CROMATOGRAMA 1- Exemplo de cromatograma realizado para o volume de "breakthrough"

Repete-se o experimento, no mínimo para seis tubos.

V.2.1.1.3. - Cálculo do volume de "breakthrough"

Mede-se a altura dos picos do metanol no cromatograma. Calcula-se o volume amostrado, multiplicando-se a vazão da bomba amostradora (média das vazões), pelo tempo de coleta de amostra; normaliza-se para uma vazão de 200mL/min, eleva-se ao quadrado, constrói-se um gráfico de altura por volume amostrado ao quadrado. Examinado-se os gráficos, calcula-se a regressão linear, a inclinação e o intercepto no eixo y a partir da parte linear desses. Obtém-se, dessa maneira, a equação da reta. Calcula-se, através da equação da reta, o volume correspondente a 5% da altura da concentração gerada e amostrada. Esse é o volume de "breakthrough".

A tabela 18 apresenta as condições dos experimentos e o volume de "breakthrough" para vapor de metanol isento de umidade, coletado em tubos de sílica gel. O gráfico 5 exemplica esse grupo de experimentos.

TABELA 18 - Dados dos experimentos; e tempo de “breakthrough” para vapor de metanol isento de umidade, coletado por tubos de sílica gel (700:175mg)

Tubo	Conc (mg/m ³)	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Volume de Breakthrough normalizado 300mg/m ³ L	Tempo de Breakthrough normalizado 200mL/min 300mg/m ³ min
1	288	28,9-29,0	0,8-8,9	10,6	53
2	288	29,0-29,2	8,9-	9,9	50
4	301	28,8-29,1	8,7-10,8	8,6	43
5	281	27,2-27,6	2,4-9,3	13,3	67
6	281	27,6-27,8	9,3-11,5	7,5	38
8	287	27,9-	6,8-	9,3	46
9	312	28,0-30,5	0,4-11,2	14,6	73
10	312	28,0-30,5	0,4-11,2	9,8	49
Média				10,5	52
Desvio-Padrão				2,4	12
C.V.(%)				23

obs.: as linhas cheias representam as melhores curvas e os pontos são valores experimentais

GRÁFICO 5 - Exemplo de volume de “breakthrough” para vapor de metanol isento de umidade, coletado em tubos de sílica gel (700:175mg)

A tabela 19 apresenta as condições dos experimentos e o volume de “breakthrough” para vapor de metanol com 60% de umidade, coletado em tubos de sílica gel. O gráfico 6 exemplifica esse grupo de experimentos.

TABELA 19 - Dados dos experimentos e resultado do volume e do tempo de “breakthrough” para vapor de metanol com 60% de umidade, coletado por tubos de sílica gel (700:175mg)

Tubo	Conc (mg/m ³)	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Volume de Breakthrough normalizado 300mg/m ³ L	Tempo de Breakthrough normalizado 200mL/min 300mg/m ³ min
1	297	28,3-28,0	60,9-60,9	2,5	12
3	297	28,0-28,2	61,2-60,8	2,9	15
5	297	28,6-28,8	59,9-59,7	2,7	14
6	297	28,8-28,9	59,7-59,9	2,4	12
7	297	28,9-27,8	59,9-63,8	2,3	12
8	297	27,8-28,0	63,8-63,3	3,4	17
Média				2,7	13
Desvio-Padrão				0,4	2
C.V.(%)				15

GRÁFICO 6 - Exemplo de volume “breakthrough” para vapor de metanol com 60% de umidade, coletado em tubos de sílica gel(700:175mg)

A tabela 20 apresenta as condições dos experimentos e o volume de “breakthrough” para vapor de metanol com 90% de umidade, coletado em tubos de sílica gel. O gráfico 7 exemplica esse grupo de experimentos.

TABELA 20 - Dados dos experimentos; volume e tempo de “breakthrough” para vapor de metanol com 90% de umidade, coletado em tubos de sílica gel (700:175mg)

Tubo	Conc (mg/m ³)	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Volume de Breakthrough normalizado 300mg/m ³ mL	Tempo de Breakthrough normalizado 200mL/min 300mg/m ³ min
1	302	29,4-29,0	91,3-89,6	2,4	12
3	302	29,2-29,3	88,4-87,4	1,8	9
4	302	29,3-29,6	87,4-86,2	2,4	12
6	302	29,3-29,8	86,1-85,2	1,7	9
7	302	29,8-29,6	85,2-85,2	1,8	9
Média				2,0	10
Desvio-Padrão				0,3	2
C.V.(%)				17

obs.: as linhas cheias representam as melhores curvas e os pontos são valores experimentais

GRÁFICO 7 - Exemplo de volume de “breakthrough” para vapor de metanol com 90% de umidade, coletado em tubos de sílica gel (700:175mg)

A tabela 21 apresenta as condições dos experimentos e o volume de “breakthrough” para vapor de metanol/etanol isento de umidade, coletado em tubos de sílica gel. O gráfico 8 exemplifica esse grupo de experimentos.

TABELA 21 - Dados dos experimentos; volume e tempo de “breakthrough” para vapor de metanol/etanol isento de umidade, coletado por tubos de sílica gel (700:175mg)

Tubo	Conc (mg/m ³)	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Volume de Breakthrough normalizado 300mg/m ³ mL	Tempo de Breakthrough normalizado 200mL/min 300mg/m ³ min
1	360	25,2-26,1	0,0-10,6	14,4	72
3	360	25,1-25,6	7,6-10,9	12,5	62
4	360	25,6-25,4	10,9-12,9	13,5	68
5	360	25,4-25,2	12,9-13,5	11,2	56
6	360	27,6-27,9	7,3-9,6	10,9	55
Média				12,5	62
Desvio-Padrão				1,5	7
C.V.(%)				11

obs.: as linhas cheias representam as melhores curvas e os pontos são valores experimentais

GRÁFICO 8 - Exemplo de volume de “breakthrough” para vapor de metanol/ etanol isento de umidade, coletado em tubos de sílica gel (700:175mg)

A tabela 22 apresenta as condições dos experimentos e o volume de “breakthrough” para vapor de metanol em mistura MEG com umidade coletado em tubos de sílica gel. O gráfico 9 exemplica esse grupo de experimentos.

TABELA 22 - Dados dos experimentos; volume e tempo de “breakthrough” para vapor de metanol em mistura MEG com umidade, coletado por tubos de sílica gel (700:175mg)

Tubo	Conc (mg/m ³)	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Volume de Breakthrough normalizado 300mg/m ³ mL	Tempo de Breakthrough normalizado 200mL/min 300mg/m ³ min
1	259	19,9-20,9	75,8-87,3	5,8	29
2	274	19,8-	80,5-	5,4	27
4	291	25,2-25,7	60,2-53,2	6,1	31
5	275	25,2-25,7	60,2-53,2	5,0	25
6	272	26,8-	56,8-	5,4	27
Média				5,6	28
Desvio-Padrão				0,4	2
C.V.(%)				8

obs.: as linhas cheias representam as melhores curvas e os pontos são valores experimentais

GRÁFICO 9 - Exemplo de volume de “breakthrough” para vapor de metanol em mistura MEG com umidade coletado em tubos de sílica gel (700:175mg)

Abaixo, a tabela 23 resume os dados dos experimentos, os volumes de "breakthrough" médios encontrados, tempo de "breakthrough" e respectivos coeficientes de variação.

TABELA 23 - Resumo das condições de experimento de volume de "breakthrough", volumes médios de "breakthrough", respectivos coeficientes de variação e tempo de "breakthrough"

Experimento	Nº de tubos	Intervalo de Temperatura (°C)	Intervalo de Umidade(%)	Volume de "breakthrough" Normalizado para 300mg/m ³ (L) C.V.(%)	Tempo de Breakthrough normalizado para 300mg/m ³ (l) e Coleta de 200mL/min. C.V.(%)
Metanol isento de umidade	10	27,2-30,5	0-11	10,5 37	52
Metanol com 60% de umidade	8	27,8-28,9	60-63	3,1 29	16
Metanol com 90% de umidade	7	29,2-29,8	85-91	1,5 32	9,9
Metanol/Etanol isento de umidade	6	25,0-27,9	0-13	11,8 19	59
Metanol em mistura MEG com umidade	6	19,8-26,8	53-87	5,8 12	29

Comparando-se o experimento de metanol isento de umidade e a mistura metanol/etanol(33:67(V)), verificamos não existir interferência do etanol no volume de coleta.

Comparando-se esse dois experimentos com os demais, verifica-se grande influência da umidade nos volumes de "breakthrough".

Comparando-se o experimento metanol em mistura MEG com o experimento 60%, verifica-se uma substancial diferença entre os volumes de "breakthrough"; talvez essa alteração seja explicada pelas diferenças de temperaturas de coleta de amostras nos tubos de sílica gel, já que o sistema de atmosfera controlada não possui um controle eficiente de temperatura ambiente.

V.3. - Metodologia Analítica para Vapor Metanol Coletado em Tubos de Sílica de Gel

O método proposto para a determinação de metanol no ar é uma adaptação de outros propostos pelo NIOSH ⁽⁹⁵⁻¹⁰¹⁾, levando em conta os aspectos inerentes às características da mistura MEG.

V.3.1. - Método analítico

V.3.1.1. - Equipamentos; condições de análise: Reagentes e Materiais

- Cromatógrafo a gás equipado com DIC modelo 37 marca CG
- coluna de aço inox 2m x 1/8" de diâmetro interno Porapak Q, 60/80 MESH
- temperaturas:
- coluna: 150°C
- vaporizador: 220°C
- detector: 250°C
- gás de arraste: N₂ S.S. com vazão aproximada de 30mL/min.
- gás da chama: Ar sintético S.S.: 300mL/min.
H₂ S.S. 40mL/min.
- volume injetado: 3 µL sem tampão
- Integrador modelo 4270 marca Varian
- Metanol PA
- Água destilada
- Frasco de vidro de aproximadamente 25mL e 10mL de capacidade com tampa de borracha e lacre de alumínio, para dessorver metanol da sílica.

