Universidade de São Paulo
Faculdade de Saúde Pública

Utilização de espectrofotômetro de infravermelho
portátil para a determinação quantitativa de compostos
orgânicos voláteis (BTEX) em amostras de efluentes
líquidos

Paula Rosolino

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Saúde Pública para
obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Saúde Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. João Vicente de
Assunção

São Paulo
2012

Utilização de espectrofotômetro de infravermelho portátil para a determinação quantitativa de compostos orgânicos voláteis (BTEX) em amostras de efluentes líquidos

Paula Rosolino

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Saúde Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. João Vicente de Assunção

São Paulo

2012

Ficha catalográfica

Rosolino, Paula

Utilização de espectrofotômetro de infravermelho portátil para a determinação quantitativa de compostos orgânicos voláteis (BTEX) em amostras de efluentes líquidos. Paula Rosolino; orientador João Vicente de Assunção. – São Paulo, 2012.

xii, 116 f. : il.; 2 cm.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública, Área de Concentração: Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.

1 Efluentes, 2 BTEX, 3 Infravermelho, 4 Correlação. I. Assunção, João Vicente de. II. Universidade de São Paulo. Mestrado em Saúde Pública.

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida **exclusivamente** para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

DEDICATÓRIA

Ao meu amado filho, Victor, por seu amor, alegria e carinho.

A minha saudosa Mãe, Maria Lúcia (in memoriam), por seu amor, sua sabedoria,
seus conselhos, sua força, seu exemplo de vida.

Ao meu querido Pai, Luiz, por todo o apoio e incentivo durante toda minha vida e
sua ajuda na formação do Victor.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. João Vicente de Assunção, pela preciosa contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Eduardo e ao Régis da Applied Science Associates e ao Vivaldo da VA Saneamento Ambiental, que patrocinaram as análises laboratoriais.

Aos laboratórios Operator e São Lucas, que fizeram as análises a preço de custo.

À Clean Environment Brasil, por ter cedido o equipamento.

Aos colegas da Sabesp Alberto e Alvaro, por terem propiciado condições para dedicação a este estudo, e ao César, pela ajuda nos serviços de campo.

À minha grande amiga, madrinha do Victor e grande profissional Maria Fernanda Lara de Lima, que revisou o texto.

E o maior agradecimento a Deus, pela vida, saúde, amor, felicidade e paz.

ROSOLINO, P. Utilização de espectrofotômetro de infravermelho portátil para a determinação quantitativa de compostos orgânicos voláteis (BTEX) em amostras de efluentes líquidos. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.

RESUMO

A avaliação da presença de compostos orgânicos voláteis nos efluentes líquidos é importante para atendimento à legislação vigente e proteção do sistema de esgotamento sanitário e da saúde ocupacional. **Objetivos:** o uso de técnica rápida de identificação e quantificação de compostos orgânicos voláteis do grupo BTEX presentes em amostras de efluentes líquidos através das emissões gasosas permite verificar quais delas não atendem à legislação vigente, através de faixas de concentração de interesse. A possibilidade de efetuar em campo essa avaliação promove maior agilidade nas ações de controle da qualidade do efluente bem como da exposição ocupacional. Também permite racionalizar os custos de monitoramento através da redução das amostras enviadas aos laboratórios. **Materiais e métodos:** os compostos avaliados causam agravos à saúde e, por serem altamente voláteis, possuem altos percentuais de distribuição no ar. O benzeno é comprovadamente cancerígeno, não existindo limites seguros para exposição a esse composto. A legislação brasileira fornece os subsídios necessários para o controle da produção, usos e disposição de BTEX. Há ações em andamento para um melhor controle e monitoramento da exposição ocupacional ao benzeno, em especial, e também ações para o monitoramento das populações expostas a ele. Com o objetivo de efetuar leituras no campo que identifiquem e quantifiquem os compostos do grupo BTEX, optou-se pela utilização de espectrofotômetro de infravermelho portátil. **Resultados:** os resultados das leituras das emissões desses compostos foram comparados com os resultados das análises de BTEX efetuadas nos efluentes líquidos. Para tanto, foram considerados os parâmetros existentes na legislação relativos à exposição ocupacional e à legislação de lançamento de efluentes. **Conclusão:** a avaliação dos resultados permite dizer que é factível a utilização da leitura das emissões gasosas para identificar a presença de BTEX em amostras de efluentes líquidos e que essas leituras podem quantificar valores que ultrapassem as faixas de concentração de interesse, através dos modelos de regressão identificados nessa avaliação. Para a construção de modelos de regressão mais confiáveis entre as concentrações das emissões gasosas e das concentrações no efluente líquido, são necessários estudos complementares.

Palavras-chave: Efluentes, BTEX, Infravermelho, Correlação.

ROSOLINO, P. Utilization of portable infrared spectrophotometer for the quantitative determination of volatile organic compounds (BTEX) in samples of liquid effluents. 2012. Dissertation (Master) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ABSTRACT

The evaluation of the presence of volatile organic compounds in wastewater is important for compliance with current regulations, protection of the wastewater sewer systems and occupational health. **Objectives:** Identification and quantification of volatile organic compounds of BTEX group present in samples of liquid effluents through their gaseous emissions, allows checking which of them do not meet the current regulation, through concentration ranges of interest. The possibility of performing this evaluation in the field promotes greater flexibility in efforts to control the quality of the effluent as well as occupational exposure. It also allows streamlining the monitoring costs through reduction of liquid samples to be sent to laboratories. **Materials and methods:** The compounds evaluated cause health problems and for being highly volatile have high percentages of distribution in the air. Benzene is a proven carcinogen and there are no safe limits for exposure to this compound. Brazilian regulations provide the necessary subsidies for production control, uses and disposal of BTEX subsidies needed to control the production, uses and disposal of BTEX. There are ongoing activities to better control and monitoring of occupational exposure and also actions for monitoring populations exposed to benzene. An infrared spectrophotometer was used in air analyses to identify BTEX. **Results:** The results of the compounds emissions scans were compared with the results of BTEX analyzes in wastewater. For both parameters were considered in the regulation relating to occupational exposure and the rules of effluent discharge. **Conclusion:** The evaluation of the results allows saying that it is feasible to use gaseous emissions scans to identify the presence of BTEX in wastewater samples and they can indicate scans that exceed the concentration ranges of interest, through mathematical models this assessment. For mathematical models that provide precise curves of the correlation between the concentrations of gaseous emissions and liquid effluent concentrations, complementary studies are needed.

Key Words: wastewater (effluent), BTEX, Infrared, Correlation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS	19
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	20
3.1	COMPOSTOS ANALISADOS	20
3.1.1	Benzeno	20
3.1.1.1	Propriedades Físico-químicas e Comportamento no Meio Ambiente.....	20
3.1.1.2	Agravos à Saúde e Parâmetros de Exposição Ocupacional	22
3.1.2	Tolueno	24
3.1.2.1	Propriedades Físico-químicas e Comportamento no Meio Ambiente.....	24
3.1.2.1	Agravos à Saúde e Parâmetros de Exposição Ocupacional	25
3.1.3	Etilbenzeno.....	26
3.1.3.1	Propriedades Físico-químicas e Comportamento no Meio Ambiente.....	26
3.1.3.2	Agravos à Saúde e Parâmetros de Exposição Ocupacional	27
3.1.4	Xilenos	28
3.1.4.1	Propriedades Físico-químicas e Comportamento no Meio Ambiente.....	28
3.1.4.2	Agravos à Saúde e Parâmetros de Exposição Ocupacional.....	30
3.2	LEGISLAÇÃO	31
3.3	TÉCNICAS DE IDENTIFICAÇÃO APLICÁVEIS	35
3.3.1	Sensores Catalíticos	37
3.3.2	Detectores por Infravermelho	40
3.3.3	Detectores por Fotoionização.....	43
3.3.4	Detector de Ionização de Chama.....	48
3.3.5	Outras Tecnologias.....	49
4	MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1	EQUIPAMENTO UTILIZADO NAS MEDIÇÕES.....	52
4.2	MÉTODOS E PROCEDIMENTOS DE COLETA E ANÁLISE DO EFLUENTE E LEITURA GASOSA.....	56
4.3	INTERPRETAÇÃO E TRATAMENTO DAS LEITURAS OBTIDAS NO ESPECTROFOTÔMETRO	59
4.4	CORREÇÃO DAS LEITURAS DAS EMISSÕES GASOSAS.....	60

4.4.1	Cálculo do Fator de Correção da Pressão e da Temperatura	60
4.4.2	Conversão das Unidades de Concentração	62
4.5	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS.....	63
4.5.1	Premissas Adotadas.....	63
4.5.2	Ferramentas Estatísticas	64
5	RESULTADOS	66
5.1	RESULTADOS DE 2012 - LABORATÓRIOS A E B	67
5.2	RESULTADOS DE 2012 - LEITURA GASOSA E LABORATÓRIO A	68
5.3	RESULTADOS DE 2012 - LEITURA GASOSA E LABORATÓRIO B	69
5.4	RESULTADOS DE 2007	70
6	ANÁLISE ESTATÍSTICA E DISCUSSÃO	71
6.1	COMPARAÇÃO ENTRE OS LABORATÓRIOS A E B	71
6.2	AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DE 2007	77
6.3	AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DE 2012	81
6.4	FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO E METODOLOGIA DE LEITURA ..	87
6.5	FATORES DE CORREÇÃO PADRONIZADOS E CALCULADOS	93
7	CONCLUSÕES.....	94
8	REFERÊNCIAS.....	97
ANEXOS		
	Anexo 1- Leis Fundamentais da química.....	105
	Anexo 2 - Testes Estatísticos Não Paramétricos	111

Lista de Figuras

FIGURA 1 – Espectro eletromagnético	41
FIGURA 2 – Diagrama esquemático de um detector por fotoionização	43
FIGURA 3 – Diagrama esquemático de detector de infravermelho	53
FIGURA 4 – Composição de curvas obtidas em leituras de espectrofotômetro de infravermelho	53
FIGURA 5 – Curva da metil-etilcetona a 200 ppm	54
FIGURA 6 – Curva do isopropanol 250 ppm	54
FIGURA 7 – Curva de concentração de 10 ppm - N,N-dimetil formamida	54
FIGURA 8 – Curva de concentração de 200 ppm - N,N-dimetil formamida	54
FIGURA 9 – Comparação das medianas dos laboratórios A e B na simulação 1	74
FIGURA 10 – Comparação das medianas dos laboratórios A e B na simulação 2 ..	74
FIGURA 11 – Comparação das medianas dos laboratórios A e B na simulação 3 ..	74
FIGURA 12 – <i>Box-plot</i> dos laboratórios para BTEX na simulação 1	75
FIGURA 13 – <i>Box-plot</i> dos laboratórios para BTEX na simulação 2	75
FIGURA 14 – <i>Box-plot</i> dos laboratórios para BTEX na simulação 3	76
FIGURA 15 – Dispersão e regressão das concentrações na massa líquida/massa gasosa - benzeno – 2007	78
FIGURA 16 – Dispersão e regressão das concentrações na massa líquida/massa gasosa - tolueno – 2007	78
FIGURA 17 – Dispersão e regressão das concentrações na massa líquida/massa gasosa - etilbenzeno – 2007	79
FIGURA 18 – Dispersão e regressão das concentrações na massa líquida/massa gasosa - xilenos – 2007	79
FIGURA 19 – Dispersão e regressão das concentrações de benzeno na massa líquida/massa gasosa no laboratório A – 2012	82
FIGURA 20 – Dispersão e regressão das concentrações de tolueno na massa líquida/massa gasosa no laboratório A – 2012	83
FIGURA 21 – Dispersão e regressão das concentrações de etilbenzeno na massa líquida/massa gasosa no laboratório A – 2012	83
FIGURA 22 – Dispersão e regressão das concentrações de xilenos na massa líquida/massa gasosa no laboratório A – 2012	83
FIGURA 23 – Dispersão e regressão das concentrações de benzeno na massa líquida/massa gasosa no laboratório B – 2012	84
FIGURA 24 – Dispersão e regressão das concentrações de tolueno na massa líquida/massa gasosa no laboratório B – 2012	84

FIGURA 25 – Dispersão e regressão das concentrações de etilbenzeno na massa líquida/massa gasosa no laboratório B – 2012.....	84
FIGURA 26 – Dispersão e regressão das concentrações de xilenos na massa líquida/massa gasosa no laboratório B – 2012.....	85
FIGURA 27 – Benzeno – faixas de concentração sobre os resultados de 2007.....	88
FIGURA 28 – Benzeno – faixas de concentração sobre os resultados de 2012.....	88
FIGURA 29 – Tolueno – faixas de concentração sobre os resultados de 2007.....	89
FIGURA 30 – Tolueno – faixas de concentração sobre os resultados de 2012.....	89
FIGURA 31 – Etilbenzeno – faixas de concentração sobre os resultados de 2007..	90
FIGURA 32 – Etilbenzeno – faixas de concentração sobre os resultados de 2012..	90
FIGURA 33 – Xilenos – faixas de concentração sobre os resultados de 2007	91
FIGURA 34 – Xilenos – faixas de concentração sobre os resultados de 2012	91

Lista de Quadros

QUADRO 1 – Potenciais de ionização para detector por fotoionização	47
QUADRO 2 – Análise comparativa para seleção de equipamento	51
QUADRO 3 – Características do espectrofotômetro de infravermelho Miran SapphIRe.....	55
QUADRO 4 – Tratamento dos valores abaixo do limite de quantificação do método.....	63
QUADRO 5 – Comparação entre os laboratórios A e B na simulação 1	72
QUADRO 6 – Comparação entre os laboratórios A e B na simulação 2	72
QUADRO 7 – Comparação entre os laboratórios A e B na simulação 3	73
QUADRO 8 – Correlação de líquido e gás para BTEX em 2007	77
QUADRO 9 – Modelos de regressão para o ano de 2007	79
QUADRO 10 – Correlação de líquido e gás para BTEX em 2012 por laboratório .	81
QUADRO 11 – Modelos de regressão para o ano de 2012 por laboratório	85
QUADRO 12 – Comparativo dos resultados das correlações de Spearman para os dados de 2007	93

Lista de Tabelas

TABELA 1 — Resultados das análises realizadas nos laboratórios A e B na massa líquida	67
TABELA 2 — Resultados das análises realizadas no laboratório A e respectiva leitura gasosa.....	68
TABELA 3 — Resultados das análises realizadas no laboratório B e respectiva leitura gasosa.....	69
TABELA 4 — Resultados das análises realizadas no efluente líquido e leitura gasosa em 2007.....	70

1 INTRODUÇÃO

Os compostos conhecidos como BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos – têm grande importância na indústria petroquímica e de seus derivados. São produzidos em grande escala a partir da nafta e do etano, frações do petróleo e do carvão mineral.

O benzeno é uma das matérias-primas da cadeia de obtenção de fibras sintéticas, entre elas o nylon, usado na confecção de roupas, calçados e autopeças e em outras aplicações. Também é encontrado na indústria siderúrgica, que, na produção do coque, gera gases com altas concentrações de benzeno. O tolueno tem altíssimo poder de solvência e é utilizado na indústria de tintas, vernizes, adesivos, borracha, óleos de corte, resinas e gráfica. Os xilenos mistos, que são constituídos por uma mistura de isômeros e de etilbenzeno, também são solventes muito utilizados nas indústrias de defensivos agrícolas, tintas e vernizes, corantes e resinas. O etilbenzeno é matéria-prima para produção do estireno.

Esses compostos também estão presentes na gasolina, onde o benzeno pode ser empregado como antidetonante em substituição ao chumbo tetraetila (COSTA e COSTA, 2002). NASCIMENTO (2008) esclarece que os teores máximos de enxofre, benzeno, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos olefinicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que se transformará em gasolina C através da adição de $22\% \pm 1\%$ de álcool. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina, os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado. Assim, de acordo com o Regulamento Técnico ANP nº 7 da Resolução ANP nº 57, de 20 de outubro de 2011, os teores máximos de benzeno especificados para a gasolina C distribuída nos postos, comum e *premium*, são de respectivamente 1,0% e 1,5 % em volume; portanto, sua real concentração varia de acordo com o teor de etanol adicionado à gasolina.

Nos casos de acidentes, vazamentos e derrames durante a exploração, refino, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados, os maiores problemas de contaminação de solos e águas subterrâneas são atribuídos a esses hidrocarbonetos monoaromáticos, pois, segundo LIMA (2009), são os constituintes dos combustíveis derivados do petróleo mais solúveis em água e, portanto, têm alta mobilidade no meio ambiente. Quando ocorre, por exemplo, um derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a frequente contaminação das águas superficiais e subsuperficiais por compostos orgânicos voláteis (GOUVEIA e NARDOCCI, 2007), ou COVs, que podem contaminar aquíferos usados como fonte de abastecimento de água para o consumo humano. Por ser pouco solúvel em água, a gasolina derramada, contendo mais de uma centena de poluentes, inicialmente estará presente no subsolo como fase livre não aquosa. Em contato com a água, os compostos BTEX sofrem dissolução parcial. Eles são os primeiros contaminantes a atingir o lençol freático. Esses acidentes colocam em risco a população, que desconhece grande parte das ocorrências e suas consequências. No Estado de São Paulo, há intenso monitoramento de acidentes em postos e sistemas retalhistas de combustíveis, efetuado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2007).

Foi a partir de estudos com diversos produtos de uso industrial e doméstico, conduzidos em 1981 pela Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho (Fundacentro), órgão de ensino e pesquisa do Ministério do Trabalho, que ficou caracterizada a presença indiscriminada e em altas concentrações de benzeno.

Os resultados desse estudo geraram a primeira articulação de setores da sociedade brasileira objetivando prevenir a exposição ao benzeno, que envolveu o Ministério do Trabalho, Ministério da Saúde, Conselho Nacional do Petróleo e setores econômicos ligados à produção e aplicações do benzeno, cujo produto foi a Portaria Interministerial nº 3, de 28/04/1982 (NOVAES, 1992 *apud*. COSTA, 2009).

O caminho para o reconhecimento do benzeno como substância comprovadamente cancerígena e da ausência de limites seguros para exposição a esse composto

orgânico foi bastante longo. A mobilização envolvendo órgãos governamentais, trabalhadores e empresas culminou no Acordo do Benzeno, de 1995, cujos trabalhos foram transformados em lei através da Portaria 14 do Ministério do Trabalho, que altera a Norma Regulamentadora nº 15 e cria o Anexo 13A, exclusivo para o benzeno. Isso não significa que a exposição ao tolueno, etilbenzeno e xilenos é totalmente segura, tanto que existe regulamentação, limites para exposição, e novas pesquisas em andamento.

Hoje, com as restrições do uso do benzeno e maior controle sobre a cadeia produtiva do petróleo e do aço, a exposição ocupacional está mais controlada e é regulamentada pelo Anexo 13A da Norma Regulamentadora nº 15 do Ministério do Trabalho e Emprego, porém há setores que não foram contemplados e dependem de legislação específica. Esse é o caso dos postos de serviços e de combustíveis; oficinas mecânicas; indústria de produção e utilização de colas, solventes, tintas e removedores; indústria de borracha; indústria gráfica; prospecção, perfuração e produção de petróleo; transporte e armazenamento dos produtos citados acima e empresas de recuperação de solventes, além dos trabalhadores terceirizados dessas indústrias e atividades. Por fim, há as situações em que esses compostos são utilizados irregularmente, como nos abundantes casos de adulteração de combustíveis, o que expõe esse grupo de trabalhadores a concentrações desconhecidas desses compostos (JURAS, 2005).

Esse grupo, maior do que o considerado pelo Anexo 13A, em sua grande maioria está exposto a concentrações menores do que 1%, mas que também representam risco, em especial por tratar-se de um composto que não apresenta limites seguros à sua exposição de acordo com o Ministério da Saúde (BRASIL, 2006).

Em fevereiro de 2011, com o objetivo de reduzir a exposição dos profissionais de postos de gasolina aos vapores do benzeno presentes na gasolina, foi criada uma comissão tripartite pelo Ministério do Trabalho e Emprego para debater propostas para minimizar o problema, a qual deverá concluir o trabalho até agosto de 2012.

Nesse grupo, deveriam ter também a atenção da sociedade e seus diversos setores os trabalhadores dos serviços de esgotos, bem como das empresas que transportam e tratam efluentes industriais (atividade em crescente expansão) que estão igualmente expostos a uma grande mistura de produtos, entre eles BTEX.