-
- Fita de teflon®
 - Lâmina de parafilm®
 - Alicates para lacrar os frascos
 - Seringa cromatográfica de 10 μ L com divisão de escala de 0,1 μ L.
 - Balões volumétricos de 10 e 100 mL
 - Pipetas graduadas de 10 mL e 5 mL

V.3.1.2. - Tratamento das amostras

As amostras devem passar pelo seguinte processo de dessorção do metanol, no mesmo dia da coleta, ou, no máximo, no dia seguinte:

- Colocar a camada analítica em um frasco de 25 mL e a camada controle em um frasco de 10 mL. Desprezar as telas de aço.
- Adicionar 7 mL de água destilada no frasco de 25 mL contendo a camada analítica e 1,5 mL no frasco de 10 mL contendo a camada controle. Fechar os frascos com fita teflon, tampa de borracha, lacre de alumínio e parafilm, nesta ordem.
- Agitar, continuamente, durante quatro horas.

V.3.1.3. - Curva de calibração

- preparar em balões volumétricos cinco soluções de metanol em água de 0,01 a 0,45 μ L/mL.
- injetar no cromatógrafo 3 μ L de cada solução e a do branco. Repetir a injeção pelo menos duas vezes.
- construir uma curva de calibração área "versus" massa de metanol (mg).

V.3.1.4. - Análise

- injetar pelo menos duas vezes o extrato da camada dessorvida.

V.3.1.5. - Cálculos

Calcular a quantidade de metanol (mg) encontrada na camada analítica do tubo amostrado (ma), na camada controle do tubo amostrado (mc), na camada analítica do branco (mab) e na camada controle do branco (mcb). Através da curva de calibração, multiplica-se pelo volume de dessorvedor (1,5 para a camada controle e 7 para a camada analítica), e se obtém *ca*; *cc*; *cab*; *ccb*.

Se $cc/ca > 0,25$, a amostra deve ser desprezada porque a probabilidade de ter havido perda do analito é elevada.

Calcular a concentração *C* (mg/m³) de metanol, no volume *V*(m³) de ar amostrado pela fórmula:

$$C = \frac{(ca + cc - cab - ccb)}{V} \times 100$$

onde:

ca: massa total amostrada na camada analítica

cc: massa total amostrada na camada controle

cab: massa total amostrada na camada analítica do branco

ccb massa total amostrada na camada controle do branco

V.3.1.6. - Limites de detecção e sensibilidade do método ⁽⁶⁾

Foram preparadas cinco soluções de metanol em água (0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5µLde metanol/mLde água) Foi construída uma reta, área "versus" massa de metanol(mg), cuja correlação(r^2) foi igual a 0,99; intercepto no eixo Y igual a 11364 unidades de área e inclinação de $2,33 \times 10^{-6}$ unidades de área/mg de metanol .

Abaixo, tabela 24 mostra os dados utilizados para cálculo de correlação e de limite de detecção, e o gráfico 10 representa a reta utilizada para o cálculo.

TABELA 24 - Dados utilizados para o cálculo de limite de detecção e de sensibilidade do método analítico

solução	massa de metanol (mg)	área experimental	área calculada
branco	0	0	11364
	0	0	11364
	0	0	11364
1	2E-05	54114	57277
	2E-05	59318	57277
	2E-05	58792	57277
	2E-05	56822	57277
2	4E-05	113240	103190
	4E-05	111847	103190
	4E-05	113664	103190
3	8E-05	159912	195016
	8E-05	163060	195016
	8E-05	163967	195016
4	0,0002	433725	378668
	0,0002	418512	378668
	0,0002	427731	3786678
5	0,0004	913292	929623
	0,0004	922131	929623
	0,0004	912566	929623

GRÁFICO 10 - Gráfico utilizado para o cálculo de limite de detecção e de sensibilidade do método analítico

O limite de detecção encontrado foi de $9,7 \times 10^{-3} \mu\text{g}$, e a sensibilidade, que é a inclinação da reta, foi de $2,33 \times 10^6$ unidades de área/mg.

V.3.1.7. - Precisão e recuperação do método analítico

Para estudos de precisão e recuperação de método analítico, foram preparadas três soluções que simulavam as massas de metanol que deveriam ser amostradas em atmosfera controlada em tubos de sílica gel. As soluções preparadas foram 0,47; 0,79 e $1,97 \mu\text{g}$ de metanol em 10 mL de água.

Cada solução foi analisada seis vezes pelo método descrito acima. A tabela 25 ilustra a precisão para cada uma dessas soluções.

TABELA 25 - Precisão do método analítico

Experiência	Massa de Metanol Encontrada Experimentalmente (µg)	Massa Média de Metanol (µg)	Desvio Padrão da Média	Coefficiente de Variação (%)
1	0,44 0,43 0,43 0,41 0,41 0,41	0,42	0,01	3,1
2	0,76 0,75 0,78 0,78 0,76 0,78	0,77	0,01	1,3
3	1,79 1,79 1,81 1,85 1,82 1,80	1,81	0,03	1,41

Para o cálculo de recuperação, as massas encontradas experimentalmente são comparadas com as massas das soluções que foram preparadas. A tabela 26 ilustra as recuperações desses experimentos

TABELA 26 - Recuperação do Método Analítico

Experimento	Massa Média de Metanol encontrada Experimentalmente (µg)	Massa de Metanol em solução (µg)	Recuperação (%)
1	0,42	0,47	89
2	0,77	0,79	97
3	1,8	1,97	91

V.4. - Precisão e Recuperação de coleta e análise de vapor de metanol em mistura MEG com umidade relativa ⁽³⁹⁾

Para se calcular a precisão, que é a reprodutibilidade da medida de alguma propriedade realizada várias vezes independentemente, e a recuperação de coleta e análise de um solvente no ar, foram realizados três experimentos com diferentes concentrações do contaminante na faixa de estudo de interesse. Para ambiente de trabalho é recomendado realizar experimentos com múltiplos e submúltiplos do limite de tolerância (1/2; 1; 2 L.T.). Para cada concentração foram amostrados, pelo menos, seis tubos.

V.4.1. - Método de coleta e análise de vapor de metanol em mistura MEG no sistema de atmosfera controlada para estudos de precisão e recuperação de coleta e análise

V.4.1.1. - Equipamentos e materiais

- sistema de atmosfera controlada (já descrito)
- 28 tubos de sílica gel de 20 a 40 MESH com duas camadas (700:175mg)
- quatro bombas amostradoras calibradas para 200mL/min.

V.4.1.2. - Calibração das bombas amostradoras

Para a calibração das bombas amostradoras para estudos de precisão e recuperação de coleta e análise de vapores de metanol em mistura MEG, é simulada uma coleta de amostra com a finalidade de calibrar as bombas com um tubo similar ao que será utilizado no estudo. Conecta-se ao tubo coletor de calibração a bomba amostradora, à outra ponta do tubo é ligado o medidor de vazão de bolha de sabão com célula fotoelétrica. São efetuadas, no mínimo, cinco leituras de vazão e essa deve estar próxima a 200mL/min. Após o término

do experimento, repete-se a calibração com o mesmo tubo de calibração. Os valores médios encontrados entre as calibrações não podem ser maiores que 5%.

A figura 19 mostra o esquema de calibração das bombas amostradoras

FIGURA 19: Esquema de calibração da bomba amostradora para estudos de precisão e recuperação de coleta e análise

V.4.1.3. - Coleta, análise e cálculos

No frasco amostrador foram conectados tubos de vidro disponíveis no mercado, de 70mm de comprimento e 8mm de diâmetro interno, contendo duas secções de sílica gel, de 20 a 40 MESH, sendo a camada analítica de 700mg e a camada controle de 175mg.

Um volume de cerca de seis litros da mistura gerada é introduzido através de tubos de sílica gel de duas camadas (700:175mg) por meio de uma bomba de coleta de amostra individual calibrada para aproximadamente 200mL/min. Para estudos de precisão e recuperação, foram realizadas quatro

experiências com concentrações geradas de 271; 138; 61; 16mg/m³. Em cada uma das experiências, foram utilizadas seis tubos de coleta e um branco.

Desconecta-se o sistema de registro da atmosfera controlada após verificação de sua estabilidade.

Conecta-se às quatro saídas equidistantes os tubos de sílica gel e esses às bombas amostradoras previamente calibradas para uma vazão de coleta próxima a 200mL/min. Como só existem quatro pontos de coleta de amostra, é necessário repetir os experimentos, pelo menos em dois tubos. A figura 20 ilustra a coleta de amostra para o cálculo de precisão e recuperação de coleta e análise.

FIGURA 20 - Coleta de vapor de metanol em mistura MEG para cálculo de precisão e recuperação de coleta e análise

Amostra-se por um período, de acordo com o tempo de "breakthrough", já calculado.

Desconecta-se os tubos e veda-se bem a câmara de coleta de amostra.

Conecta-se novamente a válvula de amostragem diretamente na câmara de amostragem e continua-se o procedimento de funcionamento da atmosfera controlada, para verificar a estabilidade da atmosfera.

Faz-se o tratamento dos tubos, analisa-se e calcula-se a concentração em mg/m^3 segundo metodologia analítica já descrita.

Calcula-se a média e o desvio-padrão, no mínimo, em seis tubos iguais (precisão).

Calcula-se a diferença em porcentagem da concentração experimental do contaminante e do valor da concentração gerada, calculada através da atmosfera controlada(recuperação).

Repete-se esse procedimento em outras concentrações.

OBS.: todos os cálculos foram realizados em planilhas no "EXEL 5.0"

V.4.2. - Precisão de coleta e análise

A tabela 27 traz os dados para o cálculo da precisão para cada concentração gerada e analisada.

TABELA 27 - Precisão de coleta e análise de metanol no ar em mistura MEG com umidade, coletado em tubos de sílica gel (700:175) e analisado por cromatografia gasosa depois de dessorvido em água.

Nº de Tubos	Intervalo de Temperatura (°C)	Intervalo de Umidade (%)	Concentração Encontrada de Metanol (mg/m^3)	Coefficiente de Variação (%)
6	21,6-22,3	59,2-61,6	256	6,2
6	21,6-22,3	59,2-61,3	139	5,6
5	20,2-21,6	70,6-60,2	55	5,5
6	21,3-	54,3-	20	6,3

A precisão das medidas variou entre 5,6% e 6,3%, apresentando valores constantes para as diversas concentrações.

V.4.3. - Recuperação de coleta e análise

Recuperação é a eficiência com que o analito é recuperado do meio em que é coletado.

As mesmas amostras coletadas e analisadas para estudos de precisão serviram para estudos de recuperação.

Os cálculos de concentração foram realizados conforme item V.3.1.5

A concentração encontrada em mg/m^3 é comparada com a concentração gerada pela atmosfera controlada.

A tabela 28 resume os resultados encontrados para a recuperação da coleta e análise de vapor de metanol em mistura MEG, coletado em tubos de sílica gel.

TABELA 28 - Recuperação de coleta e análise de metanol no ar em mistura MEG com umidade, coletado em tubos de sílica gel (700:175) e analisada por cromatografia gasosa depois de dessorvidos por água.

Concentração Gerada de Metanol (mg/m^3)	Nº de Tubos	Intervalo de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Intervalo de Umidade (%)	Concentração Média Encontrada de Metanol (mg/m^3)	Recuperação (%)
271	6	21,6-22,3	59,2-61,6	256	94
138	6	21,6-22,3	59,2-61,3	139	101
61	5	20,2-21,6	70,6-60,2	55	90
16	6	21,3-	54,3-	20	123

As recuperações da coleta e análise do metanol no ar em mistura MEG, coletado por tubos de sílica gel e analisado por cromatografia para as concentrações geradas de 271; 138; 61 mg/m^3 foram respectivamente 94; 101; 90%. Para a concentração de 16 mg/m^3 , a recuperação foi de 123%.

V.5. - Estabilidade das Amostras de Metanol no Ar em Mistura MEG coletados em Tubos de Sílica Gel durante Armazenamento ⁽⁴⁰⁾

Foram efetuados estudos de estabilidade de metanol em mistura MEG adsorvido em tubo de sílica gel, e após dessorção em água, foi estudada a estabilidade do metanol nessa solução.

V.5.1. - Metodologia de coleta e análise de vapor de metanol em mistura MEG por tubos de sílica gel no sistema de atmosfera controlada para estudos de estabilidade

Foram utilizados os mesmos equipamentos e materiais, o mesmo procedimento de coleta, calibração e de cálculo da precisão e recuperação. Os tubos foram tratados e analisados segundo metodologia descrita anteriormente; foi calculada a massa de metanol e comparadas, dia, após dia, a camada analítica e a camada-controle.

As amostras foram coletadas em atmosfera controlada dinâmica. Nesse sistema foram produzidas atmosferas, a partir de uma mistura líquida de MEG e ar, para estudos de estabilidade, em torno de 55mg/m³.

No frasco amostrador foram conectados tubos de vidro, de 70mm de comprimento e 8mm de diâmetro interno, contendo duas camadas de sílica gel, de 20 a 40 MESH, sendo a analítica de 700mg e a camada-controle de 175mg.

Um volume de cerca de quatro litros da mistura gerada é passado através de tubos por meio de uma bomba de sucção individual calibrada para aproximadamente 200mL/min, com variação menor que 5%.

Os 24 tubos de sílica gel e quatro brancos foram armazenados em geladeira, tratados e analisados segundo metodologia descrita no item V.3.1.5.

Cada um dos seis tubos e um branco foram dessorvidos e analisados após 1; 3; 7; 14 dias da coleta. Abaixo, a tabela 29 resume os dados da massa

de metanol encontrada na camada analítica (mca) e camada-controle (mcc) e a relação entre elas mcc/mca

TABELA 29 - Dados de estabilidade de metanol em mistura MEG, coletado em tubos de sílica gel, na camada analítica, na camada-controle. E relação em massa da camada-controle e camada analítica(%)

1 dia				3 dias				7 dias				14 dias			
mca (mg)	mcc (mg)	mca+mcc (mg)	mcp/mca (%)	mca (mg)	mcc (mg)	mca+mcc (mg)	mcc/mca (%)	mca (mg)	mcc (mg)	mca+mcc (mg)	mcc/mca (%)	mca (mg)	mcc (mg)	mca+mcc (mg)	mcc/mca (%)
0,064	0	0,064	0	0,070	6E-04	0,071	0,9	0,061	0,002	0,063	3,9	0,067	0,006	0,072	8,4
0,071	0	0,071	0	0,068	4E-04	0,068	0,6	0,077	0,003	0,080	3,9	0,075	0,005	0,080	6,2
0,078	0	0,078	0	0,076	4E-04	0,076	0,5	0,068	0,001	0,070	2,1	0,072	0,006	0,078	8,3
0,069	0	0,069	0	0,062	0,001	0,064	1,8	0,059	0,001	0,060	1,9	0,06	0,003	0,064	5,6
0,074	0	0,074	0	0,08	6E-04	0,081	0,7	0,067	0,001	0,068	1,8	0,068	0,004	0,072	6,3
0,081	0	0,081	0	0,068	5E-04	0,069	0,7	0,069	0,002	0,071	3,2	0,071	0,006	0,077	8,0

mca- massa de metanol na camada analítica
mcp- massa de metanol na camada-controle

mca+mcc- soma da massa da camada analítica e controle
mcc/mca- relação em porcentagem da massa da camada-controle e analítica

Para verificar se a massa de metanol nos tubos analisados são semelhantes e se há estabilidade no decorrer do período de tempo (dias), utilizou-se o teste estatístico ANOVA com dois fatores (tubo e dia) e o teste Scheffe. As massas de metanol dos tubos foram iguais e se mantiveram estáveis durante os 14 dias de análise; portanto, não houve perda de metanol no tubo durante processo de armazenamento em geladeira. Porém, observou-se uma migração para a camada-controle a partir do terceiro dia (1%), aumentando, pouco a pouco, até o 14º dia (7%), último dia estudado para os tubos.

Foram armazenados em geladeira até 13 dias (após, em freezer até 45 dias), os primeiros 7 tubos e o branco dessorvidos em água e analisados em 24 horas. As soluções dessorvidas foram analisadas após 2, 6, 13 e 45 dias. A tabela 30 traz os dados de estabilidade da solução armazenada de metanol após dessorção.

TABELA 30 - Dados de estabilidade de metanol em mistura MEG, coletado em tubos de sílica gel e dessorvidos em água, soluções analisadas na camada analítica e na camada-controle. E relação em massa da camada-controle e camada analítica(%)

1 dia			2 dias			6 dias			13 dias			45 dias		
mca (mg)	mcc (mg)	mcp/ mca (%)	mca (mg)	mcc (mg)	mcc/ mca (%)	mca (mg)	mcc (mg)	mcc/ mca (%)	mca (mg)	mcc (mg)	mcc/ mca (%)	mca (mg)	mcc (mg)	mcc/ mca (%)
0,064	0	0	0,062	0	0	0,065	0	0	0,065	0	0	0,057	0	0
0,071	0	0	0,069	0	0	0,065	0	0	0,071	0	0	0,057	0	0
0,078	0	0	0,066	0	0	0,067	0	0	0,076	0	0	0,068	0	0
0,069	0	0	0,063	0	0	0,073	0	0	0,074	0	0	0,068	0	0
0,074	0		0,068	0	0	0,079	0	0	0,078	0	0	0,074	0	0
0,081	0	0	0,077	0	0	0,097	0	0	0,085	0	0	0,084	0	0
0,059	0	0	0,051	0	0	0,061	0	0	0,059	0	0	0,057	0	0

mca- massa de metanol na camada analítica
mcp- massa de metanol na camada-controle

mcc/mca- relação em porcentagem da massa da camada-controle e analítica

Estatisticamente, as massas de todas as soluções são iguais para 1, 6, 13 e 45 dias e diferentes para dois dias, através de "Scheffer". A conclusão é que houve um erro sistemático para menos no segundo dia de análise pois as soluções são sempre as mesmas, as que foram analisadas nos outros dias; e portanto, as soluções são estáveis durante 45 dias.

V.6. - Estudos da capacidade de adsorção da sílica gel por metanol em mistura MEG e elevada umidade relativa com o tempo de coleta.

Durante os experimentos de volume de "breakthrough", observou-se que no decorrer da análise do metanol eluído pelo tubo de sílica gel, ocorria que em um determinado momento do experimento, as alturas dos picos atingiam valores acima das alturas dos picos da concentração de metanol gerada e amostrada e depois retornavam aos valores gerados, como pode ser visto no cromatograma 1.