A legislação do Estado de São Paulo (1976) proíbe qualquer tipo de descarte desses compostos nos sistemas públicos de esgotos. A realidade se mostra distante disso e, além desses trabalhadores, o entorno também tem sua qualidade comprometida ambientalmente, da mesma forma que o entorno de refinarias, petroquímicas e coquerias, guardadas as devidas proporções.

DELATORRE e MORITA (2007) correlacionaram as características de efluentes não domésticos, lançados no sistema de esgotos sanitários da Região Metropolitana de São Paulo com os dados de manutenção das redes e recomendam o monitoramento sistemático do limite inferior de explosividade no sistema de esgotos. Concentrações de solventes abaixo de 3 mg/L nos efluentes não domésticos não apresentam riscos desde que não haja obstrução parcial da rede. Casos de obstrução da rede ou concentrações maiores desses solventes podem apresentar um limite inferior de explosividade acima de 10%, o que representa um risco iminente de explosão no caso de haver alguma fonte de ignição. Assim a presença desses compostos também pode colocar em risco o sistema coletor de esgotos e seu entorno.

O atendimento à legislação ocorre somente com fiscalização e monitoramento constantes. Atualmente os efluentes líquidos são coletados, preservados e enviados para análise em laboratórios acreditados pelo Inmetro. Os equipamentos são de alta precisão, com mão de obra especializada. Devido ao alto custo dessas análises, o número de coletas efetuadas é bastante pequeno. Ainda não é utilizado nenhum método que permita uma triagem inicial que identifique esses compostos ou suas fontes de emissão que devem ser prioritariamente amostradas e analisadas. O tempo entre a coleta e a obtenção dos resultados abrange semanas, o que restringe as ações a serem empreendidas, corretivas e restritivas.

As ações de monitoramento poderiam ser beneficiadas pela agilidade na disponibilização dos resultados que uma triagem inicial permitiria, visando identificar a presença desses compostos, através de faixas de concentração das emissões gasosas desses voláteis no ar.

Para tanto, ROSOLINO (2007) desenvolveu estudo que validou a possibilidade de avaliação preliminar rápida da presença de contaminantes orgânicos voláteis em amostras de efluentes líquidos, utilizando-se de um espectrofotômetro portátil de infravermelho. A ferramenta é muito útil na seleção das amostras, em especial nos casos de rejeição de cargas de efluentes, que deverão ser coletadas e enviadas para análises em laboratórios acreditados pelo Inmetro segundo a norma ISO17025 para efeito de possíveis demandas judiciais. Nessa ocasião, foram coletadas amostras de efluentes para análise em laboratório e, paralelamente, foram coletadas amostras e efetuadas leituras individuais das emissões gasosas em recipientes fechados e parcialmente preenchidos com essas amostras para cada um dos compostos de BTEX. Após cada leitura, a amostra lida foi descartada e novas amostras foram coletadas. O tempo necessário para a leitura dos quatro compostos num mesmo efluente foi de cerca de 40 minutos.

Os resultados obtidos em 2007 foram trabalhados com bastante profundidade, objetivando validar o método de leitura única dos compostos, e os resultados obtidos em 2012 foram trabalhados para verificar a validade das leituras múltiplas e sua aplicação. As coletas da massa líquida dos efluentes foram analisadas em dois laboratórios, o que também permitiu avaliar os resultados obtidos com duas diferentes metodologias acreditadas.

2 OBJETIVOS

Estabelecer metodologia que permita, através das emissões gasosas dos compostos orgânicos voláteis (BTEX) presentes em amostras de efluentes líquidos colhidas em campo, a identificação e a quantificação correspondente no efluente líquido, com o objetivo de verificar se excedem as faixas de concentração de interesse, utilizando equipamento portátil. Essas faixas foram estabelecidas em concordância com a legislação vigente. Essa metodologia deverá permitir identificar a presença desses compostos orgânicos voláteis (BTEX) e, em caso positivo, efetuar leituras individualizadas para quantificação de cada um.

Essa metodologia permitirá que somente amostras duvidosas e/ou cujos resultados necessitem de acreditação sejam enviadas para análises tradicionais confirmatórias, obtendo-se resposta imediata sobre a presença destes em concentrações que possam exceder aos parâmetros da legislação, de forma a melhorar o controle da exposição ocupacional a esses compostos, reduzindo-se o tempo de resposta das análises de controle e o custo do monitoramento.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 COMPOSTOS ANALISADOS

3.1.1 Benzeno

3.1.1.1 Propriedades Físico-químicas e Comportamento no Meio Ambiente

O benzeno também é conhecido como benzol, ciclohexatrieno, hidreto de fenila ou nafta de carvão. De acordo com a CETESB (2003), é um hidrocarboneto aromático que se apresenta como um líquido incolor, lipossolúvel, volátil, inflamável, de odor característico, perceptível a concentrações da ordem de 12 ppm, cuja fórmula molecular é C_6H_6 . Registro CAS nº 71-43-2, registro ONU nº 1114.

De acordo com a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR, 2007a), a alta volatilidade do benzeno, com uma pressão de vapor de 95,2 mmHg a 25 °C, é a propriedade física que controla o transporte e a partição ambiental desta substância química. Ele é ligeiramente solúvel em água, com uma solubilidade de 1780 mg/L a 25 °C, e a constante da Lei de Henry para benzeno ($5,5 \times 10^{-3}$ atm-m³/mol a 20 °C) indica que o benzeno volatiliza rapidamente para a atmosfera a partir de águas superficiais (MACKAY e LEINONEN, 1975 *apud* ATSDRa, 2007). Pode-se inferir que o mesmo pode ocorrer em efluentes, caso não haja interferentes que retenham os compostos. Embora benzeno só seja ligeiramente solúvel em água, pode ocorrer alguma remoção da atmosfera pelas precipitações. Uma porção significativa do benzeno removido pelas chuvas retornará para a atmosfera por volatilização.

O benzeno apresenta diversas formas de transformação e degradação no ambiente. Na atmosfera o benzeno existe predominantemente na fase de vapor (EISENREICH *et al.*, 1981 *apud* ATSDRa, 2007). O principal processo de degradação do benzeno na atmosfera ocorre por meio de reações com radicais hidroxila livres.

MCALLISTER e CHIANG (1994, *apud* ATSDRa, 2007) avaliaram os processos de atenuação natural de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) em águas subterrâneas. A biodegradação aeróbia representa o principal mecanismo de degradação de BTEX. As projeções indicam que a volatilização responda, no máximo, por aproximadamente 5-10% da atenuação natural.

Modelos matemáticos e medições em poços de monitoramento de águas subterrâneas assinalaram a degradação natural de BTEX da ordem de 80-100% num período entre 1 e 1,5 ano. Um estudo demonstrou que as concentrações de benzeno, tolueno e xilenos em águas subterrâneas está inversamente relacionada à disponibilidade do oxigênio dissolvido (CHIANG *et al.*, 1989 *apud* ATSDRa, 2007).

De acordo com PARAÍBA e SAITO (2005) outra maneira de avaliar a volatilização de um poluente é pelo coeficiente de partição. No caso água-ar, o K_{aw} , coeficiente de partição ar-água, é um indicador da volatilização de um poluente. Ele é proporcional à constante de Henry e inversamente proporcional à constante dos gases perfeitos e à temperatura:

$$K_{aw} = \frac{H}{R(273 + t)} \quad (1)$$

Onde H é a constante de Henry, R é a constante dos gases e t é a temperatura em °C.

Em geral, poluentes com $K_{aw} \leq 4,0 \times 10^{-6}$ não são voláteis e apresentam baixos percentuais de distribuição no ar. Poluentes com $4,0 \times 10^{-6} < K_{aw} < 4,0 \times 10^{-4}$ têm a volatilização controlada por difusão gasosa e, dependendo da temperatura e da umidade, apresentam baixos percentuais de distribuição no ar. Os poluentes com

$K_{aw} \geq 4,0 \times 10^{-4}$ são provavelmente voláteis e podem apresentar altos percentuais de distribuição no ar (TRAPP e MATTHIES, 1998 *apud* PARAÍBA e SAITO, 2005).

Há outros coeficientes de partição para avaliação do comportamento de poluentes que inter-relacionam ar e água com os demais compartimentos, solo, biota aquática, plantas e sedimento.

3.1.1.2 Agravos à Saúde e Parâmetros de Exposição Ocupacional

O benzeno é um composto cancerígeno (NIOSH, 2005) cuja absorção provoca alterações hematológicas; alterações neurológicas e alterações cromossômicas. O conjunto de sinais, sintomas e complicações, decorrentes da exposição aguda ou crônica ao benzeno é chamada de benzenismo (ARCURI, 2005).

Efeitos agudos: o benzeno é um irritante moderado das mucosas, e sua aspiração em altas concentrações pode provocar edema pulmonar. Os vapores são também irritantes para as mucosas oculares e respiratórias. A absorção do benzeno provoca efeitos tóxicos no sistema nervoso central, causando, de acordo com a quantidade absorvida, narcose e excitação seguida de sonolência, tonturas, cefaleia, náuseas, taquicardia, dificuldade respiratória, tremores, convulsões, perda da consciência e morte (BRASIL, 2006).

Efeitos crônicos: alterações hematológicas: vários tipos de alterações sanguíneas, isoladas ou associadas, estão relacionados à exposição ao benzeno, devido à lesão do tecido da medula óssea, local de produção de células sanguíneas. As alterações frequentes correspondem a hipoplasia, displasia e aplasia. Macrocitose, pontilhado basófilo, hipossegmentação dos neutrófilos, eosinofilia, linfocitopenia e macroplaquetas são alterações precocemente apreciadas na toxicidade benzênica. Foram observadas alterações cromossômicas numéricas e estruturais em linfócitos e células da medula óssea de trabalhadores expostos ao benzeno. É possível fazer

avaliação de danos cromossômicos através de técnicas citogenéticas (BRASIL, 2004).

Alterações neuropsicológicas e neurológicas: são observadas alterações da atenção, percepção, memória, habilidade motora, viso-espacial, viso-construtiva, função executiva, raciocínio lógico, linguagem, aprendizagem e humor (BRASIL, 2004).

Na exposição ocupacional ao benzeno, a principal via de absorção é a via respiratória. Para monitoramento da exposição, são utilizados indicadores biológicos de exposição no sangue e na urina (MACHADO, 2003).

No Anexo 13-A da NR 15 (BRASIL, 1978), foi estabelecido o Valor de Referência Tecnológico (VRT) que se refere à concentração de benzeno no ar. É um valor de referência para concentração ambiental e é definido como a “concentração de benzeno no ar considerada exequível do ponto de vista técnico” (BRASIL, 2009). O cumprimento do VRT é obrigatório e não exclui risco à saúde. Como informação adicional, o VRT-MPT corresponde à concentração média de benzeno no ar ponderada pelo tempo, para uma jornada de trabalho de oito horas, conforme definido na Instrução Normativa nº 01 (BRASIL, 1978).

Os valores limite de concentração (LC), de acordo com a Instrução Normativa nº 01, para o cálculo do Índice de Julgamento "I", são os VRT-MPT estabelecidos abaixo:

- a) 2,5 ppm para as empresas siderúrgicas;
- b) 1,0 ppm para as demais empresas abrangidas pelo Anexo 13A.

O Fator de Conversão da concentração de benzeno de ppm para mg/m^3 é: $1 \text{ ppm} = 3,19 \text{ mg/m}^3$ nas condições de 25° C, 101 kPa ou 1 atm.

3.1.2 Tolueno

3.1.2.1 Propriedades Físico-químicas e Comportamento no Meio Ambiente

O tolueno, também conhecido como metilbenzeno, metilbenzol, fenilmetano e toluol, é um solvente aromático, aquoso, sem coloração, imiscível, de odor agradável e densidade menor que a da água, que produz vapores irritantes e é inflamável. Uma de suas características principais é a rápida evaporação, que se combina a um excelente poder de solvência, com ponto de fulgor entre 4,4°C e 12,8°C. Deve ser mantido distante de fontes de ignição. Fórmula: C_7H_8 , nº CAS: 108-88-3, nº ONU 1294.

O tolueno é um líquido que, à temperatura ambiente, é suficientemente volátil (pressão de vapor = 28,4 mmHg a 25°C) para que a maior parte vá para a atmosfera. O que é liberado para o solo ou águas superficiais tende a volatilizar rapidamente. A taxa de volatilização de tolueno nas águas superficiais depende se o regime é estático (meia-vida de 1 a 16 dias) ou turbulento (meia-vida de 5-6 horas) (MACKAY e LEINONEN 1975; WAKEHAM *et al.* 1983, *apud* ATSDR, 2000). Estudos de laboratório indicam que surfactantes podem afetar a volatilização de tolueno na água (ANDERSON, 1992 *apud* ATSDR, 2000). A taxa de volatilização nos solos depende da temperatura, da umidade e do tipo de solo, mas, sob condições normais, mais de 90% do tolueno na camada superficial do solo volatiliza dentro de 24 horas (BALFOUR *et al.* 1984; THIBODEAUX e HWANG, 1982 *apud* ATSDR, 2000). No subsolo, em profundidades de 1-1,3 m, apenas 0,1% a 2,6% volatilizam durante o período de um ano (JURY *et al.*, 1990 *apud* ATSDR, 2000).

O tolueno possui constante de Henry de $5,94 \times 10^{-3}$ atm-m³/mol e é moderadamente solúvel em água (534,8 ppm a 25°C), assim é provável que ele seja

removido da atmosfera pelas precipitações, da mesma forma que o benzeno, e retorne rapidamente por volatilização.

3.1.2.1 Agravos à Saúde e Parâmetros de Exposição Ocupacional

De acordo com o Manual de Produtos Químicos da Cetesb (CETESB, 2003), provoca irritação no olho humano e sintomas de mal-estar em concentrações acima de 300 ppm no ar; provoca efeitos tóxicos severos acima de 1000 ppm.

O tolueno possui uma toxicidade aguda mais intensa que a do benzeno. Em altas concentrações, maiores que 1000 ppm, ocorrem vertigens, dificuldade em manter o equilíbrio e intensa cefaleia na região frontal. Concentrações mais elevadas podem determinar o aparecimento de coma narcótico. Deve-se evitar a inalação de seus vapores e um contato prolongado do líquido com a pele. É classificado como um produto que altera o comportamento e pode causar dependência química.

Os sintomas de intoxicação crônica por tolueno são iguais aos verificados em decorrência de exposição aos solventes de uso comum: irritação das mucosas, euforia, dores de cabeça, vertigem, náuseas, perda de apetite e intolerância ao álcool. Esses sintomas geralmente aparecem no final do dia, podendo diminuir ou até desaparecer durante o final de semana ou férias.

De acordo com MACHADO (2003) o tolueno não atua sobre a medula óssea. Os casos registrados têm sido atribuídos a uma exposição conjunta tolueno-benzeno. Em tese, é possível que o tolueno possa produzir um quadro hepatotóxico. Até o presente momento, não foi demonstrada a presença de efeitos cancerígenos, mutagênicos e nem teratogênicos.

De acordo com o Anexo nº 11 da NR 15 (BRASIL, 1978), o limite de tolerância (LT) e inspeção no local de trabalho é de 78 ppm no ar, 48 horas por semana.

Fator de conversão no ar: 1 ppm de tolueno = 3,83 mg/m³ nas condições de 25°C, 101 kPa ou 1 atm.

3.1.3 Etilbenzeno

3.1.3.1 Propriedades Físico-químicas e Comportamento no Meio Ambiente

O etilbenzeno, também conhecido com etilbenzol e feniletano, segundo os Guias de Produtos Químicos do NIOSH (2005) e da CETESB (2003), é um líquido incolor, imiscível, inflamável, com odor semelhante ao da gasolina e densidade menor que a da água, utilizado principalmente na produção de estireno. Menos de 1% do composto é empregado como solvente para tintas ou intermediário na fabricação de dietilbenzeno e acetofenona. Está presente em xilenos mistos com concentrações entre 15% e 20%. Fórmula: C₈H₁₀, Número CAS 100-41-4, número ONU 1175.

A pressão de vapor 9,53 mmHg a 25°C e a constante de Henry (7,9x 10⁻³ atm·m³/mol a 25°C) do etilbenzeno sugere uma moderada tendência de partição para a atmosfera, onde ele existirá predominantemente na fase de vapor (EISENREICH *et al.*, 1981; MACKAY, 1979; MODENA *et al.* 1994 *apud* ATSDR, 2010). Dependendo das condições específicas do solo, as perdas para a atmosfera podem ser significativas, além da infiltração subsuperficial. Uma vez que tem uma pressão de vapor moderada, o etilbenzeno evaporará rapidamente em solo seco. Na atmosfera, há reação com radicais hidroxila que podem limitar o transporte atmosférico

(DEWULF e VAN LANGENHOVE, 1997 *apud* ATSDR, 2010). A solubilidade a 25°C é de 160 mg/L.

A constante de Henry é utilizada para o cálculo do coeficiente de partição entre água e ar e indica que uma proporção significativa de etilbenzeno se volatilizará da água para o ar (MACKAY, 1979; MODENA *et al.*, 1994 *apud* ATSDR, 2010). O etilbenzeno dissolvido em água, no solo ou em águas subterrâneas vai migrar para um compartimento atmosférico disponível até que seja atingida a concentração de vapor saturado. A meia-vida de volatilização medida em um *wetland*¹ localizado em Phoenix, Arizona, variou de cerca de 40 a 200 horas (KEEFE *et al.*, 2004 *apud* ATSDR, 2010).

3.1.3.2 Agravos à Saúde e Parâmetros de Exposição Ocupacional

De acordo com a Ficha de Informação Toxicológica da CETESB (CETESB, 2012), a principal via de exposição humana ao etilbenzeno é a inalação de vapor e/ou névoa, embora a exposição possa ocorrer por contato dérmico e ingestão. A exposição de curto prazo pode irritar os olhos, nariz e via aérea superior, além de causar vermelhidão e bolhas na pele, fadiga, tontura e falta de coordenação. Na exposição prolongada, pode produzir fadiga, cefaleia, irritação dos olhos e da via aérea superior. O contato dérmico repetido pode causar ressecamento e dermatite. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 2000) classifica o etilbenzeno como possível cancerígeno humano (Grupo 2B) com base em estudos que evidenciaram aumento na incidência de adenomas em animais expostos por via inalatória.

¹A *wetland* consiste num sistema artificial, projetado para utilizar plantas aquáticas (macrófitas) em substratos (areia, solo, ou cascalho), onde ocorra proliferação de biofilmes que acumulam populações variadas de microorganismos que, através de processos biológicos, químicos e físicos, realizam o tratamento de águas residuárias (SOUZA *et al.* 2000 *apud* OLIVEIRA e VIDAL, 2008).

Fator de conversão no ar:

1 ppm etilbenzeno = 4,34 mg/m³ nas condições de 25° C, 101 kPa ou 1 atm.

De acordo com o Anexo nº 11 da NR 15 (BRASIL, 1978) temos LT: Valor Médio 48h: 78 ppm e Valor Teto: 117 ppm.

3.1.4 Xilenos

3.1.4.1 Propriedades Físico-químicas e Comportamento no Meio Ambiente

Os xilenos, também conhecidos por xilol, dimetilbenzeno e metiltolueno, são uma mistura de três isômeros: *para*-, *orto*- e *meta*-xileno. A mistura contém pequena quantidade de etilbenzeno. É obtida através do petróleo, pelo processo de reforma, por isso possui baixo teor de enxofre. Possui estreita faixa de destilação, conferindo um tempo de secagem superior ao do tolueno, porém com alto grau de solvência. Muito utilizado nas formulações de tintas e vernizes, pesticidas, entre outros produtos. Fórmula C₈H₁₀, nº CAS: 1130-20-7 (xilenos mistos); 108-83-3 (m-xileno); 95-47-6 (o-xileno); 106-42-3 (p-xileno), nº ONU 1307 (CETESB, 2003, NIOSH, 2005).

Nas condições usuais do ambiente, a mistura de xilenos é líquida. Eles são incolores, imiscíveis, inflamáveis, de odor doce e densidade menor que a da água. Esse líquido que produz vapores irritantes é constituído por uma mistura de isômeros, com uma proporção maior do isômero *meta*-. O produto não purificado pode conter misturas de etilbenzeno, tiofenol, pseudocumeno e outros.