Formulou-se uma hipótese de que talvez a água estivesse ocupando o lugar do metanol no adsorvente, deslocando-o e ocorrendo, assim, um momento em que a concentração do eluente era igual à concentração gerada, mais a concentração retida pela sílica gel; nesse momento o metanol é arrastado devido à competição com a água e/ou etanol. Isso acontecendo, todo o metanol poderia ser dessorvido. Caso isso fosse confirmado, volumes muito superiores aos de coleta aqui calculados, que poderiam estar sendo utilizados em campo, poderiam estar levando erros, já que não detectariam a indicação de perda, ou seja, detecção de metanol 25% em massa na camada controle em relação à camada analítica.

V.6.1. - Metodologia de coleta e análise de vapor de metanol em mistura MEG, estudos de capacidade de adsorção

Foram utilizados os mesmos equipamentos e materiais, o mesmo procedimento de coleta, calibração e cálculo da precisão e recuperação. Os tubos foram tratados e analisados segundo metodologia descrita anteriormente.

Foram amostrados entre seis e oito tubos de sílica gel em diferentes tempos de coleta (30, 60, 120, 180 minutos) para uma concentração em torno de 360 mg/m^3 de metanol em mistura MEG e elevada umidade relativa. A vazão de coleta de amostra foi aproximadamente 200mL/min.

A tabela 31 resume as condições de tempo de coleta, concentração, umidade, temperatura e número de tubos coletados e analisados.

TABELA 31 - Experimentos e condições de coleta para estudos de adsorção com o tempo de coleta de amostra.

Tempo de Coleta de Amostra (min.)	Concentração gerada de Metanol em Mistura MEG (mg/m ³)	Umidade Relativa (%)	Temperatura (°C)	Número de tubos coletados
30	354	80,0-80,6	26,0-26,7	7
60	354	84,6-83,8	26,0-26,2	6
120	362	92-86	23,6-22,4	8
180	368	87	24,2	6

Para cada tubo em um determinado tempo de coleta, foi calculada a massa na camada analítica e controle, a porcentagem em massa recuperada nas mesmas em relação à massa amostrada, a porcentagem de recuperação em relação à massa total, e a relação entre elas.

Os gráficos 11, 12, 13 e 14 mostram as massas amostradas e as recuperações em massa nas camadas analíticas e nas camadas controle para coletas de 30, 60, 120 e 180 minutos.

GRÁFICO 11: Recuperação e relação entre a massa amostrada e as massas na camada analítica e na camada controle para coleta de 30 minutos.

GRÁFICO 12: Recuperação e relação entre a massa amostrada e as massas na camada analítica e na camada controle para coleta de 60 minutos.

GRÁFICO 13: Recuperação e relação entre a massa amostrada e as massas na camada analítica e na camada controle para coleta de 120 minutos.

GRÁFICO 14: Recuperação e relação entre a massa amostrada e as massas na camada analítica e na camada controle para coleta de 180 minutos.

Os gráficos 15, 16, 17 e 18 mostram a porcentagem em massa amostrada (100%), a porcentagem de recuperação nas camadas analíticas, nas camadas controles e do tubo (ca+cc) para coletas de 30, 60, 120, 180 minutos.

GRÁFICO 15: Recuperação e relação em porcentagem das massas na camadas analíticas, nas camadas-controle e do tubo (ca+cc) para coleta de 30minutos.

GRÁFICO 16: Recuperação e relação em porcentagem das massas na camadas analíticas, nas camadas-controle e do tubo (ca+cc) para coleta de 60 minutos.

GRÁFICO 17: Recuperação e relação em porcentagem das massas Coleta na camadas analítica, nas camadas controle e do tubo (ca+cc) para coleta de 120 minutos.

GRÁFICO 18: Recuperação e relação em porcentagem das massas na camadas analítica, nas camadas controle e do tubo (ca+cc) para coleta de 180 minutos.

A tabela 32 resume as recuperações médias e seus coeficientes de variação em massa e em porcentagem de metanol na camada analítica e camada-controle e a relação em % de massa de metanol na camada controle e analítica.

TABELA 32 - Dados médios de recuperação e seus coeficientes de variação em massa e em porcentagem de metanol na camada controle e analítica. E a relação em % de massa de metanol.

tempo de coleta	concentração de metanol em mistura MEG gerada e amostrada (mg/m ³)	massa média total de metanol em mistura MEG amostrada (mg/m ³) CV(%)	massa média de metanol em mistura MEG recuperada na camada analítica (mg/m ³) CV(%)	massa média de metanol em mistura MEG recuperada na camada-controle (mg/m ³) CV(%)	% média de metanol em mistura MEG recuperada na camada analítica CV(%)	% média de metanol em mistura MEG recuperada na camada controle CV(%)	% média total de metanol em mistura MEG recuperada no tubo de sílica gel CV(%)	médias das relações em massa da camada-controle e camada analítica (%) CV(%)
30	354	2,1	1,7	0,17	79,7	7,9	87,5	9,9
		5,2	8,7	39	6,7	37,0	7,4	37,0
60	354	4,5	1,8	0,65	39,6	14,4	54,0	36,4
		3,0	1,8	5,2	4,5	7,6	5,2	37,0
120	362	8,8	1,8	0,51	20,2	5,8	26,0	28,9
		5,0	5,0	7,8	6,1	7,1	wazzu 6,1	4,3
180	368	13,2	1,7	0,49	12,6	3,7	16,3	29,2
		2,5	1,5	3,5	2,7	3,9	2,8	2,7

O gráfico faz a comparação entre as massas de vapor de metanol em mistura MEG e elevada umidade relativa por tubos de sílica gel (700:175) amostrada e recuperada na camada analítica e camada-wazzu controle para 30, 60, 120 e 180 minutos de coleta.

GRÁFICO 19: Comparação entre as massas de vapor de metanol em mistura MEG e alta umidade relativa por tubos de sílica gel (700:175) amostrada e recuperada na camada analítica e camada-controle para 30, 60, 120 e 180 minutos de coleta

O gráfico 20 faz a comparação em porcentagem da recuperação da massa amostrada na camada analítica, controle e total (camada analítica+ camada controle) para a coleta de 30, 60, 120 e 180 minutos

GRÁFICO 20: Comparação em porcentagem da recuperação de vapor de metanol em mistura MEG e elevada umidade relativa por tubos de sílica gel (700:175) na camada analítica, camada-controle e soma das duas camadas para 30, 60, 120 e 180 minutos de coleta

GRÁFICO 21: Relação em porcentagem (massa) da recuperação de vapor de metanol em mistura MEG e elevada umidade relativa por tubos de sílica gel (700:175) na camada analítica e camada controle

Para os experimentos em que a coleta de amostra foi de 30 minutos, podemos observar que os coeficientes de variação foram grandes: da massa média analisada na camada controle (39,3%); da porcentagem da massa média encontrada na camada controle (37%), da média das relações em porcentagem da camada controle e da camada analítica (37%) e, por consequência, da recuperação da amostra (13,1%). Isso, talvez, tenha ocorrido devido a não saturação da camada controle e, portanto, provocando uma maior variação, o que não ocorre nos outros tempos de coleta de amostra. Isso pode ser visto, principalmente, nas tabelas e nos gráficos de recuperação e na relação entre massas amostradas e massas encontradas na camada analítica e camada posterior, e também pelo gráfico de comparação entre as massa de vapor de metanol amostrada e recuperada na camada analítica e controle.

Os coeficientes de variação foram muito menores para os experimentos de maior duração, 60, 120 e 180 minutos (1,8-7,6%).

A tabela 31 traz as condições de coleta, as concentrações de vapor de metanol em mistura MEG, a umidade relativa e a temperatura foram muito semelhantes, só variando o tempo de coleta de amostra e por consequência, o volume amostrado e a massa amostrada. A tabela 32 apresenta a massa amostrada para experimentos de 30, 60, 120 e 180 minutos, (2,1; 4,5; 8,7; 13,3 mg), que aumentam proporcionalmente em relação ao tempo de coleta e a recuperação média é inversamente proporcional ao tempo de coleta (87,5; 53; 9; 26,0; 16,3%).

Apesar da recuperação média ser decrescente com o aumento do tempo de coleta, as massas recuperadas nas camadas analíticas para todos os tempos de coleta são estatisticamente iguais (ANOVA), mostrando ter havido uma saturação da sílica gel, a partir de 30 minutos de coleta de amostra.

Essas observações podem ser vistas no gráfico 8 com a comparação entre as massas de vapor de metanol amostrada e recuperada na camada analítica e camada-controle para uma coleta de 30, 60, 120 e 180 minutos.

Para a massa na camada-controle, o teste estatístico (ANOVA) mostra ser diferente o experimento de 30 minutos e 60 minutos e semelhantes para 120 e 180 minutos. Para o tempo de 30 minutos, verificamos que a camada-controle não atingiu a saturação e para 60 minutos atinge um pico de 0,64 mg e cai para uma massa média de 0,51mg (120 minutos) e 0,49 (180 minutos).

No caso de 60 minutos, os interferentes ainda não saturam a camada controle e, em 120 e 180 minutos, parece haver um equilíbrio entre os interferentes e o metanol.

Os gráficos 20 e 21 mostram a relação em porcentagem (massa) da recuperação de vapor de metanol em mistura MEG e elevada umidade relativa em tubos de sílica gel (700:175) na camada analítica e camada-controle. Como podemos observar, apesar das recuperações na camada analítica e controle

caírem com o tempo de coleta de amostra, a partir de 120 minutos, a relação se torna constante.

V.7- Coeficiente de Variação Total do Método de Coleta e análise

Segundo protocolo do NIOSH, deve-se aplicar o teste de Bartlett para homogeneidade dos coeficientes de variação para se poder fazer um "pool" de coeficientes de variação do método analítico e de método de coleta e análise (82).

Abaixo a equação de Bartlett (82) para teste de homogeneidade:

$$\text{Chi - quadrado} = \frac{f \times \ln(\overline{CV}_2)^2 - \sum_{i=1}^3 f_i \times \ln(\overline{CV}_{2i})^2}{1 + \frac{1}{3(3-1)} \left[\left(\sum_{i=1}^3 \frac{1}{f_i} \right) \right] \times \frac{1}{f}}$$

onde:

$\overline{CV}_2$ "pool" dos coeficientes de variação das 18 amostras geradas,

$\overline{CV}_{2i}$ coeficiente de variação para as seis amostras geradas no $i^{\text{ésimo}}$ nível,

f_i = graus de liberdade associado a $(\overline{CV}_{2i})^2$; é igual ao número de observações de $i^{\text{ésimo}}$ nível menos 1,

$$f = \sum_{i=1}^3 f_i$$

Para uma aprovação no teste de Bartlett com um nível de significância de 1%, o chi-quadrado precisa ser menor ou igual a 9,21.

O chi-quadrado para o método analítico e para a coleta e análise foram, respectivamente, 4,92 e 1,01; portanto menor que 9,21, ou seja, os coeficientes de variação são homogêneos e pode-se calcular o "pool" de coeficientes de variação dos mesmos.

A seguir, a tabela 33 mostra os coeficientes de variação do método analítico e os coeficientes de variação do método de coleta e análise, e os números de amostras para cada nível de concentração.

TABELA 33 - Coeficientes de variação do método analítico e os coeficientes de variação do método de coleta e análise e os números de determinações para a cada nível de concentração.

C.V. do método analítico (%)	Número de determinações	C.V. do método coleta e análise (%)	Número de determinações
3,1	6	5,3	5
1,3	6	7,5	6
1,4	6	8,3	6

Após a aceitação no teste de homogeneidade, são calculados os :

$\overline{CV}_1$ = "pool" dos coeficientes de variação para as amostras analisadas a partir das soluções (método analítico)

$\overline{CV}_2$ "pool" dos coeficientes de variação para as amostras analisadas a partir das concentrações geradas na atmosfera controlada (método de coleta e análise).

f_i = Grau de liberdade, igual ao número de determinações de cada concentração menos 1.

$$\overline{CV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 f_i CV_i^2}{f}}$$

$$\overline{CV}_1 = \sqrt{\frac{5 \times (3,1)^2 + 5 \times (1,3)^2 + 5 \times (1,4)^2}{15}} = 2,1\%$$

$$\overline{CV}_2 = \sqrt{\frac{4 \times (5,2)^2 + 5 \times (7,5)^2 + 5 \times (8,3)^2}{15}} = 7,3\%$$

Apesar de o NIOSH calcular o coeficiente de variação total da metodologia a partir de uma composição de coeficiente de variação analítico

($\overline{CV}_1$), corrigido para eficiência de dessorção (CV_s), CV do método de coleta e análise ($\overline{CV}_2$) e coeficiente de variação da bomba amostradora (CV_b), nós consideramos que experimentalmente, o $\overline{CV}_2$ é uma composição de coeficientes de variação acima.

O experimento que resultou no cálculo de $\overline{CV}_2$ inicia com a coleta de metanol em tubos de sílica gel com uma bomba amostradora a partir de uma atmosfera controlada, dessorção em água e determinação em CG-DIC. Ou seja, o metanol analisado, proveniente do tubo, é uma composição de erros da bomba, recuperação do adsorvente e método analítico.

Quanto à correção de massa indicado pelo NIOSH (82), utilizando a eficiência de dessorção de um líquido injetado no adsorvente, parece-nos muito distante da realidade e o resultado final não necessariamente é devido ao equilíbrio contaminante, adsorvente e dessorvente. Portanto, o coeficiente de variação que abrange todos os desvios é o $\overline{CV}_2$, proveniente do método de coleta e análise.

A metodologia de coleta e análise de vapor de metanol em mistura MEG, coletado em tubos de sílica gel e determinado por CG-DIC possui uma exatidão entre 90%-102 % e um coeficiente de variação de 7,3%.

OBS.: Ao se comparar o valor obtido na análise de metanol em tubos de sílica gel com a concentração gerada na atmosfera controlada (valor exato) podemos chamar de exatidão, mas deve-se lembrar que também não deixa de ser recuperação, pois envolve a recuperação do solvente adsorvido do tubo amostrador a partir da concentração amostrador (que necessariamente não é 100%)

VI - CONCLUSÕES E DISCUSSÕES

Para se propor a avaliação da metodologia de coleta e análise de um solvente no ar em ambiente de trabalho, foi montada uma atmosfera controlada dinâmica por injeção, e utilizada a mistura combustível MEG como exemplo.

A atmosfera apresentou-se estável. Para vapor de metanol, o limite de detecção do método analítico que acompanhava a estabilidade das concentrações geradas foi de 18mg/m^3 , para um volume de injeção de 2mL em válvula de amostragem. O sistema de atmosfera montado é bastante versátil, podendo ser utilizado para solventes mais sensíveis ao detector de ionização de chama que o metanol.

As concentrações encontradas de solventes no ar em ambiente de trabalho estão ao redor de dezenas a centenas de mg/m^3 , e portanto, um número muito grande de solventes pode utilizar essa atmosfera para gerar concentrações conhecidas para testes de validação de coleta e análise.

Foi montado um sistema para estudos de volume de "breakthrough" para tubos adsorventes, utilizando a atmosfera controlada.

Nesse sistema, o tubo sem a camada controle é conectado a uma atmosfera controlada e esta a uma válvula de coleta de amostra, que injeta o eluente do tubo para uma cromatógrafo. O eluente do tubo adsorvente é analisado "on line", e facilmente pode ser observado o tempo de "breakthrough".

Foram realizados estudos de volume de "breakthrough" com e sem os principais interferentes de coleta. Geraram-se vapores de metanol isento de umidade; metanol com 60% de umidade; metanol com 90% de umidade, mistura metanol/etanol (33:66%) isento de umidade e metanol em mistura MEG com umidade. Comparando-se o experimento de metanol isento de umidade e a mistura metanol/etanol, verificamos não existir interferência nessas condições

do etanol no volume de “breakthrough” do metanol isento de umidade (10,5L) e a mistura metanol/etanol isento de umidade (11,8L).

Esse sistema de volume de “breakthrough” também é bastante versátil, pode ser utilizado para diversos outros solventes e adsorventes e, com pequenas modificações pode ser utilizado para estudos de capacidade de absorção em frascos lavadores.

Para a avaliação do método analítico a ser utilizado para analisar o metanol adsorvido em tubos de sílica gel depois de dessorvido em água, recomendam-se os seguintes estudos: :

- seletividade e a sensibilidade,
- linearidade na faixa estudada,
- limite de detecção,
- precisão e exatidão da análise

Para o metanol, após se achar a melhor seletividade para o menor tempo de retenção, foi verificado que na faixa de 2×10^{-5} mg a 4×10^{-4} mg a resposta do DIC era linear e se obteve um limite de detecção de $9,7 \times 10^{-3}$ µg e uma sensibilidade de $2,33 \times 10^6$ unidades de área/mg.

Para o cálculo de precisão e exatidão(recuperação), foram preparadas três soluções de metanol em água 0,47, 0,79 e 1,97µg em 10 mL de água e analisadas seis vezes cada uma. O coeficiente de variação (precisão) das dez vezes determinações foi de 2,1% e a exatidão (recuperação) variou de 89% a 97%.

Para o cálculo da precisão e exatidão de coleta e análise, deve-se amostrar, no mínimo, seis tubos adsorventes para, no mínimo, três concentrações que representam ½, 1 e 2 vezes o limite de tolerância. Para o

metanol, a precisão de coleta e análise encontrada foi de 7,1% e a exatidão variou de 89 a 91.

A estabilidade de metanol em mistura MEG, coletado em tubos, e da solução originária da dessorção foi armazenada por 15 e 45 dias, respectivamente.

O metanol adsorvido no tubo de sílica gel foi estável por 15 dias, verificando-se uma migração contínua com o tempo para a camada controle, logo após a primeira semana. As soluções, por sua vez, são estáveis durante um período de estudo de 45 dias. Recomenda-se que o metanol seja dessorvido o mais rápido possível, guardado em geladeira e analisado até 45 dias depois.

A amostra coletada em tubos adsorventes deve ser armazenada e analisada, no mínimo, uma semana após a coleta, ou ser dessorvida e guardada em geladeira para posterior análise até 45 dias.

A tabela 34 compara os métodos de coleta e análise de metanol no ar por tubos de sílica gel, dessorção em água e análise por CG-DIC com o que foi realizado neste trabalho.

Tabela 34 - Comparação de método de coleta e análise de metanol no ar por tubos de sílica gel, dessorção em água e análise CG-DIC

Instituição. Código	Amostrador	Volume de "Beaktrhoug" (l)	Método Analítico CG-DIC		Coeficiente Variação total	Faixa de Validação mg/m ³	Recuperação %
			limite de detecção	precisão			
NIOSH (5) P&CAM 247 1976	silica gel (700/150/150mg)	8,75 u=85% c=534mg/m ³	?	?	0,065	135-534	94,2
NIOSH (6) 2000 1984	silica gel (100/150mg)	5 c=25-900/m ³	0,01mg/ amostra	0,032	0,063	140-540	?
NIOSH (7,9) S54 1975	silica gel (100/150mg)	10,4 u=0% c=540mg/m ³	?	?	0,070	140-540	?
INRS(8) 1983	silica gel (100/150mg)	5 c=260mg/m ³ 3 c=310mg/m ³	1mg/m3	?	0,07	10-300	?
Fundacentro	silica gel (700/175mg)	10,5 u=60% c=300mg/m ³ 3,1 u=60% c=300mg/m ³ 1,5 u=90% c=300mg/m ³ 11,8 etanol 66% u=0% c=300mg/m ³ 5,8 u=0% c=300mg/m ³	9,7x10 ⁻³ µg	0,021	0,071	61-271	90-101%

Os limites de detecção encontrados na literatura do método analítico para se determinar metanol por CG-DIC são 0,01mg/amostra e 1mg/m³; unidades de difícil comparação com o detectado nesse experimento. A precisão do método analítico encontrado na literatura foi de 3,2% e nesse trabalho de 2,1%.