Os isômeros de xileno *meta*-, *orto*- e *para*- possuem constantes de Henry respectivamente de 7,18, 5,18 e 6,90 x 10⁻³ atm·m³/mol (ATSDRb, 2007). A

volatilização é o mecanismo de transporte dominante para xilenos em águas superficiais. Na água e no solo, os isômeros *meta*- e *para*- degradam-se facilmente, em uma ampla variedade de condições aeróbias e anaeróbias, porém, o isômero *orto*- é mais persistente. A meia-vida associada à volatilização dos xilenos em águas superficiais em uma profundidade de 1 metro é de cerca de 5,6 horas (MACKAY e LEINONEN 1975 *apud* ATSDRb, 2007). Esse valor irá variar de acordo com turbulência e a profundidade. Com base nas constantes de Henry e nas pressões de vapor que variam (8,29, 6,61 e 8,84 mm Hg a 25°C para os isômeros *meta*-, *orto*- e *para*-), espera-se uma rápida volatilização na superfície do solo. No entanto, a mobilidade dos xilenos no solo indica que essas substâncias também podem ser lixiviadas para as águas subterrâneas, especialmente quando a volatilização é prejudicada, como é o caso dos acidentes envolvendo tanques de armazenamento subterrâneos de gasolina. A solubilidade em água para os isômeros *meta*-, *orto*- e *para*- a 25°C é respectivamente de 161, 178 e 162 mg/L.

3.1.4.2 Agravos à Saúde e Parâmetros de Exposição Ocupacional

De acordo com MACHADO (2003), assim como o benzeno, os xilenos são narcóticos, razão pela qual uma exposição prolongada aos mesmos provoca alterações dos órgãos hematopoiéticos e do sistema nervoso. O quadro de intoxicação aguda por xilenos é similar ao da intoxicação por benzeno. O isômero mais crítico é o *orto*-xileno, que provoca sintomas de mal-estar em concentrações acima de 300 ppm e efeitos tóxicos em concentrações acima de 1000 ppm.

Os sintomas são: fadiga, vertigens, sensação de embriaguez, calafrios, dispneia e, em certas ocasiões, náuseas, vômitos, tontura, irritação das mucosas oculares, das vias respiratórias superiores e dos rins. Nos casos mais graves, pode haver perda da consciência.

As alterações hematológicas se manifestam na forma de anemia e leucopenia com linfocitose relativa, entre outras. Existem dados relacionados com as diferenças de susceptibilidade individual ao xileno. Em alguns trabalhadores expostos durante várias décadas ao xileno, não se produziram intoxicações por esse composto. A exposição prolongada pode reduzir a resistência do organismo e deixá-lo mais vulnerável a diversos tipos de fatores patogênicos.

Fator de conversão no ar: $1 \text{ ppm} = 4,34 \text{ mg/m}^3$ nas condições de 25°C , 101 kPa ou 1 atm.

De acordo com o Anexo nº 11 da NR 15 (BRASIL, 1978) temos LT: - Valor Médio 48h: 78 ppm e LT: - Valor Teto: 117 ppm.

3.2 LEGISLAÇÃO

A exposição de trabalhadores na produção, transporte e uso de BTEX é controlada através da Portaria do Ministério da Saúde nº 776/GM, de 2004 (BRASIL, 2004). O Anexo 13-A incluído na NR 15 pela Portaria n.º 14, de 20 de dezembro de 1995 (BRASIL, 1995), excluiu o benzeno do Anexo 11 e estabelece que esse composto é comprovadamente cancerígeno para humanos, portanto sem um valor de concentração segura para exposição. O limite de concentração foi substituído pelo VRT – Valor de Referência Tecnológico. O tolueno, o etilbenzeno e os xilenos foram mantidos no Anexo 11.

Em 1998, foi publicada a Portaria n.º 27 do Ministério do Trabalho e Emprego (BRASIL, 1998), que estabeleceu prazos para que os produtores de álcool anidro que utilizam o benzeno como desidratante na destilação azeotrópica promovessem a sua substituição.

Em 2001, a Portaria 309 da Agência Nacional do Petróleo (BRASIL, 2001) estabelece os teores máximos de 1% e 1,5% de benzeno adicionados respectivamente à gasolina comercial comum e *premium*.

Resolução da Diretoria Colegiada da Agência de Vigilância Sanitária RDC n.º 252, de 2003 (BRASIL, 2003), proíbe, em todo o território nacional, a fabricação, distribuição ou comercialização de produtos avaliados e registrados pela Anvisa que contenham o benzeno em sua composição, porém é admitida a presença dessa substância como agente contaminante, em percentual não superior a 0,1%.

No ano seguinte, os Ministérios do Trabalho e Emprego e da Saúde publicaram a Portaria Interministerial nº 775, de 28 de abril de 2004 (BRASIL, 2004), que estabelece uma regressão na concentração de benzeno em produtos acabados até 0,1% em volume a ser aplicado a partir de dezembro de 2007, bem como limita a concentração para 1% em volume nos combustíveis derivados de

petróleo, e a Portaria nº 776/GM (BRASIL, 2004), que estabelece Normas de Vigilância à Saúde dos Trabalhadores expostos ao benzeno.

Em 2005, a Secretaria de Vigilância em Saúde Pública publicou a Instrução Normativa nº 1, que regulamentou a Portaria nº 1.172/2004/GM (BRASIL, 2005), no que se refere às competências da União, estados, municípios e Distrito Federal na área de vigilância em saúde ambiental.

Para as empresas onde a substituição do benzeno não é factível, os limites são de 2,5 ppm no caso de empresas siderúrgicas e de 1,0 ppm no das demais empresas abrangidas pelo Anexo 13 A.

É importante ressaltar o sucesso na substituição do benzeno no processo de produção de álcool anidro (COSTA, 2009).

No Anexo 11, o limite de tolerância (LT) e inspeção de tolueno no local de trabalho é de 78 ppm ou 290 mg/m³ no ar para uma atmosfera de pressão e 25°C, 48 horas por semana. Esse composto possui Valor Teto, o que significa que em nenhuma das medições deverá ser ultrapassado o LT.

Os LTs para o etilbenzeno e para os xilenos são idênticos, Valor Médio 48h: 78 ppm que representam 340 mg/m³ nas mesmas condições de pressão e temperatura.

O Programa Nacional de Vigilância em Saúde Ambiental relacionado às Substâncias Químicas (Vigiquim), em fase de implantação pelo Ministério da Saúde, tem o objetivo central de identificar, caracterizar e monitorar as populações expostas às substâncias químicas através do Simpeaq/Benzeno – Sistema de Monitoramento de Populações Expostas a Agentes Químicos. Entre as prioridades de monitoramento estão o benzeno e sua produção, comercialização, uso, armazenagem, transporte, manuseio e disposição, incluídos os resíduos industriais e domésticos (BRASIL, 2009).

No caso de efluentes líquidos, o Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976 (SÃO PAULO, 1976), que regulamenta a Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que

dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente no Estado de São Paulo, na Seção II - Dos Padrões de Emissão, em seu artigo 19A, determina que, em efluentes líquidos destinados à rede pública de esgotos, deve haver ausência de solventes, gasolina, óleos leves e substâncias explosivas ou inflamáveis em geral. Portanto, também deve ser observada sua ausência no lançamento de efluentes tratados nos corpos d'água.

Recentemente, a Resolução Conama nº 430, de 2011 (BRASIL, 2011), estabeleceu limites para BTEX no lançamento de efluentes em corpos d'água acima da ausência destes. Porém prevalece sobre essa Resolução a legislação de cada órgão competente da federação, desde que seja mais restritiva.

Essa Resolução complementa e altera a Resolução Conama nº 357 (BRASIL, 2005), que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água, diretrizes ambientais para o seu enquadramento e condições e padrões de lançamento de efluentes.

No caso do benzeno, a Resolução Conama nº 357/05 determina um limite máximo de 0,005 mg/L para águas doces classes 1, 2 e 3, ainda que não permita seu lançamento. Já a Resolução Conama nº 430/11 altera da ausência para 1,2 mg/L a concentração limite do benzeno no lançamento de efluentes tratados. No caso do lançamento indireto, quando ocorre a condução do efluente, submetido ou não a tratamento, por meio de rede coletora que recebe outras contribuições antes de atingir o corpo receptor, a Resolução transfere a definição das diretrizes de lançamento na rede coletora de esgotos para a operadora dos sistemas de coleta e tratamento de esgoto sanitário. Para o tolueno, etilbenzeno e xilenos, os limites para lançamento em corpos d'água são respectivamente 1,2 mg/L, 0,84 mg/L e 1,6 mg/L.

Um grande progresso foi a exigência da realização dos ensaios segundo a Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 1999), por laboratórios acreditados pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Inmetro (INMETRO, 2010), ou por outro organismo signatário do mesmo acordo de cooperação mútua do qual o Inmetro faça parte ou em laboratórios aceitos pelo órgão ambiental competente.

Esse mesmo instrumento de gestão foi exigido já em 2006 pela Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo através da Resolução SMA 37 (SÃO PAULO, 2006).

3.3 TÉCNICAS DE IDENTIFICAÇÃO APLICÁVEIS

Há várias metodologias para determinação e identificação de gases, bem como uma grande variedade de equipamentos (ACGIH, 2001; ALKIRE e CEE, 1998) para quantificação das emissões de BTEX em campo.

Os sensores de emissões gasosas são aparelhos capazes de detectar moléculas de diferentes substâncias em um ambiente, enviando um sinal elétrico com uma magnitude proporcional à concentração dessas substâncias no local. Essa leitura da concentração de um ou mais compostos é feita de acordo com a necessidade do local, ou seja, o equipamento pode identificar e quantificar tanto um único composto quanto diversos compostos ao mesmo tempo.

Quando o objetivo é medir um composto que faz parte de um processo industrial, pode-se optar por sensores específicos para esse composto, pois ele é conhecido, é o caso dos sensores catalíticos, dos detectores de ionização por chama ou dos detectores por fotoionização.

Quando os compostos são desconhecidos, como no caso dos efluentes líquidos, é necessário utilizar uma tecnologia que permita a identificação e a quantificação de vários compostos individualmente, sendo que as mais utilizadas são o detector por infravermelho (IR), o cromatógrafo a gás e o espectrômetro de massas.

Para que as avaliações possam ser feitas em campo, os equipamentos precisam ter portabilidade, favorecendo assim a agilidade nas ações, o que não é o caso do espectrômetro de massas.

Os cromatógrafos a gás portáteis disponíveis no mercado têm uma precisão e exatidão maior do que os detectores por infravermelho portáteis, porém seu custo é muitas vezes maior, o que pode se tornar proibitivo para essa finalidade.

Os sensores necessitam ser calibrados e verificados periodicamente para que sua precisão e exatidão possam ser asseguradas. O intervalo de manutenção é determinado pelo fabricante e varia de aparelho para aparelho. Deste modo, para quase todos os gases conhecidos, há um modelo ou tecnologia de sensor adequada à sua detecção e aos propósitos do monitoramento.

LIMA (2009) efetuou a comparação entre as leituras obtidas num espectrofotômetro de IR e um fotômetro de IR à base de LED (diodo emissor de luz), desenvolvido durante seu doutorado, e verificou que não havia grande diferença nas leituras obtidas nas concentrações de BTEX em amostras de água, sendo uma possibilidade de baixo custo para esse tipo de monitoramento.

Um interessante teste comparativo (MAUGHAN *et al.*, 2005) do desempenho de vários tipos de detectores de campo foi conduzido no *Pacific Northwest National Laboratory*, com dois detectores por fotoionização (PID), um detector múltiplo contendo PID, sensores eletroquímicos e sensor catalítico, um combinado com sensores eletroquímico e catalítico e um espectrofotômetro de infravermelho. Os testes de laboratório foram concebidos para testar os detectores em regiões de concentrações mais baixas do que sua gama de resposta nominal e, assim, verificar seu desempenho em condições que são consideradas próximas às observadas no campo. Eles foram testados para determinar sua exatidão e precisão bem como a rapidez de resposta a uma gama de diferentes concentrações de produtos químicos gasosos.

Todos os detectores foram calibrados no local, com exceção do detector de infravermelho, calibrado no fabricante. Os valores de tolerância aceitável e a precisão relativa fornecem uma medida instrumental do desempenho. Essa medida corresponde à diferença percentual entre o que é observado durante o teste do instrumento e um padrão certificado pelos laboratórios de calibração que atendem aos testes padrões estabelecidos pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST).

Este foi, em ordem decrescente, o resultado da precisão relativa obtida em relação aos padrões de gás certificados: IR, PID, sensor combinado catalítico e eletroquímico e sensor múltiplo.

O PID foi o detector com maior rapidez na resposta, mas com pouca exatidão.

Os autores concluem que a instrumentação comercial disponível oferece ou resposta rápida sem especificidade ou boa identificação de compostos sem agilidade, mas não ambos em um mesmo instrumento.

A seguir, o detalhamento das técnicas aplicáveis de acordo com os manuais disponíveis na literatura, bem como suas características, limitações e aplicações.

3.3.1 Sensores Catalíticos

Emissões gasosas de compostos combustíveis não queimam até que alcancem sua temperatura de ignição. Porém, na presença de certas condições químicas, o gás começa a queimar a temperaturas mais baixas. Esse fenômeno é conhecido como combustão catalítica. A maioria dos óxidos de metal e suas combinações – como, por exemplo, platina e paládio – tem essa propriedade.

Os sensores de gás feitos com base no princípio catalítico são chamados de sensores catalíticos de gás (CHOU, 2000).

Os sensores catalíticos medem a concentração de gás pela elevação de temperatura, produzida pelo calor da combustão na superfície catalítica do sensor, ou seja, quando o gás queima na superfície do sensor, o calor da combustão causa um aumento de temperatura, que muda a resistência do sensor de forma proporcional à concentração de gás existente no ambiente (ALKIRE e CEE, 1998).

Uma molécula de gás oxida na superfície catalisadora do sensor a uma temperatura muito mais baixa que sua temperatura de ignição normal.

Materiais eletricamente condutores mudam sua condutividade com mudanças de temperatura; isso é chamado de coeficiente de resistência de temperatura (C_t) e é expresso como a porcentagem de mudança por grau de variação de temperatura.

A platina é um material muito utilizado em sensores por apresentar um C_t grande em comparação a outros metais, além de ter propriedades químicas e mecânicas excelentes, sendo resistente à corrosão e podendo ser operada a temperaturas elevadas por um longo período de tempo sem mudar suas propriedades físicas, afora ser capaz de produzir um sinal seguro e proporcional à concentração do gás no ambiente.

A resposta de um sensor catalítico é diretamente proporcional à taxa de oxidação.

A produção do máximo sinal do sensor acontece sobre a mistura estequiométrica do gás, ou seja, está baseada na fórmula de reação da combustão teórica.

Há vários fatores que afetam a operação e a confiabilidade dos sensores catalíticos, dentre os quais destacamos os seguintes:

a) Contaminação do catalisador: existem substâncias químicas que desativam o sensor, como, por exemplo, as que contêm silicone, sulfeto de hidrogênio, outros compostos de enxofre, substâncias contendo fosfatos e fósforo e compostos de chumbo (especialmente tetraetila), as quais causam a perda de sensibilidade do sensor, e este poderá eventualmente não responder mais à presença de gases no ambiente;

b) Inibidores do sensor: substâncias químicas como combinações de halogênios (hidrocarbonetos halogenados, Freons®, tricloroetileno, cloreto de metileno, etc.) e/ou utilizadas em extintores de incêndio inibem o sensor catalítico e

causam a interrupção temporária de funcionamento do sensor. Em geral, depois de 24 ou 48 horas de exposição ao ar ambiente, o sensor volta a funcionar normalmente;

c) Deterioração do sensor: os sensores, quando expostos a uma concentração excessiva de gás, calor e processos de oxidação na sua superfície, podem ser deteriorados.

Um sensor catalítico desenvolvido para detectar um tipo de gás pode detectar outros utilizando fatores de correção. Geralmente os fabricantes dos sensores fornecem um conjunto desses fatores de correção que permitem ao usuário medir diferentes gases simplesmente multiplicando a leitura constatada no sensor pelo fator de correção apropriado.

Para que ocorra a combustão no sensor, os seguintes elementos devem estar presentes: mistura combustível, oxigênio e fonte de ignição.

Sensores de reação catalítica específicos para cada gás têm uma durabilidade limitada, pois ocorre reação química no sensor.

3.3.2 Detectores por Infravermelho

Atualmente existem no mercado equipamentos que utilizam detectores ou sensores infravermelhos portáteis e de fácil manuseio, com projetos simples e seguros, porém até pouco tempo representavam uma técnica difícil e dispendiosa, o que limitava seu uso (ALKIRE e CEE, 1998).

Os gases a serem detectados são frequentemente corrosivos e reativos. Na maioria das vezes, o próprio sensor é exposto diretamente ao gás, o que frequentemente causa a perda parcial ou total de sua habilidade de detecção de modo prematuro.

A principal vantagem dos sensores de infravermelho (IR) é que eles não entram em contato diretamente com os gases a serem detectados, ou seja, seus componentes funcionais ficam protegidos, e somente um fluxo luminoso interage com as moléculas de gás.

Devido a sua alta seletividade, confiabilidade e durabilidade, esses sensores podem ser utilizados na detecção e monitoramento de diversos gases. Em geral, para gases tóxicos e combustíveis, os instrumentos de detecção infravermelhos são os mais utilizados e requerem menos manutenção. Há virtualmente um número ilimitado de casos em que a tecnologia de IR pode ser aplicada.

Os sensores infravermelhos são altamente seletivos e oferecem uma ampla gama de sensibilidades, desde algumas partes por milhão até cem por cento de concentração do gás.

O princípio de detecção por infravermelho incorpora somente uma pequena porção de um amplo espectro eletromagnético. A porção usada é a que é sentida na forma de calor. Essa é a região próxima da região visível do espectro, para a qual nossos olhos são sensíveis conforme mostra a Figura 1.

FIGURA 1 – Espectro eletromagnético (MOXON, 2007).

A região infravermelha é muito útil para análise de gases porque nela a absorção das moléculas de cada gás é única e seletiva.

A complexidade das moléculas do gás determina o número de pontos de absorção da radiação. Quanto mais átomos formam uma molécula, maior a faixa de absorção que ela terá. A região na qual essa absorção acontece, a quantidade absorvida e o caráter específico da curva de absorção são únicos para cada gás.

As moléculas de gás podem ser identificadas por meio de suas características, e estas podem ser arquivadas para análise do gás para propósitos de identificação.

Uma biblioteca destas curvas pode ser então armazenada na memória do instrumento; logo, quando um determinado gás é identificado, seu gráfico é comparado com as curvas que estão armazenadas na memória do detector para identificar as moléculas desse gás.

A radiação infravermelha tem um conteúdo espectral largo. Quando essa radiação interage com moléculas de gás, a parte da radiação que tem a mesma frequência que a frequência natural das moléculas de gás é absorvida.

Quando as moléculas de gás absorvem essa radiação, elas ganham energia e vibram mais vigorosamente. Essa vibração resulta em uma elevação da temperatura

das moléculas de gás. A temperatura aumenta em proporção à concentração do gás, e é então detectada pelo aparelho.

O detector infravermelho é essencialmente um sensor de temperatura. É, então, potencialmente sensível a mudanças na temperatura do local onde está instalado, mas normalmente bem em temperaturas ambientes, pois estas variam lentamente. Por outro lado, embora a umidade ambiente tenha muito pouco efeito sobre o detector, alta umidade pode ocasionar erros em seu funcionamento.

A sensibilidade do detector está ligada à energia absorvida por ele. A energia é diretamente proporcional à estrutura molecular do hidrocarboneto - quanto mais carbonos, maior será a quantidade de energia absorvida.

Os detectores infravermelhos têm uma longa expectativa de vida útil, superior a cinco anos.

Para se conseguir um sinal útil para análise do gás, há diferentes componentes utilizados nos vários equipamentos existentes hoje:

a) Detector: detectores infravermelhos convertem energia eletromagnética ou mudança de temperatura em sinais elétricos. Há muitos tipos de detectores infravermelhos, e cada um deles oferece uma extensiva gama de características de desempenho;

b) Fonte infravermelha: uma lâmpada incandescente regular é uma boa fonte infravermelha. Qualquer fonte capaz de gerar bastante radiação ao comprimento de onda de interesse com a finalidade de detectar um gás específico pode ser usada;

c) Filtros ópticos: são utilizados para filtrar a passagem da radiação, ou seja, deixar passar somente a radiação específica do gás que se tem interesse de detectar;

d) Célula de gás / caminho da luz: as células de gás são frequentemente projetadas de tal modo que permitem a passagem da luz para interagir com o gás da amostra (CHOU, 2000; ALKIRE e CEE, 1998).

3.3.3 Detectores por Fotoionização

Os detectores por fotoionização (PID) utilizam iluminação ultravioleta, que pode ser observada na Figura 1 para ionizar moléculas de gás e são normalmente empregados na detecção de compostos orgânicos voláteis (COVs ou VOCs). O coração do detector por fotoionização é a fonte ultravioleta, que é essencialmente uma lâmpada.

Os sensores de fotoionização oferecem uma resposta muito rápida, com alta precisão e boa sensibilidade para detecção de baixas concentrações em ppm de COVs. A principal falha desses instrumentos é que a fonte luminosa (lâmpada) requer limpeza frequente, pois é exposta diretamente ao fluxo do gás. O diagrama esquemático encontra-se na Figura 2.

FIGURA 2 – Diagrama esquemático de um detector por fotoionização (GOUVEIA e SERIACOPI, 2010).

A limpeza influenciará diretamente a leitura do sensor, ou seja, os resultados obtidos num sensor com a lâmpada suja serão muito diferentes dos obtidos em outro com ela limpa. Devido a isso e ainda por terem uma expectativa de vida

relativamente pequena, de aproximadamente 6.000 horas, esses sensores não são utilizados no monitoramento de gases que exigem uma leitura constante. Normalmente eles são utilizados em aplicações que requerem leituras periódicas, apresentando a vantagem de serem portáteis e muito compactos.

Atualmente estão disponíveis diversos modelos desses sensores pequenos e portáteis, que demonstraram ser práticos e seguros, oferecendo uma resposta rápida e confiável na tarefa de detectar gases a baixas concentrações.

A luz ultravioleta (UV) é o grupo de radiação que tem frequências imediatamente superiores às da luz visível no espectro de radiação eletromagnético. Os comprimentos de onda ultravioleta são muito menores que os da radiação infravermelha. Por ter comprimentos de onda mais curtos, tem frequências mais altas e, conseqüentemente, a radiação ultravioleta tem mais energia que a infravermelha, conforme mostra a Figura 1.

A fonte luminosa comumente chamada de lâmpada de eletrodos do detector de fotoionização, contrariando o nome, não tem eletrodos, e sim está cheia de um gás inerte a baixa pressão. Quando esse gás é energizado com energia em ressonância com a frequência natural de suas moléculas, uma radiação espectral ultravioleta é produzida, e a detecção é feita pela excitação das moléculas do gás. Cada gás tem seu próprio potencial de ionização. Gases de potencial inferior ao de ionização da lâmpada serão detectados, pois ela conseguirá ionizar o gás.

A resposta do sensor é relativamente linear às concentrações de gás abaixo de 200 ppm. Em concentrações acima de 2.000 ppm, a resposta do sensor permanece quase estável, por maior que seja a concentração do gás.

Esses sensores normalmente são calibrados com isobutileno, um gás estável com odor ligeiramente forte. Eles oferecem uma resposta rápida e precisa para detecção em baixas concentrações de muitos COVs e também respondem muito bem a todos os gases que têm potencial de ionização igual ou menor que a emissão de suas lâmpadas.

Pelo fato do sensor de fotoionização ser suscetível à umidade, é recomendável calibrar o sensor de acordo com as mesmas condições a que ele será submetido ao trabalhar, caso contrário, o mesmo sensor pode apresentar respostas diferentes quando exposto a ambientes distintos. Efeitos de umidade condensada e contaminação também interferem na operação do detector.

A maioria dos materiais absorve a radiação e impede sua transmissão. Para permitir que as radiações espectrais emitidas por um gás atravessem a lâmpada, é utilizado um cristal na confecção das lâmpadas dos sensores.

A leitura obtida no PID é a soma dos sinais de todas as substâncias presentes passíveis de detecção. É função da variação dos potenciais de ionização e outras propriedades físicas dos compostos, que são sempre relativas ao gás usado para calibrar o detector.

Fator de correção (CF) é a medida da sensibilidade do PID a um gás específico, mas os CFs não fazem do PID um instrumento específico para uma substância, apenas corrigem a medição da escala para essa substância e permitem a calibração com gases não tóxicos, como o isobutileno.

A maioria dos fabricantes fornece tabelas ou bancos de dados internos com os fatores de correção, assim o PID é capaz de expressar leituras reais em ppm equivalentes à concentração para o contaminante medido.

Quando os gases presentes no ambiente são desconhecidos, não há possibilidade de identificá-los individualmente, apenas por blocos, conforme mostra o Quadro 1.

A única maneira de utilizar o PID de forma seletiva é passar a mesma amostra por outro PID ou outros tipos de detector, como sensores catalíticos ou *flame ionization detector* (FID), detector de ionização de chama.

Utiliza-se o PID prioritariamente para detecção de COVs, pois os potenciais de ionização dessas substâncias (IP) estão dentro do alcance de lâmpadas UV

comercialmente disponíveis. As energias disponíveis das lâmpadas variam de 8,3 eV a 11 eV. Embora a maioria dos PIDs tenha somente uma lâmpada, as lâmpadas no PID são trocadas dependendo da seletividade do composto a ser analisado.

A CETESB (2007) recomenda o uso de PID ou FID para detecção de gases em locais de armazenamento de combustíveis, postos de gasolina, em triagem para coleta de dez amostras a serem analisadas em laboratório, pois tem conhecimento das possíveis substâncias presentes nesses locais e que devem ser monitoradas: BTEX, PAH (hidrocarbonetos aromáticos polinucleados) e TPH (hidrocarbonetos totais de petróleo).

Substância	Potencial de Ionização eV (elétron-volt)	Gases Ionizáveis pela lâmpada de			
		9,8 eV	10,6 eV	11,7 eV	
Monóxido de carbono	14,01				Não Ionizáveis pelo PID
Dióxido de carbono	13,77				
Metano	12,98				
Água	12,59				
Oxigênio	12,08				
Cloro	11,48				> 11,7 eV
Acetileno	11,40				
Propano	10,95				
Etanol	10,47				
Sulfeto de hidrogênio	10,46				
Amônia	10,16				
Hexano	10,13				
Benzeno	9,80				
Acetona	9,69				
Butadieno	9,07				
Tolueno	8,82				
Etilbenzeno	8,76				
m-, o-xileno	8,56				
p-xileno	8,44				

QUADRO 1 – Potenciais de ionização para detector por fotoionização (NIOSH, 2005).

A lâmpada só detecta gases com potencial de ionização abaixo do valor emitido por ela.

É importante observar que a soma de todos os compostos BTEX, além dos demais possivelmente presentes, com valores de IP abaixo de 9,8 eV, teriam uma leitura única neste equipamento.

3.3.4 Detector de Ionização de Chama

Durante a queima de um composto orgânico, são formados diversos íons e, como consequência, a chama resultante torna-se condutora de eletricidade. O funcionamento do detector de ionização de chama (FID ou DIC) baseia-se nesse fenômeno.

O gás de arraste que sai da coluna cromatográfica é misturado com hidrogênio (H_2) e queimado com ar ou oxigênio (O_2). A chama resultante fica contida entre dois eletrodos, polarizados por uma voltagem constante. Como a chama de H_2 forma poucos íons, ela é um mau condutor elétrico e quase nenhuma corrente passa entre os eletrodos. Ao eluir o composto orgânico, ele é queimado e são formados íons em grande quantidade, que são bons condutores elétricos. A corrente elétrica resultante, da ordem de pA (pico-ampère), é amplificada e constitui o sinal cromatográfico.

Quase todos os compostos orgânicos podem ser detectados pelo FID. Apenas substâncias não inflamáveis (CCl_4 , H_2O) ou algumas poucas que não formam íons na chama ($HCOOH$) não dão sinal. Assim, ele é um detector praticamente universal. De um modo geral, quanto mais ligações C-H o composto tiver, maior a sua resposta, ou seja, maior a sensibilidade.

O FID possui seletividade para todos os compostos que contêm ligações C-H em sua estrutura química e oferece uma leitura rápida, precisa e contínua da concentração total de HC para níveis tão baixos como ppb. O efeito da temperatura sobre o sinal do FID é desprezível. As moléculas que contêm somente o carbono e o hidrogênio respondem melhor neste detector, mas, na presença de heteroátomos em uma molécula, tal como o oxigênio, diminui o fator de resposta do detector. Por exemplo, a resposta do metano (CH_4) no FID é precisa, mas a resposta ao formaldeído (CH_2O) é completamente pobre. Do mesmo modo, sulfetos, aldeídos e

cetonas devem ser analisados por outro tipo de detector, pois tais compostos não produzem resposta no FID.

Ele é muito mais sensível que o detector por condutividade térmica, pois, dependendo do composto, podem ser detectados valores entre 10 pg e 400 pg.

3.3.5 Outras Tecnologias

As técnicas de detecção de gases acima apresentadas são as mais amplamente divulgadas e utilizadas até então. Entretanto, além delas, existem diversas outras conhecidas, porém sua utilização apresenta certas restrições, como alto custo, difícil operacionalização, aplicações a gases específicos, etc. Entre aquelas menos difundidas, podemos destacar as seguintes, que serão brevemente apresentadas (ALKIRE e CEE, 1998):

a) Detectores baseados na luminescência do gás: as moléculas de gás emitem uma luz quando excitadas com uma quantidade de energia suficiente;

b) Detectores de ionização radioativa: são usados isótopos radioativos para ionizar as moléculas do gás;

c) Analisadores paramagnéticos para oxigênio: a maioria das moléculas, quando submetidas a um campo magnético, será repelida por ele, embora algumas sejam atraídas pelo mesmo, e o oxigênio pode ser detectado por essa característica;

d) Detectores por condutividade térmica: seu funcionamento é baseado nos princípios da física de condução, convecção e radiação térmica;

e) Método colorimétrico: este método é utilizado em laboratório, onde o gás reage com outro composto, produzindo uma cor característica;

f) Espectrometria de massa: para análise química, quantitativa e qualitativa do gás;

g) Cromatografia a gás: é uma técnica que separa os componentes de uma mistura de gases de acordo com o tempo de detenção na coluna, específico para cada composto.

Os detectores possuem algumas características que permitem sua classificação:

- a) Universais: geram sinal para qualquer substância;
- b) Seletivos: detectam apenas substâncias com determinada propriedade físico-química;
- c) Específicos: detectam substâncias que possuem determinado elemento ou grupo funcional em suas estruturas;
- d) Sensibilidade: é a relação entre o incremento de área do pico e o incremento de massa do composto, ou seja, a capacidade de detectar diferentes concentrações, inclusive mudanças bruscas de concentração;
- e) Linearidade: intervalo de massas dentro do qual a resposta do detector é linear, ou seja, limites de concentração da substância em que o detector fornece a resposta diretamente proporcional à quantidade presente no ambiente;
- f) Velocidade de resposta: tempo decorrido entre a entrada do composto na cela do detector e a geração do sinal elétrico;
- g) Limite inferior: é a menor concentração necessária no ambiente para atuação do detector.

Para atingir o objetivo proposto, o equipamento selecionado deverá atender às seguintes premissas: portabilidade, facilidade de uso, permitir leitura direta sem necessidade de uso de fatores de correção externos, seletividade, especificidade, ausência de interferência de compostos que alterem a leitura real do parâmetro, flexibilidade nos limites de detecção, sensibilidade, linearidade, resultados quantitativos e análise multiparâmetros individualizados.

Os equipamentos comercialmente disponíveis foram avaliados de acordo com o Quadro 2:

	Oxidação catalítica	FID	PID	IR
Portabilidade	S	S	S	S
Facilidade de uso	S	S	S	S
Leitura direta	S	N	N	S
Seletividade	S	S	S	S
Especificidade	S	N	N	S
Sem interferência relevante	N	N	N	S
Sensibilidade	N	S	S	S
Linearidade	S	S	N	S
Análise quantitativa individual	S	N	N	S
Análise multiparâmetros	N	S	N	S

QUADRO 2 – Análise comparativa para seleção de equipamento

Legenda: S - Atende às premissas

N - Não atende às premissas

Assim, em atendimento às premissas acima, para a realização dos testes será utilizado um espectrofotômetro de infravermelho de campo.

O equipamento foi escolhido por se tratar de um instrumento portátil que permite medição quantitativa de substâncias conhecidas e identificação e medição quantitativa de substâncias desconhecidas. Possui limite de detecção variável de acordo com o tipo ou grupo de compostos e pode ser ajustado de acordo com os limites desejados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Trata-se de pesquisa experimental onde foram realizadas coletas e análises em diversos tipos de amostras simples de efluentes, objetivando quantificar os compostos BTEX tanto nas emissões gasosas quanto na massa líquida.

4.1 EQUIPAMENTO UTILIZADO NAS MEDIÇÕES

Para a realização das leituras, foi utilizado o mesmo espectrofotômetro de infravermelho testado por MAUGHAN *et al.* (2005), modelo Miran SapphIRe, fabricado pela *Thermo Electron Corporation*.

O equipamento permite medição quantitativa de substâncias conhecidas e identificação e medição quantitativa de substâncias desconhecidas. Possui limite de detecção variável de acordo com o tipo ou grupo de compostos. A exatidão, segundo o manual do fabricante², é de 10% para benzeno e xilenos e de 15% para tolueno e etilbenzeno. As medições se baseiam na leitura de emissões de infravermelho, ou seja, nos conceitos de absorção de energia infravermelha em comprimentos de ondas específicos e na proporção inversa entre energia absorvida e aumento na concentração, que vem a ser a medida da absorbância diferencial.

Calibração: ajuste de espelhos a cada 12 meses no fabricante. O equipamento é intrinsecamente seguro, segundo o fabricante. A aferição é feita com gases de calibração ultrapuros, com 99% de pureza. É feita a leitura, que deve resultar no mesmo valor de 99%. Em caso de discordância, pode ser aplicado um fator de correção, até que o equipamento possa ser calibrado.

² Manual de instruções do equipamento MIRAN® 205B Series SapphIRe, Anexo H. (THERMO ELECTRON CORPORATION, 2004)

Somente compostos que absorvem energia infravermelha a um comprimento de onda específico são mostrados pelo analisador, e é o caso do grupo BTEX.

O equipamento utiliza infravermelho não dispersivo, cujo diagrama está mostrado na Figura 3.

FIGURA 3 – Diagrama esquemático de detector de infravermelho (ALKIRE e CEE, 1998).

Uma onda modular de energia infravermelha (IR) é emitida através do filtro de bloqueio ótico, onde cada composto, quando submetido a essa emissão, apresenta uma única “impressão digital” e um pico potencial, como na Figura 4:

FIGURA 4 – Composição de curvas obtidas em leituras de espectrofotômetro de infravermelho

O equipamento possui a capacidade de identificar substâncias diferentes, pois cada composto apresentará uma curva única, conforme mostram as Figuras 5 e 6.

FIGURA 5 – Curva da metil-etilcetona a 200 ppm

FIGURA 6 – Curva do isopropanol a 250 ppm

As Figuras 7 e 8 apresentam curvas de diferentes concentrações da N,N-dimetil formamida.

FIGURA 7 – Curva de concentração de 10 ppm

FIGURA 8 – Curva de concentração de 200 ppm

A espectrofotometria é fundamentada na lei de Lambert-Beer, e de acordo com ROCHA e TEIXEIRA (2004), é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se:

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon bc \quad (1)$$

onde A é a absorbância, I_0 é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra e I é a intensidade da radiação que emerge da amostra.

A absortividade molar (ϵ) é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente.

O termo c é a concentração da espécie absorvente e b , a distância percorrida pelo feixe através da amostra.

A absorbância é diretamente proporcional à concentração da amostra e à distância percorrida pelo feixe através da amostra.

O Quadro 3 apresenta de forma resumida as características do equipamento:

Fabricante	Thermo Electron Corporation
Modelo	Miran Sapphire 205B
Compostos	Gases orgânicos e inorgânicos
Princípio da operação	Absorbância no infravermelho
Vazão amostragem	14 litros por minuto
Temperatura de operação	0 – 50°C
Acetona faixa conc. (exatidão)	5 – 2.000 ppm $\pm$ 5%
Benzeno faixa conc. (exatidão)	2 – 200 ppm $\pm$ 10%
Etilbenzeno faixa conc. (exatidão)	1,2 – 200 ppm $\pm$ 25%
Tolueno faixa conc. (exatidão)	1 – 200 ppm $\pm$ 15%; 4 – 1.000 ppm $\pm$ 10% (long path); 18 – 1.000 $\pm$ 10% (short path)
Xilenos faixa conc. (exatidão)	133 – 200 ppm ; 7 – 2.000 ppm $\pm$ 15% (long path); 30 – 2.000 $\pm$ 10% (short path)

QUADRO 3 – Características do espectrofotômetro de infravermelho Miran SapphIRe (MAUGHAN *et al.*, 2005).

4.2 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS DE COLETA E ANÁLISE DO EFLUENTE E LEITURA GASOSA

As campanhas de coleta ocorreram no posto de recebimento de efluentes do Piqueri, localizado à rua Professora Suraia Aidar Menon, 1.495, escolhido por ser o local que recebe a maior parcela de efluentes por batelada na cidade de São Paulo. Os efluentes foram selecionados com base na experiência da equipe de operação do posto em identificar os efluentes cuja presença de compostos orgânicos voláteis já ocorreu anteriormente.

Logo após a chegada de cada caminhão de efluente não doméstico (END), foi utilizado um balde de aço inox para a coleta diretamente do mangote conectado ao tanque do caminhão. As paredes do balde foram “lavadas” com o END e foi coletada quantidade suficiente para “lavar” os demais frascos. Todo o efluente utilizado para a “lavagem” foi desprezado.

A partir de nova coleta de efluente do caminhão, foram obtidas as amostras para as análises nos laboratórios, sendo:

a) Amostras destinadas ao laboratório A para realização das análises de BTEX na massa líquida num total de 77 amostras. Metodologia de análise acreditada para análise de BTEX: USEPA SW 846 - *Method 8021B* (USEPA, 1996);

b) Amostras destinadas ao laboratório B para realização das análises de BTEX na massa líquida. Foram realizadas de forma aleatória durante o período de amostragem, num total de 28 amostras. Método de análise acreditado para análise de BTEX: USEPA SW 846 - *Method 8015C* (USEPA, 2007);

c) Coleta de amostra em frasco âmbar de um litro para duplicata da leitura das emissões gasosas no laboratório C. O frasco foi totalmente preenchido e, antes de ser colocado sob refrigeração, a tampa foi lacrada com fita flexível de Teflon® para garantir que não haveria escape de voláteis. Total de 77 amostras.

Todas as amostras destinadas aos laboratórios foram mantidas refrigeradas a 4°C logo após a coleta. As coletas foram realizadas nos dias 22, 23 e 27 de março e 4 e 5 de abril de 2012.

Coletas e leituras efetuadas com o espectrofotômetro de IR:

a) Coleta para medição (leitura) das emissões gasosas em campo, na qual foi utilizada uma proveta para medir o volume de um litro do efluente e transferir a amostra para o frasco de 5 litros. As amostras foram levemente agitadas de forma a permitir a liberação dos compostos voláteis nelas dissolvidos. Na sequência, foi introduzida a sonda do equipamento no espaço aéreo do recipiente, de forma a succionar os vapores emanados. Foi feita leitura múltipla das emissões gasosas. Total de 28 leituras efetuadas;

b) Leitura efetuada no laboratório C do efluente coletado nos frascos âmbar. Do volume de um litro proveniente do frasco âmbar tomou-se um terço para efetuar a “lavagem” com efluente da proveta e do frasco plástico de 2,5 litros. Após desprezar essa alíquota de lavagem, um volume medido em proveta de meio (0,5) litro foi transferido para o frasco e procedeu-se à leitura múltipla das emissões. Os recipientes foram lavados com detergente e água após o término de cada leitura.

A ficha de coleta do laboratório A foi adotada como matriz para todas as demais coletas. Na ficha foram anotados o horário, a identificação do efluente, a origem, a temperatura do ar ambiente e a temperatura da amostra.