Na literatura, não se encontrou método para coleta de metanol com tubos de sílica gel com 700:175 mg, encontrou-se com 700:150:150 mg e 100:50 mg. As condições de umidade e de concentração também variaram, ficando difícil a comparação.

Para os tubos de sílica gel de 700:150:150mg, umidade 85% e concentração de coleta de amostra de 534mg/m³, o volume de "breakthrough" encontrado foi de 8,75L. Para os tubos de 100:50 mg, foram encontrados os seguintes volumes de "breakthrough": 5L para concentração amostrada de 900mg/m³, sem referência de umidade, 10,4L para concentração de 540mg/m³ e

0% de umidade; 5L para a concentração de 260mg/m³ e 3L para 310mg/m³, sem referência de umidade.

Em nossos experimentos, foram encontrados vários volumes de “breakthrough” para diferentes umidades e interferentes.

A tabela 35 resume os estudos de volume de “breakthrough”.

Tabela 35 : Volumes de “breakthrough” em diversos experimentos.

Experimento	Volume de “Breakthrough” Normalizado para 300mg/m ³ (L)
metanol isento de umidade	10,5
metanol 60% de umidade	3,1
metanol 90% de umidade	1,5
metanol/etanol (33%:77%) isento de umidade	11,8
metanol em mistura MEG com umidade (53%-87%)	5,8

O experimento que mais se aproxima da realidade de campo é o metanol em mistura MEG com umidade, o valor de volume “breakthrough” encontrado foi 5,8 litros para 300mg/ m³; que corresponde a 29 minutos de tempo de “breakthrough” para uma coleta de 200mL/min. Devido a grande diferença com o volume de “breakthroug” para metanol com 60% e metanol com 90%, recomenda-se uma coleta de 15 minutos para uma vazão de 200mL/min ou seja três litros.

Essa metodologia de coleta só pode ser utilizada para medidas de curta duração, para estudos de picos de concentrações.

Terminada a avaliação de metodologia de coleta e análise de vapor de metanol em mistura combustível MEG, podem-se levantar alguns critérios para a aceitação de uma metodologia de coleta e análise de vapor de solventes, entre elas:

- verificar a estabilidade da atmosfera controlada que irá utilizar na faixa de 1/10 a duas vezes o limite de tolerância. A variação da altura dos picos não deverá ser $\geq 10\%$,

- verificar a linearidade, a sensibilidade e o limite de detecção do detector que analisa os vapores produzidos pela atmosfera controlada através de uma curva de calibração. O limite de detecção tem que ser << que 1/2 vezes o limite de tolerância,

- avaliar o método de análise para:

- seletividade, sensibilidade e limite de detecção através de uma curva de calibração para a faixa de 1/10 a três vezes o limite de tolerância,

- precisão e exatidão (recuperação) para, no mínimo, seis tubos para três níveis de concentração simulando a concentração de 1/2, 1 e 2 vezes o limite de tolerância. A precisão deve ser $\geq 90\%$, e a exatidão $\geq 75\%$ sendo recomendável $\geq 90\%$

- avaliar o volume de "breakthrough" para, no mínimo, seis tubos para uma concentração de duas vezes o limite de tolerância, possíveis interferentes de coleta incluindo alta umidade relativa,

- avaliar a precisão e recuperação do método de coleta e análise através de coleta e análise de seis tubos para três níveis de concentração (18 determinações) , 1/2, 1 e 2 vezes o limite de tolerância. A precisão deve ser $\geq 90\%$, e a exatidão $\geq 75\%$ e, é recomendável que seja $\geq 90\%$

- avaliar a estabilidade de armazenamento da amostra em tubos adsorventes e em solução após dessorção para no mínimo 15 dias.

VII - PROPOSTA DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

O trabalho, aqui desenvolvido quanto ao objetivo principal de propor uma metodologia de avaliação para métodos de coleta e análise de gases e vapores no ar, já está sendo adotado para n-hexano, pequena tolueno wazzu e MEK (principais solventes das colas de sapateiro, indústrias de calçados) e está sofrendo algumas pequenas modificações e deverá ser uma referência para as próximas metodologias a serem grupo implantadas segundo priorização do programa solventes⁽⁹⁾.

Quanto à mistura combustível MEG, pretende-se ainda em 1995, fazer algumas avaliações ambientais, para se estudar a variação da exposição de alguns trabalhadores quanto aos seus procedimentos de trabalho. Serão efetuadas avaliações da concentração a que os frentistas estão expostos durante enchimento de tanques de automóveis nos seus diversos procedimentos; motoristas de caminhão-tanque (carga e descarga) e mecânicos de oficinas especializadas em carburação.

Para 1996, pretende-se formar um multidisciplinar e interinstitucional para fazer uma avaliação mais completa da saúde desses trabalhadores. É bom lembrar que a avaliação ambiental é uma parte muito de uma estrutura de vigilância da saúde dos trabalhadores, e somente a comparação entre os dados de avaliação ambiental com os limites de tolerância legais não servem para diagnóstico de doença ou não. Os dados de concentração ambiental são uma referência quanto aos níveis aos quais o trabalhador está exposto⁽¹⁰⁾.

VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Fundacentro- *Programa Solventes*, São Paulo (1987) [Documento interno]
- 2 - Fundacentro- *Dossiê do hexano*, São Paulo (1990) [Documento interno]
- 3 - Rosa L. P. Análise Crítica do Estudo do Impacto no Meio Ambiente. O Uso do Metanol Como Combustível. *Fundacentro Atualidades em Prevenção de Acidentes* , 21,n 242 (1990)
- 4 - Freitas C.M.A Social *Construção de Análises de Riscos Tecnológicos à Saúde e ao Meio A.ambiente*- Estudo de uma Controvérsia Pública. Rio de Janeiro (1992) [Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção-.UFRJ]
- 5 - Saldiva, P.H.N.;Moreira J. R.; Szwarc,A. *O Uso do Metanol Como Combustível. São Paulo*(1990) 83p. [Relatório de Impacto no Meio Ambiente (RIMA)].
- 6 - Silva M.R.R.M.S.;Teixeira,M.M.;Dalle Olle R. et alii. *Parecer Técnico-Utilização do Metanol como Componente Combustível para Veículos Auto-Motores*. São Paulo:Fundacentro(1990) 21p.
- 7 - IBAMA (Instituto Brasileiro de meio Ambiente e Recursos Renováveis) *Licença de Operação nº 002/90*. Brasília IBAMA (1990). 4p.
- 8 - CVS-SP (Centro de Vigilância Sanitária do Estado de São Paulo)- *Programa de Prevenção no Uso do Metanol em São Paulo-Conclusões- Versão VIII-05-07-90* [Relatório].
- 9 - Brasil, Ministério da Saúde (MS)-*Relatório de Audiência Pública que Subsidiou a Portaria nº 1260- 19 de setembro de 1993* . Brasília(1993).
- 10 - Fundacentro- Limites de Tolerância para Substâncias Químicas no Ambiente de Trabalho. *Fundacentro atualidades em Prevenção de Acidentes*, São Paulo V.21, N 245 (1990).

-
- 11 - GOES, R.C.S. *Manual de Toxicologia do Refino do Petróleo*- 2 ed. Rio de Janeiro Petrobrás, (1991).
- 12 - Metanol, *Cheminfo*, Ontario, Canadian Centre for Occupational Health and Safety, (1989) [CD-ROM]
- 13 - MacCord C. Toxicity of Methyl Alcohol (Methanol following Skin Absorption and inhalation). *Ind. Eng. Chem.*, 23, 931-936 (1973).
- 14 - Eua-OSHA- Industrial Exposure and Control Technologies for OSHA Regulated Hazardous Substances.
- 15 - Health Effects Institute Reserch Committee- *Automotive Methanol Vapors and Human Health: An Evaluation of Existing Scientific Information and Issues for Future Research*, May 1987.
- 16 - *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology* Methanol- vol. 2c, p4526-4541(1982).
- 17 - Eua-NIOSH- *Criteria for Recommend Standard Occupational Exposure to Methyl Alcool*, Cincinatti, U.S. Departament of Health, Education and Welfare/NIOSH (1976)
- 18 - *Enciclopaedia of Occupational Health and Safety*, 3 ed.,Vol. 2, p.1356-1357, Geneve, Internacional Labour Offlce (1989).
- 19 - Brasil, *Portaria 3214, NR15, AnexoXI* do Ministério do Trabalho de 08/06/1978
- 20 - Buschinelli J. T.; Kato M. *Monitoramento Biológico de exposição a Agentes Químicos*. São Paulo,. Fundacentro(1989).
- 21 - Fausto A. A; Borges E.L. *Breves referências aos aspectos toxicológicos do metanol*. Salvador, Fundação José Silveira (1990) [Séries Monográficas]