As amostras líquidas destinadas aos laboratórios A e B foram coletadas em frascos especiais para análise (*vials*), tendo seu pH e sua temperatura registrados. Elas foram mantidas refrigeradas a 4°C, até o envio para o laboratório.

Nas coletas efetuadas em 2007, realizadas na cidade de São Paulo, no mesmo posto de recebimento de efluentes do Piqueri, no dia 17 de janeiro, no período entre as 12h05 e as 19h20, o procedimento foi o seguinte:

a) Coleta das amostras em frascos (*vials*) de 40 ml, as quais foram mantidas refrigeradas a 4°C e destinadas ao laboratório D para realização das análises de

BTEX na massa líquida, num total de 20 amostras. Método de análise acreditado para análise de BTEX: EPA SW 846 *Methods* 5021 (USEPA, 1996) e 8260B (USEPA, 1996);

b) Coleta para medição (leitura) das emissões gasosas, na qual foi utilizada uma proveta para medir o volume de dois litros do efluente e transferir a amostra para frasco de 10 litros. As amostras foram levemente agitadas de forma a permitir a liberação dos compostos voláteis nelas dissolvidos. Na sequência, foi introduzida a sonda do equipamento no espaço aéreo do recipiente, de forma a se succionarem os vapores emanados. O procedimento foi repetido para cada gás analisado. Total de 20 leituras efetuadas para cada um dos compostos.

O mesmo modelo de equipamento foi utilizado no estudo realizado em 2007, mas seguiu-se metodologia de leitura individualizada dos compostos. Essas leituras apresentaram um alto nível de confiança, com HQI superiores a 95%, porém o tempo necessário para avaliação dos quatro compostos (BTEX) em apenas uma amostra foi em média de 40 minutos. Nas coletas de 2012, a leitura dos compostos na massa gasosa foi efetuada de forma conjunta. Isso permitiu a comparação entre a metodologia de leitura individualizada realizada em 2007 e a leitura múltipla realizada em 2012.

4.3 INTERPRETAÇÃO E TRATAMENTO DAS LEITURAS OBTIDAS NO ESPECTROFOTÔMETRO

Todas as leituras das emissões gasosas ficam registradas no equipamento. Elas devem ser transferidas através de *software* próprio para o computador. O operador do laboratório C, no entanto, salvou os arquivos sempre com o nome genérico “GAS” no formato texto (.txt), o que gerou sobreposição de arquivos. Por isso, os dados das leituras de campo realizadas nos dias 22 e 23 de março de 2012 se sobrepueram uns aos outros. Não há nenhuma forma de recuperação desses dados.

O tratamento das leituras obtidas é feito através do próprio *software* que calcula o grau de certeza da leitura através do *high quality index* (HQI). Ele efetua comparações entre as curvas de absorbância salvas na biblioteca do equipamento e as curvas lidas nas medições e calcula a covariância das amostragens (CV). Além disso, ele registra o teor de umidade durante as leituras e permite efetuar correções devido à presença de umidade e CO₂, informando através de comentários se essas correções são ou não aplicáveis para o tratamento dos resultados para cada leitura.

De acordo com a orientação recebida do supervisor de suporte técnico da *Thermo Scientific Air Quality Instruments*³, fabricante do espectrofotômetro de IR, os resultados de leituras cujo HQI seja menor que 70% devem ser desconsiderados, pois esse é o grau mínimo de certeza aceitável.

³ E-mail do Sr. Robert M. Francis.

4.4 CORREÇÃO DAS LEITURAS DAS EMISSÕES GASOSAS

Os resultados das leituras são apresentados em ppm (partes por milhão em volume). Para a correta conversão dos valores para microgramas/litro, pode-se proceder de duas maneiras:

a) Aplicar o fator de correção padronizado apresentado no texto de cada composto para a temperatura de 25°C e a pressão de 760 mmHg, método utilizado no estudo desenvolvido em 2007;

b) Calcular um fator de conversão para cada amostragem, levando em consideração a temperatura no momento da leitura e a pressão atmosférica local (BRASIL, 2007), método aplicado às leituras de 2012 e de 2007, que foram reavaliadas nesta pesquisa.

4.4.1 Cálculo do Fator de Correção da Pressão e da Temperatura

De acordo com JENSEN *et al.* (1990) *apud* OLIVEIRA (2007), a relação matemática mais aceita entre a altitude de um local e a correspondente pressão atmosférica é dada pela fórmula abaixo:

$$P_{atm} = 101,3 \times \left(\frac{288 - 0,0065 \cdot A}{288} \right)^{5,257} \quad (2)$$

Onde a pressão atmosférica ao nível do mar é 101,3 kPa e A é a altitude em quilômetros.

A mesma fórmula é também aplicada por NUNES *et al.* (2006), com a diferença de que a altitude z é dada em metros e a pressão atmosférica é dada em mmHg:

$$P_{atm} = 760 \left(1 - \frac{0,0065 \cdot z}{288} \right)^{5,2568} \quad (3)$$

Assim, no laboratório C, localizado em Campinas, SP, a uma altitude de 680 metros, a pressão atmosférica calculada foi de 701 mmHg.

Em São Paulo, utilizando-se a altitude do aeródromo Campo de Marte – de 722 metros –, compatível com o posto de recebimento de efluentes do Piqueri, chegamos a uma pressão atmosférica de 697 mmHg. É claro que a pressão atmosférica sofre variações, em especial no inverno, quando ela sofre uma pequena elevação.

O cálculo do fator de conversão é realizado a partir dos conceitos fundamentais da Química constantes do Anexo 1.

Assim, temos que um mol de qualquer substância gasosa a 0°C e 1 atm ou 760 mmHg ocupa um volume de 22,414 litros.

Correção do volume devido à diferença na pressão:

P_{atm} em Campinas = 700,655 mmHg.

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2 \quad (4)$$

$$V_1 = \frac{(760 \times 22,414)}{700,655} = 24,312 \text{ litros} \quad (5)$$

Que vem a ser o volume que um mol de gás ocupa em Campinas, à pressão de 700,655 mmHg.

Correção do volume devido à diferença na temperatura:

Neste caso, foram calculadas todas as alterações dos volumes de acordo com as alterações das temperaturas registradas durante as leituras no espectrofotômetro.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (6)$$

$$V_1 = (273,15 + t) \times \frac{24,312}{273,15} \quad (7)$$

onde t é a temperatura em °C (Celsius).

Exemplo:

Para a temperatura de 30°C registrada no dia 11 de abril às 14h59min, o volume corrigido será:

$$V_1 = (273,15 + t) \times \frac{24,312}{273,15} = 26,982 \text{ litros} \quad (8)$$

que é o volume ocupado por um grama-mol de qualquer gás em Campinas à temperatura de 30°C.

4.4.2 Conversão das Unidades de Concentração

Concentrações que relacionam massa e volume levam em consideração o volume ocupado e o peso molecular do gás, assim:

$$\frac{\mu g}{l} = \frac{mg}{m^3} = ppm \times \left(\frac{\text{Peso Molecular do gás}}{\text{Volume ocupado por um mol}} \right) \quad (9)$$

4.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

4.5.1 Premissas Adotadas

a) Os valores obtidos em campo ou laboratório foram convertidos para $\mu\text{g/L}$ de ar no caso das emissões gasosas e $\mu\text{g/L}$ de efluente líquido no caso das análises das amostras de efluentes;

b) Os resultados para xilenos nas amostras líquidas (*orto*, *meta* e *para*-xileno) foram somados para efeito de comparação com os dados de campo;

c) Os resultados do Quadro 4, apresentados pelos laboratórios A e B e que significam “abaixo do limite de quantificação do método”, receberam o seguinte tratamento:

Composto	Laboratório	Limite de Quantificação ($\mu\text{g/L}$)	Valores adotados nos cálculos ($\mu\text{g/L}$)
Benzeno	A	<2	2
	B	<1	1
Tolueno	A	<1	1
	B	<1	1
Etilbenzeno	A	<2	2
	B	<1	1
Xilenos	A	<2	2
	B	<3	3

QUADRO 4 – Tratamento dos valores abaixo do limite de quantificação do método.

Para uma avaliação consistente, adotaram-se os seguintes procedimentos:

- a) A comparação entre os resultados dos laboratórios A e B, com duas metodologias diferentes, mas acreditadas pelo Inmetro. Total de 28 pares de resultados analíticos das amostras líquidas para cada composto;
- b) Uma avaliação aprofundada dos resultados de 2007, que, apesar do pequeno tamanho da amostra, apresentaram confiabilidade. Total de 20 pares de resultados de análises da concentração no líquido x concentração na fase gasosa para cada composto, utilizando-se os valores do fator de correção calculados para pressão e temperatura, diferentemente da aplicação do fator padronizado utilizado em 2007;
- c) A avaliação dos resultados de 2012, os quais foram corrigidos para temperatura e pressão. Em nove amostragens, foram obtidas leituras confiáveis dos compostos BTEX.

4.5.2 Ferramentas Estatísticas

O tratamento estatístico aplicado aos resultados se baseia em testes não paramétricos, devido à pequena amostragem, e tem como referências CONOVER (1971), MURRAY (1993) e CARVALHO (2005). Os testes aplicados foram brevemente descritos no Anexo 2. Os programas SPSS V17, Minitab 16 e Excel Office 2010 foram utilizados para os cálculos.

Foram aplicados os seguintes tratamentos:

- Comparação entre os resultados dos laboratórios A e B:
 - a) Cálculo do valor p: fornece subsídios ao teste de hipóteses;
 - b) Teste de Wilcoxon: testa se há ou não diferenças entre os resultados;
 - c) Confeção dos gráficos de *box-plot*: visualização dos *outliers*;
 - d) Interpretação dos resultados das médias, medianas, desvios padrão e quartis.

- Avaliação dos resultados das análises das concentrações de BTEX na massa líquida efetuadas nos laboratórios A e B e das leituras das concentrações desses compostos na massa gasosa (ar) efetuadas pelo espectrofotômetro de IR, para os resultados de 2007 e 2012:

- a) Correlação de Spearman (LOURY, 2012): para verificar o grau de associação entre as leituras das concentrações de BTEX no líquido e no gás;
- b) Teste de correlação: testa o coeficiente de correlação;
- c) Regressão linear: cria um modelo numérico, fornece o coeficiente de correlação e avalia a aderência do modelo;
- d) Coeficiente de determinação: avalia a confiabilidade do modelo criado;
- e) Cálculo dos valores p para os testes de hipóteses: fornece subsídios aos testes de hipóteses.

Em relação ao valor de p, aqueles considerados estatisticamente significativos perante o nível de significância adotado, nos quadros que contenham o p, foram evidenciados em “negrito” e aqueles que, por estarem próximos do limite de aceitação, tendem a ser significativos, no caso até 5 pontos percentuais acima do valor do alfa adotado, foram evidenciados em “itálico”.

5 RESULTADOS

Os resultados das análises realizadas pelos laboratórios A e B foram sintetizados na Tabela 1. Nas Tabelas 2 e 3, são apresentados os resultados das leituras válidas das concentrações dos compostos BTEX identificados na massa gasosa e da correspondente concentração desses compostos na massa líquida, obtidos nas análises dos laboratórios A e B nas coletas efetuadas em 2012. Por fim, na Tabela 4, são apresentados os mesmos resultados das concentrações de BTEX nas massas líquida e gasosa obtidos nas coletas de 2007.

5.1 RESULTADOS DE 2012 - LABORATÓRIOS A E B

As concentrações de BTEX, resultados das análises realizadas nas coletas em 2012 pelos laboratórios A e B no efluente líquido foram sintetizadas na Tabela 1.

TABELA 1 — Resultados das análises realizadas nos laboratórios A e B na massa líquida.

Resultados das Análises - Massa Líquida										
Ano 2012			Benzeno		Tolueno		Etil-benzeno		Xilenos	
Identificação das amostras	Data	Hora	Lab. A	Lab. B	Lab. A	Lab. B	Lab. A	Lab. B	Lab. A	Lab. B
			µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
1	22/3	10:50	8,34	3,56	129,56	93,49	69,24	55,63	216,18	160,83
2	22/3	11:05	2,00	2,32	19,05	19,60	5,78	5,49	47,97	15,84
3	22/3	11:40	2,00	1,00	113,66	83,98	2,00	1,00	2,00	3,00
4	22/3	12:15	2,00	2,74	29,40	43,25	25,74	39,63	21,78	40,66
17	23/3	09:20	36,07	31,17	118,70	37,83	2,57	1,49	37,69	6,83
19	23/3	09:55	124,32	212,52	479,39	1.522,05	113,45	590,08	443,78	4.162,58
26	23/3	13:05	2,00	1,00	16,69	1,00	2,00	1,00	9,46	3,00
29	27/3	09:10	6,12	2,34	24,80	6,14	2,00	1,00	6,44	5,47
30	27/3	09:15	8,10	4,06	139,72	112,09	15,79	13,75	36,77	31,40
31	27/3	09:35	2,55	3,41	9,75	124,53	39,72	5,69	24,76	22,99
32	27/3	09:45	648,00	3.282,93	7.376,40	9.135,82	4.004,50	5.147,68	4.008,50	9.055,36
33	27/3	09:52	2,00	1,00	3,97	5,03	2,00	5,98	2,00	9,91
34	27/3	10:10	2,00	1,00	7,52	1,00	2,00	1,00	2,00	3,00
35	27/3	10:15	2,00	1,00	1,00	1,00	2,00	1,00	2,00	3,00
36	27/3	10:25	2,00	2,54	20,79	13,30	2,00	1,00	2,00	4,53
37	27/3	10:40	93,23	22,92	87,67	6,10	2,00	1,00	29,76	3,00
38	27/3	10:50	2,66	1,87	568,71	501,51	19,08	7,85	19,09	25,42
39	27/3	11:10	2,00	2,07	12,79	6,62	2,00	1,46	2,00	6,05
40	27/3	11:20	161,62	3,44	112,07	165,41	96,10	151,71	91,06	184,75
52	4/4	10:35	2,00	1,00	1,00	1,00	2,00	1,00	1,00	3,00
53	4/4	10:43	2,00	271,27	9.977,00	6.819,46	3.019,00	1.292,11	5.174,00	2.360,45
54	4/4	11:10	2,00	1,00	30,62	70,06	2,00	1,00	2,70	3,00
55	4/4	11:24	2,00	12,35	1.685,00	344,12	71.042,00	228,36	16.115,00	563,84
56	4/4	11:30	2,00	1,00	1,00	1,00	2,00	1,00	2,00	3,00
57	4/4	11:40	2,00	1,00	81,54	35,97	2,00	1,00	2,00	3,00
59	4/4	12:15	2,00	5,84	610,54	373,20	74,76	58,79	221,81	126,09
60	4/4	13:40	2,00	1,00	6,46	15,16	2,00	1,00	2,87	3,00
61	4/4	14:05	2,00	1,00	1,00	1,00	2,00	1,00	2,00	3,00

5.2 RESULTADOS DE 2012 - LEITURA GASOSA E LABORATÓRIO A

A Tabela 2 apresenta os resultados aceitos das leituras das concentrações de BTEX identificadas no ar pelo espectrofotômetro de IR e respectivos resultados das análises das concentrações desses compostos na massa líquida do efluente obtidos pelo laboratório A, nas coletas efetuadas em 2012.

Os resultados na massa líquida são expressos em microgramas por litro de efluente e os resultados na massa gasosa são expressos em microgramas por litro de ar.

TABELA 2 — Resultados das análises realizadas no laboratório A e respectiva leitura gasosa.

Resultados das Análises - Concentração na Massa Líquida Laboratório A e na Massa Gasosa											
Ano 2012				Benzeno		Tolueno		Etil-benzeno		Xilenos	
Identificação das amostras	Leitura			Líquida	Gasosa	Líquida	Gasosa	Líquida	Gasosa	Líquida	Gasosa
	Data	Hora	HQI	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
7	29/3	14:17	78%	113,51	1,00	3.662,57	313,43	2,00	1,00	2,00	1,00
15	30/3	11:26	87%	2,00	1,00	161,12	1,00	1.615,38	310,30	1.821,64	179,98
21	30/3	08:57	86%	2,00	1,00	49,53	1,00	2.588,64	48,39	3.592,21	21,59
23	30/3	11:02	77%	194,60	230,38	1.479,45	489,45	659,00	1,00	647,75	1,00
27	30/3	10:14	85%	2,00	1,00	1,00	1,00	2,00	1,00	59.267,00	393,74
28	30/3	11:17	72%	57,60	1,00	1,00	1,00	2.987,00	310,10	3.343,60	166,80
32	11/4	13:55	80%	648,00	665,12	7.376,40	533,33	4.004,50	737,89	4.008,50	614,98
42	11/4	14:49	77%	515,90	252,11	6.332,60	342,42	4.156,00	338,37	4.176,90	264,49
53	12/4	11:10	71%	2,00	1,00	9.977,00	794,84	3.019,00	411,65	5.174,00	479,68

5.3 RESULTADOS DE 2012 - LEITURA GASOSA E LABORATÓRIO B

As leituras aceitas das concentrações de BTEX identificadas no ar pelo espectrofotômetro de IR totalizaram nove amostras. Dessas amostras, apenas as de números 32 e 53 foram analisadas pelos dois laboratórios.

Portanto a Tabela 3 apresenta os resultados das leituras na massa gasosa, os correspondentes resultados obtidos pelo laboratório B na massa líquida para as amostras acima e os resultados na massa líquida do laboratório A.

A opção por comparar também os resultados de apenas duas amostras do laboratório B deve-se à diferença verificada nesses resultados. Caso eles fossem bastante próximos, teria sido adotado o resultado médio para a comparação com as leituras gasosas.

Os resultados na massa líquida são expressos em microgramas por litro de efluente e os resultados na massa gasosa são expressos em microgramas por litro de ar.

TABELA 3 — Resultados das análises realizadas no laboratório B e respectiva leitura gasosa.

Resultados das Análises - Concentração na Massa Líquida Laboratório B e na Massa Gasosa											
Ano 2012				Benzeno		Tolueno		Etil-benzeno		Xilenos	
Identificação das amostras	Leitura			Líquida	Gasosa	Líquida	Gasosa	Líquida	Gasosa	Líquida	Gasosa
	Data	Hora	HQI	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
7	29/3	14:17	78%	113,51	1,00	3.662,57	313,43	1,00	1,00	3,00	1,00
15	30/3	11:26	87%	1,00	1,00	161,12	1,00	1.615,38	310,30	1.821,64	179,98
21	30/3	08:57	86%	1,00	1,00	49,53	1,00	2.588,64	48,39	3.592,21	21,59
23	30/3	11:02	77%	194,60	230,38	1.479,45	489,45	659,00	1,00	647,75	1,00
27	30/3	10:14	85%	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	59.267,00	393,74
28	30/3	11:17	72%	57,60	1,00	1,00	1,00	2.987,00	310,10	3.343,60	166,80
32	11/4	13:55	80%	3.282,93	665,12	9.135,82	533,33	5.147,68	737,89	9.055,36	614,98
42	11/4	14:49	77%	515,90	252,11	6.332,60	342,42	4.156,00	338,37	4.176,90	264,49
53	12/4	11:10	71%	271,27	1,00	6.819,46	794,84	1.292,11	411,65	2.360,45	479,68

5.4 RESULTADOS DE 2007

A Tabela 4 apresenta os resultados das leituras de BTEX obtidas pelo espectrofotômetro de IR na massa gasosa e respectivos resultados das análises realizadas nas amostras desses efluentes líquidos em 2007.

TABELA 4 – Resultados das análises realizadas no efluente líquido e leitura gasosa em 2007.

Resultados das Análises - Concentração na Massa Líquida e na Massa Gasosa										
Ano 2007			Benzeno		Tolueno		Etil-benzeno		Xilenos	
Identificação das amostras	Data	Hora	Líquida	Gasosa	Líquida	Gasosa	Líquida	Gasosa	Líquida	Gasosa
			µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
1	17/1	12:05	0,50	32,70	91,00	78,00	88,00	3,80	69,00	30,00
2	17/1	12:55	7,00	44,70	228,00	74,00	17,00	3,20	10,00	29,00
3	17/1	13:39	0,50	58,00	33,00	80,00	10.328,00	3,70	10.498,00	76,00
4	17/1	15:13	3,00	38,20	148,00	84,00	10,00	11,30	11,00	34,00
5	17/1	15:27	82,00	2.000,00	68.449,00	4.780,00	29.722,00	1.370,00	89.749,00	1.629,00
6	17/1	15:54	0,50	62,00	178,00	1,00	15,00	11,00	28,00	34,00
7	17/1	15:58	450,00	4.478,00	226,00	29,00	44,00	75,00	141,00	780,00
8	17/1	16:25	168,00	3.840,00	188,00	0,50	36,00	12,90	164,00	102,00
9	17/1	17:07	0,50	52,00	21,00	5,00	4,00	5,30	9,00	22,00
10	17/1	17:10	3,00	185,00	4.999,00	111,00	110,00	106,50	352,00	138,00
11	17/1	17:25	0,50	12,80	22,00	9,00	39,00	9,20	117,00	22,00
12	17/1	17:41	2,00	7,30	14,00	1,00	1,00	3,80	3,00	23,00
13	17/1	17:47	0,50	364,00	92,00	23,00	27,00	10,90	40,00	35,00
14	17/1	18:00	0,50	245,00	1.818,00	120,00	75,00	32,00	283,00	103,00
15	17/1	18:20	0,50	17,00	12,00	2,00	9,00	5,60	21,00	22,00
16	17/1	18:30	1,00	30,00	21,00	28,00	9,00	27,00	31,00	47,00
17	17/1	18:40	120,00	555,00	2.772,00	33,00	1.662,00	50,70	6.641,00	169,00
18	17/1	18:40	0,50	41,80	37,00	17,00	11,00	10,90	16,00	23,00
19	17/1	19:10	0,50	15,00	34,00	8,00	1,00	6,00	1,00	19,00
20	17/1	19:20	0,50	1.852,00	29,00	12,00	383,00	15,10	416,00	86,00

Obs.: HQI $\geq$ 95%.

6 ANÁLISE ESTATÍSTICA E DISCUSSÃO

Para todos os cálculos estatísticos foram utilizados testes não paramétricos. Os intervalos de confiança foram construídos com 95% de confiança. O nível de significância definido foi de 5%, que representa o erro admitido nas conclusões estatísticas, ou seja, o erro estatístico devido à pequena amostragem. Os resultados entre 5% e 10% foram avaliados devido à pequena amostragem.

6.1 COMPARAÇÃO ENTRE OS LABORATÓRIOS A E B

Foram feitas três simulações de resultados, conforme descrito abaixo:

- Simulação 1: considerando todas as amostras ($n = 28$) inclusive aquelas abaixo do LQ cujo valor foi fixado igual ao LQ, conforme Quadro 4.
- Simulação 2: excluindo as amostras abaixo do LQ em ambos os laboratórios.
- Simulação 3: excluindo as amostras abaixo do LQ em ambos e/ou em um dos laboratórios.

Teste de Wilcoxon:

H_1 : não existe diferença estatisticamente significativa entre os resultados das análises dos laboratórios A e B. Esta hipótese será verdadeira se $p \geq 0,05$.

H_0 : existe diferença estatisticamente significativa entre os resultados das análises dos laboratórios A e B. Esta hipótese será verdadeira se $p < 0,05$.

Simulação 1		Média	Mediana	Desvio Padrão	Q1	Q3	N	IC	p
Benzeno	Lab. A	40,3	2,0	125,7	2,0	6,6	28	46,5	0,136
	Lab. B	138,5	2,3	619,5	1,0	4,5	28	229,4	
Tolueno	Lab. A	773,8	30,0	2.286	9,2	132,1	28	846,6	0,219
	Lab. B	697,9	36,9	2.101	5,8	134,7	28	778,4	
Xilenos	Lab. A	947,5	14,3	3.207	2,0	58,7	28	1.188	1,000
	Lab. B	600,6	6,4	1.878	3,0	62,0	28	695,5	
Etil-benzeno	Lab. A	2.806	2,0	13.405	2,0	47,1	28	4.965	0,052
	Lab. B	272,1	1,5	991,2	1,0	43,6	28	367,1	

QUADRO 5 – Comparação entre os laboratórios A e B na simulação 1.

Simulação 2		Média	Mediana	Desvio Padrão	Q1	Q3	N	IC	p
Benzeno	Lab. A	65,0	2,7	158,1	2,0	36,1	17	75,1	0,758
	Lab. B	227,5	3,6	791,3	2,5	22,9	17	376,2	
Tolueno	Lab. A	902,6	84,6	2.452	18,5	224,6	24	980,9	0,219
	Lab. B	814,0	56,7	2.255	11,6	210,1	24	902,2	
Xilenos	Lab. A	1.205	27,3	3.592	3,8	184,9	22	1.501	0,592
	Lab. B	763,5	19,4	2.098	4,8	152,1	22	876,9	
Etil-benzeno	Lab. A	4.363	22,4	16.679	2,1	90,8	18	7.705	0,407
	Lab. B	422,7	10,8	1.222	2,5	128,5	18	564,5	

QUADRO 6 – Comparação entre os laboratórios A e B na simulação 2.

Simulação 3		Média	Mediana	Desvio Padrão	Q1	Q3	N	IC	p
Benzeno	Lab. A	109,1	22,2	197,9	6,6	116,5	10	122,7	0,445
	Lab. B	356,8	3,8	1.030	3,4	29,1	10	638,5	
Tolueno	Lab. A	983,5	99,9	2.550	21,8	394,5	22	1.065	0,306
	Lab. B	887,9	77,0	2.346	16,3	299,4	22	980,1	
Xilenos	Lab. A	1.890	69,5	4.410	27,8	388,3	14	2.310	0,551
	Lab. B	1.197	83,4	2.560	23,6	469,1	14	1.341	
Etil-benzeno	Lab. A	6.041	69,2	19.574	19,1	113,5	13	10.640	0,507
	Lab. B	584,5	55,6	1.419	7,8	228,4	13	771,3	

QUADRO 7 – Comparação entre os laboratórios A e B na simulação 3.

A avaliação dos valores de p apresentados nos Quadros 5, 6 e 7 respondem à hipótese formulada – todos são maiores que 0,05. Assim, pode-se concluir que não há diferença significativa entre os resultados dos laboratórios.

No caso da simulação 1, o etilbenzeno apresenta um valor de p muito próximo de 0,05. Nessa simulação, foram utilizados todos os resultados, inclusive os resultados abaixo do limite de quantificação que são diferentes entre os laboratórios. A simulação 2, que elimina esses pares de valores, fornece resultados melhores, indicando que o ideal é eliminar esses pares, em especial quando os LQs são representados por valores diferentes entre si. Comparando as medianas e as médias, podemos confirmar que a distribuição é assimétrica, pois as medianas são muito distantes das médias em todas as simulações e todos os compostos.

A amostra é heterogênea, pois a variabilidade é grande e é verificada através da comparação entre as médias e os desvios padrão. Essas características somadas ao pareamento das amostras – em que uma é controle da outra – e ainda à pequena amostragem podem levar ao questionamento da afirmação de que não há diferença significativa entre os laboratórios. Porém, quando os valores das medianas são comparados, é possível afirmar que não há grandes disparidades entre eles, como pode ser observado nas Figuras 9, 10 e 11.

FIGURA 9 – Comparação das medianas dos laboratórios A e B na simulação 1.

FIGURA 10 – Comparação das medianas dos laboratórios A e B na simulação 2.

FIGURA 11 – Comparação das medianas dos laboratórios A e B na simulação 3.

Alguns pontos de *outliers* podem ser observados nos diagramas de caixa *box-plot* efetuados para cada uma das simulações, conforme Figuras 12, 13 e 14. É evidente que esses valores alteram e muito os valores da média e desvio padrão, porém não causam essa influência na mediana e nos quartis.

FIGURA 12 – Box-plot dos laboratórios para BTEX na simulação 1.

FIGURA 13 – Box-plot dos laboratórios para BTEX na simulação 2.

FIGURA 14 – *Box-plot* dos laboratórios para BTEX na simulação 3.

Assim, fica confirmada a hipótese de que não há diferença significativa entre os laboratórios.

6.2 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DE 2007

A correlação de Spearman foi aplicada para medir o grau de relação entre as concentrações de BTEX na massa líquida em microgramas por litro de efluente (líquido) e as concentrações de BTEX na massa gasosa em microgramas por litro de ar (gás). Os valores dessas correlações são apresentados no Quadro 8. Para testar se os resultados estão correlacionados, foram formuladas as seguintes hipóteses:

H_0 : não há correlação entre as concentrações de BTEX nas massas líquida e gasosa. Esta hipótese será verdadeira se $p > 0,05$.

H_1 : há correlação entre as concentrações de BTEX nas massas líquida e gasosa. Esta hipótese será verdadeira se $p \leq 0,05$.

Ano de 2007	Corr	Classificação	p
Benzeno	44,3%	Regular	0,050
Tolueno	59,8%	Boa	0,005
Etilbenzeno	43,4%	Regular	0,056
Xilenos	81,6%	Ótima	<0,001

QUADRO 8 – Correlação de líquido e gás para BTEX em 2007.

Os resultados indicam que todas são positivas, ou seja, quando a concentração de BTEX no efluente líquido (massa líquida) aumenta, a concentração no ar (massa gasosa) também aumenta, e quando a concentração no efluente diminui, a concentração no ar também diminui. As correlações foram classificadas de acordo com o modelo proposto e detalhado no Anexo 2, e é possível observar que os valores de p calculados são bastante coerentes com essa classificação.

No caso dos xilenos, a correlação é classificada como “ótima”, e o valor de p, menor que 0,001, vem confirmar esse resultado. A correlação para o tolueno é “boa”, e o valor de p também confirma essa classificação. Para benzeno e etilbenzeno, com classificação “regular”, o valor de p indica que a correlação de suas concentrações

nas massas líquida e gasosa está pouco acima de 0,05; dessa forma, pode-se dizer, com alguma reserva, que se confirma a hipótese H_1 , ou seja, há correlação.

Portanto, para todos os compostos, as correlações são estatisticamente significantes, pois os resultados de p são todos menores ou próximos a 0,05.

Considerando a existência de correlação significativa entre os resultados das concentrações de BTEX no efluente líquido e no ar, foram propostos modelos estatísticos construídos a partir da aplicação de regressão linear. Os gráficos de dispersão a eles referentes são mostrados nas Figuras 15 a 18 e objetivam prever o resultado da concentração de BTEX no efluente líquido a partir do valor da concentração desses compostos no ar (massa gasosa).

FIGURA 15 – Dispersão e regressão das concentrações na massa líquida/massa gasosa - benzeno - 2007.

FIGURA 16 – Dispersão e regressão das concentrações na massa líquida/massa gasosa - tolueno - 2007.

FIGURA 17 – Dispersão e regressão das concentrações na massa líquida/massa gasosa - etilbenzeno - 2007.

FIGURA 18 – Dispersão e regressão das concentrações na massa líquida/massa gasosa - xilenos - 2007.

O modelo criado é: $y_i = \alpha + \beta \cdot x_i + \varepsilon_i$.

A partir dos resultados da regressão, foram extraídos os coeficientes e calculados os valores de p, detalhados no Quadro 9:

Ano de 2007	Constante		Cgasosa		R ²	ANOVA	Modelo
	Coef. (α)	p	Coef. (β)	p			
Benzeno	-6,51	0,651	0,0697	<0,001	72,9%	<0,001	$C_{liq} = -6,51 + 0,0697 * C_{Gas}$
Tolueno	36,7	0,886	14,32	<0,001	99,5%	<0,001	$C_{liq} = 36,7 + 14,32 * C_{Gas}$
Etilbenzeno	241,1	0,685	21,29	<0,001	86,8%	<0,001	$C_{liq} = 241,1 + 21,29 * C_{Gas}$
Xilenos	-2.594	0,269	46,88	<0,001	78,7%	<0,001	$C_{liq} = -2.594 + 46,88 * C_{Gas}$

QUADRO 9 – Modelos de regressão para o ano de 2007.

Para testar os coeficientes, foi formulado o teste de hipótese e foram calculados os valores de p .

Hipóteses:

H_0 : os coeficientes não são estatisticamente significantes, se $p > 0,05$.

H_1 : os coeficientes são estatisticamente significantes, se $p \leq 0,05$.

A avaliação dos valores de p para as constantes α e β mostram a significância desses coeficientes. Os valores de α não são estatisticamente significantes; assim, eles podem ou não ser utilizados. Já os valores de β são significativos para todos os compostos. Portanto, os modelos obtidos podem ou não conter os valores de α .

A aderência do modelo ao tolueno é ótima, com coeficiente de determinação de 99,5%, o que significa que 99,5% das variações de concentração na massa líquida (efluente líquido) podem ser explicadas pelo modelo de regressão que utiliza as leituras das concentrações na massa gasosa (emissões no ar).

Para o etilbenzeno, o modelo também é muito bom, já que, neste caso, o coeficiente de determinação é de 86,8%. Para benzeno e xilenos, temos uma boa aderência, com R^2 de 72,9 e 78,7%.

Os modelos também foram avaliados pelos resultados da ANOVA, que mostram que todos eles são estatisticamente significantes.

Esses resultados são indicativos, eles não podem ser considerados definitivos devido à pequena amostragem.

6.3 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DE 2012

A mesma análise feita para os resultados de 2007 foi aplicada aos resultados obtidos nas análises e leituras do ano de 2012. Foram comparados os valores das leituras das concentrações de BTEX na massa gasosa (ar) com os valores das concentrações de BTEX na massa líquida (efluente líquido) para os resultados de cada laboratório, A e B, de forma independente.

Ano de 2012		Correlação	Classificação	p
Lab. A	Benzeno	87,9%	Ótima	0,002
	Tolueno	90,9%	Ótima	0,001
	Etilbenzeno	88,5%	Ótima	0,002
	Xilenos	81,2%	Ótima	0,008
Lab. B	Benzeno	78,6%	Boa	0,012
	Tolueno	89,2%	Ótima	0,001
	Etilbenzeno	76,6%	Boa	0,016
	Xilenos	65,0%	Boa	<i>0,058</i>

QUADRO 10 – Correlação de líquido e gás para BTEX em 2012 por laboratório.

Os resultados indicam que todas são positivas, ou seja, quando a concentração de BTEX no efluente líquido (massa líquida) aumenta, a concentração no ar (massa gasosa) também aumenta; quando a concentração no efluente diminui, a concentração no ar também diminui.

As correlações foram classificadas de acordo com o modelo detalhado no Anexo 2, e também aqui os valores calculados de p são bastante coerentes com essa classificação.

No caso do laboratório A, todas as correlações são classificadas como “ótimas”. Já para o laboratório B, temos correlação “ótima” apenas para o tolueno. As outras correlações são classificadas como “boas”, sendo que o valor de p de 0,058

para xilenos mostra que a aceitação está próxima do limite. Como temos uma pequena amostragem, em princípio todas as correlações serão aceitas.

Verificada a existência de correlação significativa entre os resultados das concentrações de BTEX no efluente líquido e no ar (com restrições para os xilenos no laboratório B), foram propostos modelos estatísticos construídos a partir da aplicação de regressão linear. Os gráficos de dispersão estão representados nas Figuras 19 a 22 para o laboratório A e nas Figuras 23 a 26 para o laboratório B e objetivam prever o resultado da concentração de BTEX no efluente líquido a partir do valor da concentração desses compostos no ar (massa gasosa).

FIGURA 19 – Dispersão e regressão das concentrações de benzeno na massa líquida/massa gasosa no laboratório A – 2012.

FIGURA 20 – Dispersão e regressão das concentrações de tolueno na massa líquida/massa gasosa no laboratório A – 2012.

FIGURA 21 – Dispersão e regressão das concentrações de etilbenzeno na massa líquida/massa gasosa no laboratório A – 2012.

FIGURA 22 – Dispersão e regressão das concentrações de xilenos na massa líquida/massa gasosa no laboratório A – 2012.

FIGURA 23 – Dispersão e regressão das concentrações de benzeno na massa líquida/massa gasosa no laboratório B – 2012.

FIGURA 24 – Dispersão e regressão das concentrações de tolueno na massa líquida/massa gasosa no laboratório B – 2012.

FIGURA 25 – Dispersão e regressão das concentrações de etilbenzeno na massa líquida/massa gasosa no laboratório B – 2012.

FIGURA 26 – Dispersão e regressão das concentrações de xilenos na massa líquida/massa gasosa no laboratório B – 2012.

O modelo criado é: $y_i = \alpha + \beta \cdot x_i + \varepsilon_i$. Os resultados da regressão linear foram sintetizados no Quadro 11:

Ano 2012		Constante		Cgasosa		R ²	ANOVA	Modelo
		Coef. (α)	p	Coef. (β)	p			
Lab. A	Benzeno	42,71	0,311	0,996	<0,001	83,1%	<0,001	$C_{liq} = 42,71 + 0,996 * C_{Gas}$
	Tolueno	66,5	0,943	11,48	0,002	75,2%	0,002	$C_{liq} = 66,5 + 11,48 * C_{Gas}$
	Etil benzeno	883,4	0,116	5,13	0,010	58,6%	0,010	$C_{liq} = 883,4 + 5,13 * C_{Gas}$
	Xilenos	1.639	0,060	6,56	0,026	46,6%	0,026	$C_{liq} = 1.639 + 6,56 * C_{Gas}$
Lab. B	Benzeno	-65,2	0,696	4,35	<0,001	84,9%	<0,001	$C_{liq} = -65,2 + 4,35 * C_{Gas}$
	Tolueno	385,0	0,726	9,76	0,009	60,1%	0,009	$C_{liq} = 385 + 9,76 * C_{Gas}$
	Etil benzeno	688,9	0,265	5,67	0,012	56,3%	0,012	$C_{liq} = 688,9 + 5,67 * C_{Gas}$
	Xilenos	1.906	0,194	7,41	0,174	13,9%	0,174	$C_{liq} = 1.906 + 7,41 * C_{Gas}$

QUADRO 11 – Modelos de regressão para o ano de 2012 por laboratório.

Para testar os coeficientes, foi formulado um teste de hipótese e foram calculados os valores de p.

Hipóteses:

H_0 : os coeficientes são estatisticamente significantes, se $p \leq 0,05$.

H_1 : os coeficientes não são estatisticamente significantes, se $p > 0,05$.

A avaliação dos valores de α indica que eles não são estatisticamente significantes, com exceção do coeficiente para os xilenos no laboratório A, que está próximo da hipótese de aceitação – assim eles podem ou não ser utilizados. Já os valores de β são significativos para todos os compostos, com exceção do coeficiente para xilenos no laboratório B. Esse fato, somado à classificação relativa à correlação de Spearman, sinaliza que o modelo pode não ser adequado para os xilenos no laboratório B.

A avaliação dos coeficientes de determinação indica que há uma boa aderência dos modelos para o laboratório A, mas é importante lembrar que temos uma amostragem pequena, assim é preferível dizer que há uma indicação de que os modelos têm boa aderência.

No caso dos coeficientes para o laboratório B, a rigor, apenas o modelo para os xilenos não é aderente.

Os resultados do teste ANOVA confirmam a avaliação e mostram que os modelos são estatisticamente significantes, com exceção do modelo para os xilenos no laboratório B.

Em todos os casos do ano de 2012, é preciso entender os valores estatisticamente significativos como um indicativo. Eles não podem ser considerados definitivos devido à pequena amostragem disponível para a comparação entre as concentrações no efluente líquido e no ar.

6.4 FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO E METODOLOGIA DE LEITURA

Os resultados de 2007 mostram leituras individuais para cada um dos compostos. Esse fato fez com que o HQI ficasse sempre acima de 95%, e a concentração a partir da qual o composto foi detectado apresentou correspondência com as mais baixas concentrações na massa líquida. Os resultados de 2012 obtidos através da leitura múltipla dos compostos ficaram sujeitos ao tratamento disponível no *software* do equipamento. Esse tratamento sempre apresenta os cinco compostos mais relevantes com alto HQI. Para detectar outros compostos que se apresentam em menores concentrações, é necessário aceitar a redução desse grau de certeza, ou seja, aceitar o aumento da incerteza na medição. Os efluentes analisados possuem muitos outros compostos orgânicos voláteis, numa quantidade algumas vezes maior que a de BTEX. Assim, numa leitura múltipla, são primeiramente identificados os compostos com maior concentração. Quando o *software* é solicitado a buscar compostos com menor concentração, há uma queda no HQI. O conceito utilizado pelo *software* está rigorosamente correto. Como o HQI mínimo adotado foi de 70%, houve uma redução das leituras consideradas válidas. Outro fato observado é que houve um aumento do valor absoluto das concentrações dos compostos passíveis de leitura na massa gasosa.