-
- 22 - Lawerys, R. R. ***Industrial Chemical Exposure: Guidelines for Biological Monitoring***, p.100.1, California, Biomedical Publications (1983).
- 23 - Brasil, ***Portaria 12, NR7, do Ministério do Trabalho***, de 06/06/1983
- 24 - Goyanes C. D.-***Manual Técnico de Higiene Industrial.-*** Atmosferas Controladas, s.L.p., Ministério da Sanidad Social, Servicio Social de Higiene e Seguridad del Trabajo, s.d.
- 25 - Woodfin, W. J. ***Gas and Vapor Generating Systems for Laboratories***, Cincinnati, DHHS/NIOSH,(1984), [DHHS(NIOSH) Publication n84-113]
- 26 - Lodge, J. P. Jr. ed., ***Methods of Air Sampling and Analysis***, 3.ed., Chelsea, Intersociety Committee(1989).
- 27 - Thain, W., ***Monotoring Toxic Gases in Atmosphere for Higiene and Pollution Control***, 865-100, (1980)
- 28 - ***Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants***, 5 ed., Cincinnati, ACGIH, (1978).
- 29 - D. Carlos Die Goyanes. Sistemas de Atmosferas Controladas de Utilización en Higiene Industrial, ***Mapfre Seguridad***, 25, 13-20, (1987)
- 30 - Pozzoli L.; Maugeri U.,; ***Igiene Industriale, Campionamento, Gas , Vapor, Polveri***. Pavia, Fondazione S. Maugéri Clinica del Lavoro (1986).
- 31 - Katz M. ed., ***Methods of Air Sampling and Analylis***, 2.ed., Chelsea, Intersociety Committee, 16-19, (1977).
- 32 - Ostiguy, Claude, ed e outros, ***Sampling Guide for Air Contaminants in Workplace*** 2 ed., Montreal, IRSST, 85p., (1991) [IRSST- Methode de Laboratoires].

-
- 33 - Lodge, J.P.; Pate J.B.; Swanson G.A. The Use of The Hipodérmic Needles as Critical Orifices in Air Sampling. *J. Air Poll. Control Assoc.* **13**, 197-200, (1966).
- 34 - British Standard Instituion, *Sonic Orifices. Section 5.6. Part 5*, London, BSI, (1987) [BSI-BS54559|ISO 6145/6-1986].
- 35 - Fagá, I., *Contribuição ao Estudo de Compostos Reduzidos do Enxofre no Ambiente. Um Método espectrofotométrico com Paládio(II), para Determinação de Tioéteres no Ar.* (1983) [Tese de doutoramento Instituto de Química, USP, São Paulo].
- 36 - Cardoso A. *Estudos Sobre Produção De Misturas Gasosas Padronizadas A Partir Do Método De Difusão.* (1986) Instituto de Química, USP, São Paulo, [Dissertação de mestrado].
- 37 - Dollberg, D. D., Verstuyft, A. W., eds., *Analytical Techniques in Occupational Health Chemistry*, American Chemical Society, 1980, p 1-13 [ACS Symposium Series].
- 38 - Cardoso L. M. N. *Determinação De Dióxido De Carbono Por Titulação Potenciométrica(Gran) Após Absorção Em Hidróxido De Sódio-* Instituto de Química da USP(1989)- [Dissertação de Mestrado].
- 39 - Cardoso, L., M., N.; Dalle Olle, R.; Pereira M., L., R.; Lichitig J. *Validation of Sílica Gel Tubes for Detection of Methanol in air Samples* in: 24 Congress of the International Health, Nice, (1993).
- 40 - Cardoso, L., M., N.; Dalle Olle, R.; Pereira M., L., R.; Lichitig J. *Estudos de Estabilidade de Metanol em Tubos de Sílica Gel e em Soluções Aquosas na Mistura MEG em amostras de ar* in: 16 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, (1993).

-
- 41 - Cardoso, L., M., N.; Dalle Olle, R.; Pereira M., L., R.; Lichitig J. **Montagem de um Sistema de Geração de Atmosfera Controlada Dinâmica para Estudos de Volume de "Breakthrough"** in: 15 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, (1992).
- 42 - British Standard Intituion, **Preparation of Calibration Gas Mixture-Part 5. Dinamic Volumetric Methods-Section 54-Continous Injection Method**, London, BSI, (1988), [BSI-BS4559:Section 54:1987 ISO 6145/4-1986].
- 43 - Brookes, B. I. Standard Atmosphere Generator: A Dinamic System for Controlled Dilution of Organic Vapours in Air. **Analyst**, 106, 403-411,(1981).
- 44 - Health and Safety Executive: Occupational Medicine and Hygiene Laboratories, **Methods for determination of Hazardous Substances**, Generation of Hazardous Substances. Generation of Test Atmosphere for Organic Vapours by Syringe Injection Tecnique, London, HSI, (1984) [MDHS3].
- 45 - MacCammon, Jr.C.S.; Quinn M. P.; Kupl R. E.; A Charcoal Sampling Method and Gas Chromatographic Analytical Procedure for Carbon Dissulfide- **Am. Ind. Hyg. Assoc. J.**, 197. 618-624, (1975).
- 46 - Nishimoto, K. K., Schumaker, R. L.; Manterth, L.; Breysse P.. An Activated Charcoal Sampling and Gas Cromatographic Procedure for Occupational Exposure to Furfural. **Am. Ind. Hyg. Assoc. J.**, 41; 223-226,(1990).
- 47 - Meddle D. W. e A. F. Smith- Field Method for the Determination of Aromatic Primary Amines in Air. **Analyst**, 106, 1082-1087 (1981).
- 48 - Scheide, E.P.; Hughes, E.E. Taylor J.K. A Calibration System for Producing Known Concentration of Mercury Vapor in Air . **Am. Ind. Hyg. Assoc. J.**, 40, 180-186,(1979).

-
- 49 - Hansén, L.; Kristiansson, B.; Sollenberg, J. A Method for Determination of Ethylenediamine in Workroom Air. *Scan. J. Work Environ. Health*, 10, 95-98. (1984),
- 50 - Health and Safety Executive: Occupational Medicine and Hygiene Laboratories, *Methods for Determination of Hazardous Substances: Generation of Test Atmospheres of Organic Vapours by Permeation Tube Method*, London, HSI, (1981) [MDHS4].
- 51 - O'Keeffe A.E.; Ortman C.G. Primary Standards for trace Gas Analysis. *Anal. Chem.*, 38, 760-763, (1966).
- 52 - Saltzman B.E. Permeation Tubes as Primary Gaseous Standards. *Intern. Measurement of Environ.Poll.*, 13, Ottawa,(1973).
- 53 - Dietz R.N; Cote E.A.;Smith J.D.- New Method for Calibration of Permeation Wafer and Diffusion Devices, *Anal. Chem.*, 46, 315-318,(1974)
- 54 - Scaringelli F.P.;O'Keeffe A.E.;Rosenberg E.; Bell J.P.Preparation of Known Concentrations of Gases and Vapours with Permeation Devices Calibrated Gravimetrically. *Anal. Chem.*, 42, 871-876, 1970)
- 55 - Melcher R.G.; Bordes Richard; Coyne B.L.: Development and Validation of Personal Monitoring Methods for Low Levels of Acrylonitrile in Workplace Atmosphere; I- Test Atmosphere Generation and Solvent Desorption Methods. *Am. Ind. Hyg, Assoc. J.* 47, 152-157 (1986).
- 56 - Dixon S. W., Vasta J.F., Freeland, I. t., Calvo D.J.; Hemingway R. E. A Multi Concentration Controlled Test Atmosphere System for Calibration Studies *Am. Ind.Hyg. Assoc. J.* 45, 99-104 (1984).
- 57 - Altshuller A. P.; Cohen I. R. Application of Diffusion Cells to Production of Known Concentration of Gas Hydrocarbons. *Anal. Chem.*, 32, 802-810, (1960)

-
- 58 - Miguel A.H.: Natush D.F.S.- Diffusion Cell for the Preparation of Dilute Vapor Concentration . ***Anal. Chem.***, 47, 1705-1707 (1975).
- 59 - Macklvey M.J.; Hoelschers- Apparatus for Preparation of Very Dilute Gas Mixtures. ***Anal. Chem.***, 29, 123-124 (1957).
- 60 - Miguel H.A.; Korfmacher W.A.; Mamantov G; et al. Apparatus for Vapor-phase Adsorption of Polycyclic Organic Matter into Particulates Surfaces. ***Environ. Sc. Technol.***, 13, 1229-1232. (1979).
- 61 - Yien H. S. J., Keane M. J., An Evaluation of Multicomponent Organic Solvent Samples Generated by Syringe Pump Method, NIOSH, Cincinnati, 29p., (1978) [DHEW Publication N° 78-119]
- 62 - Carton, B., Chanetton, M., Creau, Y., Ginfrey, C.; Gendre, J. C.; Goutnet, P., Jacoby, H.; Jargot, D.; Laureillard, J.; Lejeune, R.; Leroy, D.; Letrionnaire, C., Soyeux, A., Tipaldi, M. Atmospheric Sampling Methods at Workplace. ***Cah. Notes Doc.***, 140, 583-593 (1990) [Note 1793-140-90],.
- 63 - American Industrial Hygiene Association, ***Fundamentals of Analytical Procedures in Industrial Hygiene***, s.l.p., AIHA, (1987) [Monograph Series].
- 64 - Leidel, N. A. e outros. ***Occupational Exposure Sampling Strategy Manual***, Cincinnati, NIOSH, 132p. (1977) [DHEW Publication N(NIOSH) 77-173].
- 65 - Delgado Cobes, P.; Bahima Toha, J. Determination Of Butane In Workplace Air Using A Solid Adsorbent For Personal Sampling. ***Med. Seg. Trab.***, 30, 189-195 (1982)
- 66 - Crisp, S. Solid Sorbent Gas Samplers. ***An.of Occup. Hyg.***, 23, 47-76 (1980)