Para verificar se a leitura das emissões gasosas possui a capacidade de indicar se foi atendida a legislação vigente – tanto a relativa à exposição ocupacional, a saber, Norma Regulamentadora nº 15 (BRASIL, 1978), quanto a referente ao monitoramento de BTEX em amostras de efluentes para o lançamento em corpos d'água, ou seja, a Resolução Conama 430/11 (BRASIL, 2011) –, os parâmetros utilizados foram considerados padrão para o estabelecimento das faixas de interesse das concentrações de BTEX. Os resultados das análises de 2007 e 2012 foram plotados em escala logarítmica para melhor visualização. As Figuras 27 a 34 pretendem demonstrar visualmente as faixas de interesse abordadas acima e a alteração nas faixas de concentrações passíveis de leitura, que ocorre devido à

metodologia de leitura, individualizada ou múltipla. É importante ressaltar que não foram calculados os logs das concentrações.

Com relação à presença de BTEX no ar e aos limites ocupacionais de exposição, podemos observar que não deve haver exposição ao benzeno e, assim, qualquer leitura deve indicar a presença desse composto, mesmo em baixas concentrações. Nesse caso, apenas a leitura individualizada seria satisfatória.

FIGURA 27 – Benzeno – faixas de concentração sobre os resultados de 2007.

FIGURA 28 – Benzeno – faixas de concentração sobre os resultados de 2012.

Já para o tolueno, temos um limite de tolerância (LT), parâmetro que limita a exposição a 78 ppm, 48 horas por semana. Esse valor nas condições de uma atmosfera e 25°C, corresponde a cerca de 300 µg/L. Verificamos que os valores passíveis de leitura presentes nas Tabelas 2 e 3 e indicados nas Figuras 29 e 30 estão próximos ou acima dele, mas não há nenhuma leitura múltipla abaixo desse valor.

Tolueno 2007

FIGURA 29 – Tolueno – faixas de concentração sobre os resultados de 2007.

Tolueno 2012

FIGURA 30 – Tolueno – faixas de concentração sobre os resultados de 2012.

Para o etilbenzeno, o valor do LT de 78 ppm corresponde a 340 $\mu\text{g/L}$. Nessas tabelas, as concentrações passíveis de leitura também incluem o valor do LT. Sendo assim, a leitura múltipla seria satisfatória.

FIGURA 31 – Etilbenzeno – faixas de concentração sobre os resultados de 2007.

FIGURA 32 – Etilbenzeno – faixas de concentração sobre os resultados de 2012.

Para os xilenos, o valor do LT de 78 ppm corresponde a 340 µg/L. Nessas tabelas, as concentrações passíveis de leitura também incluem o valor do LT. Sendo assim, a leitura múltipla seria satisfatória.

FIGURA 33 – Xilenos – faixas de concentração sobre os resultados de 2007.

FIGURA 34 – Xilenos – faixas de concentração sobre os resultados de 2012.

Portanto, para as faixas de concentração de interesse, visando ao atendimento à NR 15, é possível utilizar a metodologia de leitura múltipla, que identificará quais

emissões superam os limites de tolerância para o etilbenzeno e os xilenos. No caso do benzeno e do tolueno, é recomendável adotar o procedimento de leitura individualizada das emissões.

Com relação aos efluentes líquidos, para atender à legislação do Estado de São Paulo, Decreto 8.468/76 (SÃO PAULO, 1976), apenas leituras individualizadas seriam satisfatórias, já que não deve haver nenhum tipo de lançamento de esgoto contendo BTEX, nem mesmo na rede coletora de esgotos. Já a Resolução Conama nº 430, de 2011 (BRASIL, 2011), estabelece valores máximos para o lançamento nos corpos d'água. Para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, esses valores são, respectivamente, 1.200 µg/L, 1.200 µg/L, 840 µg/L e 1.600 µg/L, e comparando-se com os valores da concentração na massa líquida das Tabelas 2 e 3 e indicados nas Figuras 28 a 34, podemos presumir que concentrações iguais ou acima desses valores presentes na massa líquida poderiam ser identificadas pela leitura múltipla sem exceções. É importante ressaltar que, de acordo com a mencionada Resolução, fica a critério da companhia de saneamento estabelecer os limites para lançamento nas redes coletoras de esgotos. Nesse caso, as faixas de concentração de interesse estariam todas atendidas, tanto pelo método de leitura múltipla quanto pelo método de leitura individualizada.

Uma vantagem da leitura múltipla é identificar e quantificar com muita agilidade os compostos orgânicos voláteis presentes nos efluentes em concentrações significativas, que podem ser confrontadas com a legislação vigente. É possível verificar que, com a metodologia de leitura individual de cada composto, foram detectadas concentrações bastante pequenas na massa gasosa, o que não ocorre com a leitura múltipla. Nesse caso, apenas as concentrações maiores são passíveis de uma leitura confiável. Leituras múltiplas permitiriam identificar outros compostos orgânicos voláteis presentes nas amostras de efluentes não domésticos que podem causar agravos à saúde do trabalhador.

6.5 FATORES DE CORREÇÃO PADRONIZADOS E CALCULADOS

Para a conversão dos resultados das leituras das concentrações de BTEX na massa gasosa (ar), foram utilizados os fatores de correção padronizados em 2007. Nesta reavaliação das leituras de 2007, as concentrações foram recalculadas, considerando as condições de pressão e temperatura verificadas no momento das leituras.

Os valores absolutos das concentrações sofreram pequenas alterações; porém, para os testes estatísticos de correlação, não houve nenhuma alteração significativa, conforme mostra a comparação entre os resultados das correlações de Spearman para os quatro compostos, apresentada no Quadro 12:

Fator	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
Padronizado	0,443	0,598	0,434	0,816
Calculado	0,520	0,598	0,449	0,824

QUADRO 12 – Comparativo dos resultados das correlações de Spearman para os dados de 2007.

7 CONCLUSÕES

Como já salientado, a amostragem é pequena, portanto a decisão de utilizar testes não paramétricos foi adotada corretamente.

A comparação interlaboratorial entre amostras pareadas mostrou a heterogeneidade e a alta variabilidade, porém também indicou que não há diferença estatística significativa entre os resultados dos laboratórios A e B, em especial quando são observados os valores das medianas. Os *outliers* são com certeza uma das razões dessa alta variabilidade. É provável que, numa amostragem maior, os resultados sejam mais homogêneos. Essa avaliação atende aos princípios preconizados pelo Inmetro para validação de métodos laboratoriais.

Para verificar as alterações nos resultados utilizando-se os fatores de correção padronizados para a pressão de uma atmosfera e 25°C e utilizando-se os fatores calculados para as condições de pressão e temperatura no momento das leituras, estes foram calculados e os resultados das correlações de Spearman foram comparados. A conclusão é que há pequenas diferenças entre esses fatores que alteram o valor absoluto das concentrações, porém essas alterações não promovem nenhuma mudança estatisticamente significativa.

As avaliações estatísticas voltadas às comparações dos resultados das concentrações de BTEX no efluente líquido (massa líquida) e no ar (massa gasosa) consideraram as duas metodologias adotadas para a leitura dos compostos na massa gasosa. Em 2007, essas leituras foram individuais, isto é, cada composto teve uma leitura individual. Assim, para cada efluente, foram coletadas quatro amostras, e o espectrofotômetro foi ajustado para essa finalidade. Em 2012, a leitura foi múltipla, isto é, os quatro compostos foram lidos numa única amostra coletada do efluente, e o equipamento foi ajustado para essa leitura. Os resultados indicam que, com a leitura individualizada, é possível medir baixas concentrações de BTEX na massa gasosa. Na leitura múltipla, essas baixas concentrações não foram lidas pelo equipamento – apenas concentrações maiores são passíveis de leitura.

As duas metodologias têm aplicação no monitoramento da presença de COVs em amostras de efluentes. Adequada aos serviços de campo, a leitura múltipla permite identificar rapidamente os compostos com maiores concentrações. Tanto os compostos do grupo BTEX, objeto desta pesquisa, quanto outros compostos que também podem causar agravos à saúde e ao ambiente.

Já a leitura individualizada permite identificar a presença desses compostos, mesmo em pequenas quantidades.

Em relação às leituras individualizadas realizadas em 2007, as correlações de Spearman indicam que há correlação entre os resultados. A regressão linear forneceu modelos para os compostos do grupo BTEX com coeficientes de determinação acima de 70%, indicando a boa aderência dos modelos, e a significância estatística foi testada através de teste ANOVA. É claro que estes resultados devem ser considerados com reservas lembrando que a amostragem é pequena e há resultados que podem ser considerados anômalos.

No caso das leituras múltiplas realizadas em 2012, onde a amostragem é consistente, porém ainda menor, os testes realizados permitem afirmar que há indicativo de que as concentrações da fase gasosa se correlacionam com as concentrações na fase líquida.

Pode-se reafirmar que, com o objetivo de indicação da presença de BTEX, as leituras das concentrações das emissões gasosas desses compostos no ar de um recipiente fechado (massa gasosa) podem substituir as análises efetuadas no efluente líquido (massa líquida), tanto pelo método de leitura múltipla quanto pelo de leitura individualizada.

A leitura das concentrações na massa gasosa também pode substituir as análises efetuadas no efluente líquido quando as concentrações dos compostos na massa líquida ultrapassam os limites de BTEX no lançamento de efluentes em corpos d'água, preconizados pela Resolução Conama nº 430/11 (BRASIL, 2011). Haverá maior confiabilidade se, após a leitura múltipla e a identificação dos compostos, for efetuada a leitura individualizada para confirmar as concentrações dos compostos.

Para as faixas de interesse visando ao atendimento à Norma Regulamentadora nº 15 (BRASIL, 1978), a leitura múltipla poderia ser utilizada para o etilbenzeno e os xilenos, mas é recomendável efetuar leituras individualizadas para o benzeno e o tolueno, já que, no caso deste último, não foram lidas concentrações abaixo do LT.

Para a construção de modelos de regressão de maior confiabilidade das concentrações dos compostos na massa líquida a partir das leituras das emissões gasosas, independentemente das faixas de interesse adotadas nesta pesquisa, são necessários estudos complementares através de uma extensa amostragem.

8 REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração** - NBR ISO/IEC 17025. Rio de Janeiro, 1999.

ACGIH. American Conference of Governmental Industrial Hygienists. **Air sampling instruments**. 9ª Edição. Cincinnati, 2001.

ALKIRE, G.; CEE, R. What to look for in gas detection and measurement instrumentation. ANNUAL FEDERAL SAFETY AND HEALTH CONFERENCE, 53., 1998. Los Angeles. Disponível em: <http://www.osha.gov/dts/ctc/gas_detec_instruments/toc.html>. Acesso em: 03 maio 2012.

ARCURI, A. COSTA D.; MACHADO J.; CARDOSO L.; MAGRINI R.; MARRA V. **Vigilância do risco químico - Módulo do benzenismo** - versão consulta pública. 2005. Disponível em: <http://www.mte.gov.br/seg_sau/comissoes_benzeno_modeloprotocolo.pdf>. Acesso em: 08 jun. 2012.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. National Center for Environmental Health. **Toxicological profile**: Toluene. set. 2000. Atlanta. Disponível em: < <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=161&tid=29> >. Acesso em: 25 abr. 2012.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. National Center for Environmental Health. **Toxicological profile**: Ethylbenzene. nov. 2010. Atlanta. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=383&tid=66>. Acesso em: 25 abr. 2012.

ATSDRa. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. National Center for Environmental Health. **Toxicological profile**: Benzene. ago. 2007. Atlanta. Disponível em: < <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=40&tid=14> >. Acesso em: 25 abr. 2012.

ATSDRb. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. National Center for Environmental Health. **Toxicological profile**: Xylenes. ago. 2007. Atlanta. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=296&tid=53>. Acesso em: 25 abr. 2012.

BRASIL. Ministério da Defesa. Comando da Aeronáutica. Rede de meteorologia. **Plotagem de mensagens meteorológicas**. 2007. Disponível em: <<http://www.redemet.aer.mil.br/index.php>>. Acesso em 05 maio 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RDC nº 252, de 16 de setembro de 2003. Proíbe em todo o território nacional a fabricação, distribuição ou comercialização de produtos avaliados e registrados pela ANVISA que contenham o benzeno em sua composição. Disponível em:

<http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/rdc/252_03rdc.htm>. Acesso em: 27 jun. 2012

BRASIL. Ministério da Saúde. Instrução Normativa nº 01, de 7 de março de 2005. Secretaria de Vigilância em Saúde. Regulamenta a Portaria n.º 1.172/2004/GM de 15 de junho de 2004, no que se refere às competências da União, estados, municípios e Distrito Federal na área de vigilância em saúde ambiental. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/svs/2005/int0001_07_03_2005_rep.html>. Acesso em: 28 jun. 2012

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria N.º 776/GM de 28 de abril de 2004. Dispõe sobre a regulamentação dos procedimentos relativos à vigilância da saúde dos trabalhadores expostos ao benzeno, e dá outras providências. Disponível em: <<http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/Portaria776.pdf>>. Acesso em: 28 jun. 2012

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. **Risco químico:** atenção à saúde dos trabalhadores expostos ao benzeno. Brasília, DF. Editora do Ministério da Saúde, 2006. 48 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Programa nacional de vigilância em saúde ambiental relacionado às substâncias químicas.** Brasília, DF. 2009. 158 p. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/programa_nacional_vigiquim_2009.pdf>. Acesso em: 24 abr. 2012.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo. Portaria 309 de 27 de dezembro de 2001. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acesso em: 21 abr. 2012.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 57, de 20 de outubro de 2011 que regulamenta as especificações das gasolinas de uso automotivo e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acesso em: 21 abr. 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2005>>. Acesso em: 07 jun. 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 15 abr. 2012

BRASIL. Ministério do Trabalho e do Emprego. **Acordo do benzeno**. 1995. Disponível em <http://www.mte.gov.br/seg_sau/comissoes_benzeno_acordo.asp> Acesso em 29 maio 2012.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. Portaria nº 3.214/GM, de 08 de junho de 1978. Aprova a Norma Regulamentadora 15 - Atividades e operações insalubres. Disponível em: < <http://portal.mte.gov.br/legislacao/norma-regulamentadora-n-15-1.htm>>. Acesso em: 25 abr. 2012.

BRASIL. Ministério do Trabalho. Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho. Portaria n.º 14, de 20 de dezembro de 1995. Altera o item "Substâncias Cancerígenas" do Anexo 13, da Norma Regulamentadora n.º 15. Disponível em: < http://portal.mte.gov.br/data/files/FF8080812C12AA70012C12C576E3005C/p_19951220_14.pdf>. Acesso em: 25 abr. 2012.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. Portaria nº 27 de 08 de maio de 1998. Estabelecer os prazos de 31 de dezembro de 1998, na região Centro - Sul e 31 de maio de 1999, na região Norte - Nordeste, para que os produtores de álcool anidro que utilizam o benzeno como desidratante na destilação azeotrópica promovam a sua substituição. Disponível em: <<http://portal.mte.gov.br/legislacao/portaria-n-27-de-08-05-1998.htm>>. Acesso em: 25 abr. 2012.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. Portaria Interministerial nº 775, de 28 de Abril de 2004. Proíbe em todo o Território Nacional a comercialização de produtos acabados que contenham benzeno em sua composição. Disponível em: < <http://portal.mte.gov.br/legislacao/portaria-interministerial-n-775-de-28-04-2004.htm> >. Acesso em: 27 jun. 2012.

CARVALHO, L. M. V. **Diagramas de dispersão e correlação:** Aplicações e limitações. Universidade de São Paulo. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas. Grupo de estudos em multi-escalas. Aula de Estatística. 2005. Disponível em: <http://www.icesb.ucesb.edu/gem/rank_correl_.htm>. Acesso em: 05 jul. 2012.

CASTELLAN, G. W. **Físico-química**. Tradução Luiz Carlos Guimarães. Rio de Janeiro, 1982. Vol. 1. 2 ed. 489 p. LTC Livros Técnicos e Científicos Editora.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Ficha de informação toxicológica:** ficha. São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/laboratorios/109-informacoes-toxicologicas>>. Acesso em: 10 maio 2012.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Manual de produtos químicos:** manual. São Paulo: CETESB, 2003. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-de-riscos/emergencias-quimicas/258-manual-de-produtos-quimicos> >. Acesso em: 10 maio 2012.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Sistema de licenciamento de postos:** IV – Procedimento para identificação de passivos ambientais em estabelecimentos com sistema de armazenamento subterrâneo de

combustíveis (SASC): procedimento. São Paulo: CETESB, 2007, 8p. Disponível em: <<http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/documentos/S701.pdf>>. Acesso em: 02 maio 2012.

CHOU, J. **Hazardous gas monitors**: A Pratical Guide to Selection, Operation and Applications. New York: McGraw-Hill Book Company, 2000. 250 p.

CONOVER, W. U. **Pratical Nonparametric Statistics**. New York: Jonh Willy & Sons, 1971, 462 p.

COSTA, D. F. **Prevenção da exposição ao benzeno no Brasil**. 2009. 179 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo. <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/5/5144/tde-25092009-135349/>> Acesso em 08 maio 2012

COSTA, M. A. F.; COSTA, M. F. B. Benzeno: uma questão de saúde pública. Artigo **Revista Abril**, Rio de Janeiro: Editora Interciência, v. 27, n. 4, p. 201-204, 2002.

DELATORRE JUNIOR, I.; MORITA D. M. Avaliação da eficácia dos critérios de recebimento de efluentes não domésticos em sistemas de coleta e transporte de esgotos sanitários em São Paulo. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v.12, n. 1, p. 62-70, jan./mar. 2007. Disponível em: <<http://www.abes-dn.org.br/publicacoes/engenharia/resaonline/v12n01/032%2006v.pdf>>. Acesso em: 01 jun. 2012.

GOUVEIA, J. L. N.; NARDOCCI, A. C. Acidentes em postos e sistemas retalhistas de combustíveis: subsídios para a vigilância em saúde ambiental. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v.12, n. 3, p. 317-324, jul./set. 2007. Disponível em: <http://www.abes-dn.org.br/publicacoes/engenharia/resaonline/v12n03/095_05.pdf>. Acesso em: 09 jun. 2012.

GOUVEIA, J. L. N.; SERIACOPI, M. T. **Curso de auto-instrução em prevenção, preparação e resposta para desastres envolvendo produtos químicos**. 2010. Disponível em: <<http://www.bvsde.ops-oms.org/tutorial1/p/monimedi/>>. Acesso em 10 dez. 2010.

IARC. International Agency for Research on Cancer. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Industrial Chemicals. v. 77, p. 227- 266, ago 2000. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol77/mono77-10.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2012.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **DOQ-CGCRE-008**: Orientação sobre a Validação de Métodos Analíticos. Revisão 3. fev. 2010. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf>. Acesso em: 20 maio 2012.

JURAS, I. A. G. M. **Impacto à saúde e ao meio ambiente do aumento irregular de solventes na gasolina**: relatório técnico. Brasília, DF: Consultoria Legislativa, Câmara dos Deputados, 2005. 20p.

LIMA, K. M. G. **Sensores ópticos e instrumentação para determinação de contaminantes em águas**. 2009. 147 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Unicamp, Campinas. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/000446106.pdf>>. Acesso em: 03 maio 2012.

LOURY, R. **Spearman rank order correlation coefficient**. Vassar College. Poughkeepsie. NY. USA. 2001 - 2012. Disponível em: <http://faculty.vassar.edu/lowry/corr_rank.html>. Acesso em: 12 jun. 2012.

MACHADO, J. M. H.; COSTA D. F.; CARDOSO L. M.; ARCURI A. Alternativas e processos de vigilância em saúde do trabalhador relacionados à exposição ao benzeno no Brasil. **Ciência e Saúde Coletiva**, São Paulo, v. 8, n. 4, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-81232003000400014>. Acesso em: 23 maio 2012.

MALVA, M. **Tratamento estatístico de dados: Coeficiente Ró de Spearman**. Instituto Politécnico de Viseu. Escola Superior de Tecnologia. Departamento de matemática. Viseu. Portugal. 2008. Disponível em: <<http://www.estv.ipv.pt/PaginasPessoais/malva/TratamentoEstatistico%20de%20dados/Coeficiente%20de%20Correla%C3%A7%C3%A3o%20R%C3%B3%20de%20Spearman.pdf>>. Acesso em: 15 jul. 2012.