-
- 67 - Saalwaechter, A. T.; Mac Cammon, C. S.; Roper, C. P.; Carlsbres, K. S. Performance Testing of the Niosh Charcoal Tube Technique for the Determination of air Concentration of organic Vapors. *Am. Ind. Hyg. Ass. J.*, 38, 476-486, (1977).
- 68 - Guénier, J. P.; Muller, J. Sampling Of Organic Pollutants In The Workplace Air Adsorption On Silica Gel. *Cah. Notes Doc.*, 125, 469-475, (1986) [NOTE N°1603-125-86].
- 69 - Waernbaum, G.; Wallin I. Hazards in Work Environment- Hydrogen Sulfide Scand. *J. Work Environ Health* ,5, 31-34 (1979).
- 70 - Hill Jr. R. H.; MacCammon C.S.; Saalwaechter A. T. ;Teass A. W.; Woodfin W. J. Gas Chromatographic Determination of Vinyl Chloride in Air Samples Collected on Charcoal. *Anal. Chem.*, 48, 1395-1398 (1976).
- 71 - Guenier, J. P.; Ferrari, P. Sampling gaseous pollutants. Gas Detector Badges: Their Use And Their Comparasion Avec Les Tubes À Charbon Actif *Cah. Notes Doc.* 105, 493-507 (1981),[Note N°1344-105-81].
- 72 - Cuendet, P.; Cassinelli, M.M. E.; Hull, R. D. Passive Dosimeters for Determination of Sulfur Dióxide; Fatorial Analyses of Controlled Atmosphere Tests. *Arch. Mal. Prof.*, 44, 509-511, (1983)
- 73 - Saminmin, B.; Falbo, L. Comparison Of Standard Charcoal Tubes With Abcor (NMS) Gasbadges Within Controlled Atmospheres. *Am. Ind. Hyg. Assoc.J.*, 46, 49-52, (1985)
- 74 - MacCammon C. Advances in Personal Gas and Vapor Monitoring. *J. Environ. Pathol. Toxicol.* 2, 325-334, (1979).

75 - Bertrand R.; Berthier P. Utilization D ún Préleveur Passif ou Gaz Badge pour le Contrôle de Vapeurs de Solvant Organique dans L'atmosphère de Poste de Travail. *Arch. Mal. Prof.*, 46, 85-93, (1985)

76 - Bamberger R. L.; Esposito G.G.; Jacobs B.W.; Podolak G.E. A New Personal Sampler for Organic Vapors. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 39, 701-78, (1978).

77 - Gonzalez j.; Levine S.P. The Development and Evaluation of Termally-Desorbable Miniature Passive Dosimeter for the Monitoring of Organic Vapor. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 47, 339-346, (1986).

78 - Campbell, J. E.; Konzen, R. B. The Development of Passive Dosimeter for Airborn Aniline Vapours. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 41, 180-184, (1980)

79 - Kimple, H, J.; Ketchem, N. H.; Kuryla, W.C.; Neyff, J.E.; Patel, M. A. A Solid Sorbent Tube for Vinyl Acetate Monomer that Eliminates the Effect of Moisture in Environmental Sampling. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 43, 137-144, (1982).

80 - Lipski, K. Liquid Chromatographic Determination of Dimethylformamide, Methilene Bis Phenyl Isocianate and Methylenebisphenylamine. *An. Occup. Hyg.*, 25, 1-4, (1982)

81 - VonMourik J. H. C.Experiences With Silica Gel as Adsorbent. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, s.n., 498-509, (1965).

82 - Gunderson, e.c.; Anderson, C. C; Smith, R.H. *Development and Validation of Methods for sampling and Analyses of Workplace Toxic Substances*. Cincinnati, U. S. Departament of Health and Human, Services/NIOSH (1980) [DHHS(NIOSH) n 80-133].

-
- 83 - Dietrich M. W.; Chapman L. M. ;Mieure J. P. Sampling for Organic Chemical in Workplace Atmospheres with Porous Polymer Beads. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 39, 385-392, (1978)
- 84 - Casinelli M. E. Laboratory Evaluation of Silica Gel Sorbent Tubes for Sampling Hydrogen Fluoride. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 47, 219-224, (1986).
- 85 - Liebowitz D.P. Collection and Determination of Methyl Carbamate in Air. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 46, 5514-516, (1985).
- 86 - Bosserman, M.W.; Ketcham, N. H. An Air Sampling and Analysis Method for Monitoring Personal Exposure to Vapours of Acrilate Monomers. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 41, 20-26, (1980).
- 87 - Morales, R.; Rappaport, S. M; Hermes, R. E. Air Sampling and Analytical Procedures for Benzidine, 3,3'diclorobenzidine and their Salts. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 40, 970-978, (1979)
- 88 - Vincent, W. J.;Guient V. Acrylic Acid- The Development of Air Sampling and Analitical Methodology for Determination of Occupational Exposure. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 43, 499-504, (1982).
- 89 - Elskamp C.J.;Schultz G. R. An Alternate Sampling and Analytical Method for 2-Butanone. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 44, 201-204(1983).
- 90 - Verstuyaft, A.W. Sampling and Analytical Methods for Phosphine. A review. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 39, 431-437, (1978).
- 91 - Melcher, R. G.; Langner, R. R.; Kagel, R. O. Criteria for Evaluation of Methods for Collection of Organic Pollutants in Air Using Solid Sorbents. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 39, 349-361, (1978).
- 92 - EUA-NIOSH-Criteria for a Recommended Occupational Exposure to Methyl Alcohol. Hew Publication n0 76-149. march 1976.

-
- 93 - British Occupational Hygiene Society :Technology Committee. Chemical Indicator Tubes for Measurement of the Concentration of Toxic Substances in Air. *Ann. Occup. Hyg.*, 16: 51-62,(1973).
- 94 - Rogers G. W.:Sampling and Determination of Methanol in Air. *J. Ind. Hyg. Toxicol.* 27: 224-30, (1945).
- 95 - Smith B. S., pierce J. O.: The Use of Plastic Bags for Industrial Air Sampling. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 31:343-48, 1970.
- 96 - EUA-NIOSH- *Manual of Analytical Methods* 2 ed., Cincinnati,Part 1, 247.1-247.5, (1977) [P&CAM 247].
- 97 - EUA-NIOSH- *Manual of Analytical Methods* 3 ed., Cincinnati, 2000.1-2000.4, (1984). [2000].
- 98 - EUA-NIOSH- *Manual of Analytical Methods* 2 ed., Cincinnati, Part 2, S59.1-S59.9 ,(1977) [S 59].
- 99 - Institute de Recherche en Santé et en Sécurité du Travail du Québec, *Analyse du méthanol dans l'air*, IRSST, 2 ed., Montreal, (1983) [Notes et Reports Scientifiques et Techniques- Méthode Analytique 92-1].
- 100 - EUA-NIOSH- Documentation of NIOSH Validation Test, Cincinnati, (1977)[Publ. (NIOSH) 77-157-B]
- 101 - EUA-NIOSH- *Manual of Analytical Methods* 3 ed., Cincinnati, Introduction, (1984).

Curriculum Vitae:

IDENTIDADE:

Luiza Maria Nunes Cardoso

7 maio 1958

Nascida em Pousafoles - Portugal

Mãe: Helena da Conceição Nunes

Pai: Antonio Pires Cardoso

ESCOLARIDADE :

1965 - 1968

Curso Primário - Colégio Estadual Diva Maria B.
Toledo- São Paulo- SP.

1969 - 1972

Curso Ginásial- Colégio Estadual Ministro Costa
Manso- São Paulo - SP.

1973 - 1975

Curso Colegial- Colégio Estadual Ministro wazzu Costa
Manso- São Paulo - SP.

1976 - 1979

Curso Superior - Instituto de Química da USP- Bacharel
com Atribuições Ttecnológicas

!980 - 1989

Mestrado em Química Analítica
Instituto de Química da USP

1989 - 1995

Doutorado em Química Analítica
Instituto de Química da USP

ATIVIDADES PROFISSIONAIS:

1979

Estagiária no Laboratório de Bioquímica do Instituto
Butantã.

1980	Professora de Química- Esscolas Reunidas Miragaia s/a- (2º Grau).
1980-1988	Química- Hospital das Clínicas da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo-Departamento de Patologia - Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental.
1986	Professora Assistente - Química Analítica- Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade São Francisco- Bragança- SP.
1988-	Pesquisadora da Fundacentro- Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho- Ministério do Trabalho.

PARTICIPAÇÃO EM CURSOS, ENCONTROS, SEMINÁRIOS, WORKSHOP, CONGRESSOS, ETC.

1985-1995	<ul style="list-style-type: none"> • 20 Participações em Eventos Nacionais e 4 Internacionais na Área de Toxicologia e Química .
-----------	---

PALESTRAS E CURSOS PROFERIDOS

1985-1995	<ul style="list-style-type: none"> • 5 Cursos na Área de Higiene do Trabalho e de Química. • 5 Palestras na Área de Higiene e Meio Ambiente
-----------	---

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

1982-1995	<ul style="list-style-type: none"> • 10 Trabalhos em Congressos Nacionais na Área de Toxicologia e Química. • 3 Trabalhos em Congressos Internacionais na Área de Toxicologia e Química.
-----------	--

TRABALHOS PUBLICADOS EM REVISTAS CIENTÍFICAS

1983-1995	<ul style="list-style-type: none"> • 5 Trabalhos em Revistas Internacionais na Área de Toxicologia • 8 Trabalhos em Revistas Nacionais na Área de Toxicologia
-----------	---