MAUGHAN, A. D.; GLISSMEYER J. A.; BIRNBAUM J. C. **Performance evaluation of industrial hygiene air monitoring sensors**. 2005. Prepared for the U.S. Department of Energy. Pacific Northwest National Laboratory. Richland. Disponível em: <http://www.pnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-14967Rev1.pdf>. Acesso em 02 maio 2012.

MOXON, E. **Electromagnetic spectrum** Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory University of California. Disponível em: <<http://www.lbl.gov/MicroWorlds/ALSTool/EMSpec/EMSpec2.html>>. Acesso em 01 maio 2012.

MURRAY, R. S. **Estatística: Coleção Schaum**. 3ª Edição. São Paulo: Editora McGraw-Hill, 1993, 640 p.

NASCIMENTO, E. C. **Um fotômetro microcontrolado LED-NIR, portátil e de baixo custo para análise screening de gasolinas tipo C**. 2008. 110 p. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/teses/Tese_Elaine_Cristina.pdf>. Acesso em: 01 maio 2012.

NIOSH. National Institute for Occupational Safety and Health. **NIOSH Pocket guide to chemical hazards**. Atlanta, 2005. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/npg/>>. Acesso em: 25 abr. 2012.

NUNES, J. R. S.; SOARES R. V.; BATISTA A. C. Especificação de um sistema computacional integrado de controle de incêndios florestais. **Floresta**, v.36, n.2,

p.201-211, 2006. Universidade Federal do Paraná. Editora UFPR. Disponível em: <. Acesso em: 05 maio 2012.

OLIVEIRA, A. S. **Fundamentos de meteorologia e climatologia**. Pressão atmosférica. Cap. VIII. Núcleo de engenharia de água e solo. Universidade Federal do Recôncavo da Bahia. Livro on-line. Dez. 2007. Disponível em: <http://www.ufrb.edu.br/neas/index.php/documentos/doc_details/32-cap-08-pressao-atmosferica>. Acesso em: 04 maio 2012.

OLIVEIRA, A. S.; VIDAL, C. M. S. Caracterização e avaliação da potencialidade de sistemas *wetland* para o tratamento do efluente do viveiro da empresa Votorantim celulose e papel. In: SEMANA DE ESTUDOS DA ENGENHARIA AMBIENTAL, 6., 2008, Irati. Disponível em: <http://www.unicentro.br/graduacao/deamb/semana_estudos/pdf_08/CARACTERIZACAO%20E%20AVALIA%C3O%20DA%20POTENCIALIDADE%20DE%20SISTEMAS%20WETLAND.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2012.

PARAÍBA, L. C.; SAITO, M. L. Distribuição ambiental de poluentes orgânicos encontrados em lodos de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v.40 n. 9, set. 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-204X2005000900003>. Acesso em: 01 maio 2012.

ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-vis. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 807-812, 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n5/a21v27n5.pdf>>. Acesso em: 22 abr. 2012.

ROSOLINO, P. **Utilização de espectrofotômetro infravermelho portátil para a avaliação preliminar rápida de compostos orgânicos voláteis (BTEX) em amostras de efluentes líquidos**, 2007. 53 p. Monografia de conclusão (Curso de Especialização em Engenharia de Controle da Poluição Ambiental) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SÃO PAULO (Estado). Decreto n. 8.468, de 8 de setembro de 1976. Aprova o Regulamento da Lei n. 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente no Estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec8468.pdf>>. Acesso em: 18 jun. 2012.

SÃO PAULO. Secretaria do Meio Ambiente. Resolução SMA nº 37, de 30 de agosto de 2006. Dispõe sobre os requisitos dos laudos analíticos submetidos aos órgãos integrantes do Sistema Estadual de Administração da Qualidade Ambiental, Proteção, Controle e Desenvolvimento do Meio Ambiente e Uso Adequado dos Recursos Naturais – SEAQUA. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/res_37.pdf>. Acesso em 28 jun. 2012.

THERMO ELECTRON CORPORATION. Instruction manual - Miran® 205B Series SapphIRe. 2004. Disponível em: <http://www.ierents.com/Manuals/Thermo%20Miran%20Sapphire%20XL%20Manual%202005.pdf>. Acesso em: 27 jul. 2012.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Integrated risk information system.** Washington, DC. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0276.htm>>. Acesso em: 21 abr. 2012.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods SW-846 – 8015C.** Washington, DC. Fev. 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8015c.pdf>>. Acesso em: 05 maio 2012.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods SW-846 - 8021B.** Washington, DC. Dez. 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8021b.pdf>>. Acesso em: 05 maio 2012.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods SW-846 - 8260B.** Washington, DC. Dez. 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8260b.pdf>>. Acesso em: 05 maio 2012.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Volatile organic compounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis EPA 846 Method 5021.** Washington, DC. Dez 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/5021.pdf>>. Acesso em: 05 maio 2012.

ANEXOS

Anexo 1- Leis Fundamentais da química

As leis fundamentais da química são importantes para o entendimento do comportamento dos compostos nas fases líquida e gasosa, conceitos estes que serão abordados ao longo deste trabalho e nos cálculos efetuados. Eles são válidos para soluções e gases ideais, porém em soluções diluídas, caso dos efluentes avaliados, o comportamento se aproxima da condição ideal (CASTELLAN, 1982).

1 Lei de Dalton

“A pressão total de uma mistura de gases é igual à soma das pressões parciais dos gases que a constituem”.

$$P_T = p_a + p_b + \dots + p_i + \dots + p_n \quad (2)$$

e

$$p_i = x_i \times P_T \quad (3)$$

onde:

p_i - é a pressão parcial do gás i;

x_i - é a fração molar do gás i;

P_T - é a pressão total da mistura.

Aplicável apenas aos gases perfeitos (ideais) considera-se pressão parcial a pressão que cada gás, isoladamente e à mesma temperatura, exerceria sobre as paredes do recipiente que contenha a mistura.

2 Lei de Raoult

“A pressão total é dada pela soma das pressões parciais dos compostos presentes na solução”.

$$p_i = p_i^0 \times x_i \quad (4)$$

onde:

p_i^0 – é a pressão de vapor do componente puro;

p_i - é a pressão parcial de i na fase vapor;

x_i - é a fração molar de i na solução líquida.

3 Lei de Henry

“A solubilidade de um gás dissolvido em um líquido é proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido”.

$$x_i = \frac{1}{K_j} \times p_j \quad (5)$$

onde:

p_j - é a pressão parcial de j na fase vapor

x_j - é a solubilidade do composto j no líquido ou fração molar de equilíbrio do vapor j em solução no líquido

K_j - é a constante de proporcionalidade (constante de Henry)

Nas soluções ideais, soluto e solvente obedecem à lei de Raoult. O químico inglês, Willian Henry, descobriu experimentalmente que, no caso de soluções reais com concentrações baixas, embora a pressão de vapor do soluto seja proporcional à fração molar do soluto, a constante de proporcionalidade não é a pressão de vapor da substância pura.

Se o solvente e os gases não reagem quimicamente, a solubilidade dos gases nos líquidos é usualmente tão pequena que as condições de soluções diluídas encontram-se satisfeitas. Esta relação permite-nos calcular a solubilidade de um gás a uma dada pressão, desde que conheçamos sua solubilidade a alguma outra pressão.

A solubilidade de um gás em um líquido diminui com o aumento da temperatura e é diretamente proporcional à pressão. A proporção com que ocorre essa variação na solubilidade com a pressão é específica de cada gás e constante a uma dada temperatura.

4 Lei de Boyle

“A temperatura constante, o volume ocupado por uma quantidade fixa de um gás é inversamente proporcional à sua pressão”.

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2 \quad (6)$$

onde:

P_1 - é a pressão do gás no estado 1;

V_1 - é o volume do gás no estado 1;

P_2 - é a pressão do gás no estado 2;

V_2 - é o volume do gás no estado 2.

ou seja:

$$P \times V = \text{constante} \quad (7)$$

A pressão e o volume de uma quantidade de gás variam inversamente.

5 Leis de Charles e Gay-Lussac

“A volume constante, a pressão de uma massa fixa de gás é diretamente proporcional à temperatura absoluta do gás”.

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (8)$$

onde:

T_1 – é a temperatura absoluta do gás 1;

T_2 – é a temperatura absoluta do gás 2.

“A pressão constante, o volume de uma massa fixa de gás é diretamente proporcional à temperatura absoluta do gás”.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (9)$$

6 Princípio de Avogadro

“Volumes iguais de gases diferentes nas mesmas condições de pressão e temperatura contém o mesmo número de moléculas”.

Isto quer dizer que à mesma pressão e temperatura, o volume que um gás ocupa é proporcional à quantidade de moléculas desse gás existentes no recipiente. Ou seja, para pressão e temperatura constantes:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad (10)$$

onde:

V_1 - representa o volume do gás 1;

V_2 - representa o volume do gás 2;

n_1 - representa o número de moles do gás 1;

n_2 - representa o número de moles do gás 2.

$$n = \frac{\text{massa}}{\text{peso molecular}} \quad (11)$$

Os conceitos das leis de Boyle, Charles e Gay-Lussac e o Princípio de Avogadro, resultam na **Equação de Clapeyron**:

$$PV = nRT \quad (12)$$

onde,

$R = 0,082 \text{ l.atm/(k.mol)} = 62,364 \text{ l.mmHg/(k.mol)}$ que é a constante universal dos gases perfeitos;

n = número de moles da substância;

T = temperatura absoluta (Kelvin).

Anexo 2 – Testes Estatísticos Não Paramétricos

1 Teste de Wilcoxon

O Teste de Wilcoxon é um teste de hipóteses não paramétrico utilizado para verificar se o tratamento aplicado junto aos indivíduos surtiu efeito ou não. Ele é aplicado objetivando comparar as variáveis duas a duas e determinar tanto a magnitude quanto a direção dos dados, caso em que se enquadra este estudo. O teste tende a fornecer conclusões que refletem melhor a verdadeira natureza dos dados. As hipóteses são:

$$\begin{cases} H_0 : \text{Os tratamentos não tem efeito (não há diferença entre os grupos).} \\ H_1 : \text{Os tratamentos têm efeito (há diferença entre os grupos).} \end{cases}$$

Procedimento de aplicação do teste de Wilcoxon:

- a) Para cada par, calcular a diferença entre os dois tratamentos, $d_i = x_i - y_i$;
- b) Atribuir postos (p_i) ao valor absoluto destas diferenças.

Um posto é um número atribuído a um item amostral individual de acordo com a sua posição na lista ordenada. Aos pares cuja diferença é zero, não são atribuídos postos;

- c) Se $d_i < 0$, então o posto (p_i) assumirá o valor negativo, isto é, $-p_i$;
- d) Obter J = número de observações com postos negativos;
- e) Obter L = número de observações com postos positivos;
- f) Obter T = soma dos postos com sinal menos frequente;
- g) Obter N = número de diferenças (p_i) diferentes de zero;
- h) Fórmula de cálculo do teste:

$$Z_{cal} = \frac{T - \mu_T}{\sigma_T} \quad (1)$$

onde:

$$\mu_T = \frac{N(N+1)}{4} \quad (2)$$

$$\sigma_T = \sqrt{\frac{N(N+1)(2N+1)}{24}} \quad (3)$$

- Se $-Z_{\frac{\alpha}{2}} \leq Z_{cal} \leq Z_{\frac{\alpha}{2}}$, não se pode rejeitar H_0 , isto é, a um determinado risco α , dizemos que não existe diferença entre os grupos.
- Se $Z_{cal} > Z_{\frac{\alpha}{2}}$ ou $Z_{cal} < -Z_{\frac{\alpha}{2}}$, rejeita-se H_0 , concluindo-se, com risco α , que há diferença entre os dois grupos.

2 Correlação de Spearman

O grau de associação entre duas variáveis é observado a partir da análise de correlação. A Correlação de Spearman baseia-se na ordenação de duas variáveis sem qualquer restrição quanto à distribuição de valores, ou seja, mais utilizado para dados não paramétricos (MALVA, 2008). O primeiro passo é a ordenação de uma variável e o segundo, a transformação dos valores absolutos em valores ordenados. A diferença entre os dois postos d_i , são calculadas e o coeficiente de correlação R é determinado utilizando a equação:

$$R = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n(n^2 - 1)} \quad (4)$$

com: $-1 \leq R \leq 1$

Quando são feitas diversas correlações ao mesmo tempo, os resultados são planilhados numa matriz de correlação.

Essa técnica serve para mensurar o quanto as variáveis estão interligadas, ou seja, relacionadas uma com a outra. Os resultados são dados em percentual, o que facilita o entendimento. Vale lembrar que podemos ter valores positivos e negativos.

Quando a correlação for positiva significa que à medida que uma variável aumenta seu valor, a outra correlacionada a esta, também aumenta. Porém se a correlação for negativa implica que as variáveis são inversamente proporcionais, ou seja, à medida que uma cresce a outra decresce, ou vice versa.

A correlação pode ser classificada segundo a escala abaixo:

QUADRO A – Classificação dos resultados da correlação

3 Teste de Correlação

O teste para o coeficiente de correlação é utilizado no caso da média e da variância para testar o coeficiente de correlação entre duas variáveis. As hipóteses testadas são:

$$\begin{cases} H_o : \rho = 0 \\ H_1 : \rho \neq 0 \end{cases}$$

Este teste pode ser feito através da variável t_0 que tem distribuição t de Student com $(n-2)$ graus de liberdade.

$$t_0 = \rho \sqrt{\frac{n-2}{1-\rho^2}} \quad (5)$$

Para realizar o teste procede-se como nos demais testes de hipóteses:

- Localizar na tabela t de Student com $(n-2)$ graus de liberdade um valor $t_{\alpha/2}$ tal

que:

$$p(t < -t_{\alpha/2}) = \frac{\alpha}{2} \quad e \quad (6)$$

$$p(t < t_{\alpha/2}) = \frac{\alpha}{2} \quad (7)$$

- Calcular $t_0 = \rho \sqrt{\frac{n-2}{1-\rho^2}}$ a partir dos dados da amostra.
- Se $t_0 < -t_{\alpha/2}$ ou $t_0 > t_{\alpha/2}$, rejeite H_0 .

4 Regressão Linear

A Regressão Linear é uma análise estatística bastante usual e importante, porém usada apenas quando temos uma análise resposta dependente quantitativa. Esta análise tem por objetivo tentar modelar certas características de uma determinada população. A modelagem serve para tentar prever uma variável, chamada variável dependente, através de outras variáveis conhecida como independentes ou explicativas.

Modelo:

$$y_i = \alpha + \beta x_i + \varepsilon_i \quad (8)$$

onde:

- y_i : i-ésimo valor predito;
- α : valor de intercepto, quando $x_i = 0$;
- β : fator multiplicador da variável explicativa;
- x_i : i-ésima observação da variável explicativa;
- ε : erro, ou seja, parte não explicada pelo modelo. O erro deve ter distribuição normal com média zero e variância constante, ou seja, $\varepsilon_i \sim N(0, \sigma^2)$.

Logo, para obtenção do modelo, é necessário calcular os valores de α e β , pois são eles que determinam um modelo genérico com base nos dados amostrados.

Para medir o grau de explicação do modelo, existe uma medida chamada de R^2 (R ao quadrado). Quanto maior esse valor, melhor a aderência do modelo, ou seja, quanto maior o R^2 melhor o modelo. Lembrando que o R^2 varia de 0% a 100%.

Em outras palavras a análise de regressão é feita com o objetivo de encontrar o coeficiente de correlação (R) que mostra quanto os pontos se afastam da reta da equação, isto quer dizer que quanto mais próximo de 1, melhor é a correlação entre o valores de x e y. Isto pode ser obtido, extraíndo a raiz quadrada do R^2 obtido na linha de tendência.

Para verificar qual a melhor deve ser comparado o R^2 . O que estiver maior é a que apresenta melhor correspondência das concentrações. O coeficiente de determinação é a grau de confiabilidade da curva e a diferença é o erro associado.

5 Intervalo de Confiança para Média

O intervalo de confiança para a média é uma técnica utilizada para verificar o quanto a média pode variar num determinado intervalo de confiança. Essa técnica é descrita da seguinte maneira:

$$P\left(\bar{x} - Z_{\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + Z_{\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right) = 1 - \alpha \quad (9)$$

onde:

$\bar{x}$ = média amostral;

$Z_{\alpha/2}$ = percentil da distribuição normal;

σ = variância amostral (estatística não viciada da variância populacional);

μ = média populacional;

α = nível de significância.

6 Gráfico de Diagrama de Caixa (*box-plot*)

Os gráficos de *box-plot* são gráficos que mostram a distribuição dos resultados das variáveis. Nesses gráficos há medidas de posição, como quartis e mediana. Os limites do retângulo representam o primeiro e o terceiro quartis (Q1 e Q3), assim chamados porque deixam um quarto (25%) dos valores abaixo dele (o Q1) e um quarto acima do outro o Q3. O segmento no meio do retângulo corresponde à mediana.

A mediana divide o conjunto de valores ao meio, deixando metade abaixo e metade acima dela. As linhas se estendem a partir do retângulo até alcançar os valores mínimo e máximo para esta variável. Estas linhas se estendem até um máximo de uma vez e meia a distância entre Q3 e Q1. Pontos que fiquem além dessas, assim chamadas cercas, são representados individualmente por pequenos círculos os quais são chamados de *outliers* (pontos anômalos ou aberrantes).

FIGURA A — Exemplo de gráfico de *box-plot*

7 valor de p

O resultado de cada comparação possui uma estatística chamada de p-valor. Esta estatística é que auxilia na conclusão sobre o teste realizado. Caso esse valor seja maior que o nível de significância adotado (erro ou α), conclui-se que a hipótese nula (H_0) é a hipótese verdadeira, caso contrário toma-se como verdadeira a hipótese alternativa, H_1 .

Nas tabelas contendo o p-valor foram evidenciados em “negrito” os valores considerados estatisticamente significativos perante o nível de significância adotado e em “*itálico*” os valores que por estarem próximos do limite de aceitação, tendem a ser significativos, no caso até 5 pontos percentuais acima do valor do alfa adotado.

Paula Rosolino

Endereço para acessar este CV: <http://lattes.cnpq.br/6747074501047426>

Última atualização do currículo em 10/08/2012

Graduada em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie (1985) e especialista em Engenharia de Controle da Poluição Ambiental pela Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo (2007). Perito em Saneamento cadastrado na ARSESP para o período de 2010 - 2013. Atualmente é mestranda em Saúde Ambiental na Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo e engenheiro da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Tem experiência na área de Engenharia Ambiental, com ênfase em Engenharia Sanitária, atuando principalmente nos seguintes temas: detecção de BTEX em esgotos através das emissões gasosas, interceptação de esgotos, remoção e condicionamento de sedimentos e lodos, revitalização de lagos urbanos. **(Texto informado pelo autor)**

Identificação

Nome

Paula Rosolino

Nome em citações bibliográficas

ROSOLINO, P.

Sexo

Feminino

Endereço

Formação acadêmica/titulação

2006 - 2007

Especialização em Engenharia de Controle da Poluição Ambiental. (Carga Horária: 530h).

Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo.

Título: Utilização de Espectrofotômetro Infravermelho Portátil para a Avaliação Preliminar Rápida de Compostos Orgânicos Voláteis (BTEX) em Amostras de Efluentes Líquidos.

Orientador: Prof. Dr. João V. de Assunção.

1981 - 1985

Graduação em Engenharia Química.

Faculdade de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie.

João Vicente de Assunção

Bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq - Nível 2

Endereço para acessar este CV: <http://lattes.cnpq.br/4890053336024335>

Última atualização do currículo em 13/03/2012

Graduado em Engenharia Industrial Modalidade Química pela Faculdade de Engenharia Industrial FEI da PUCSP(1970), graduado em Engenharia Sanitária pela Universidade de São Paulo (1977), Master of Science em Hygiene/Air Pollution - University of Pittsburgh, EUA (1974), doutorado e livre-docência em Saúde Pública/Saúde Ambiental pela Universidade de São Paulo (1993 e 2006). Atualmente é Professor Titular da Universidade de São Paulo, lecionando na Faculdade de Saúde Pública e na Escola Politécnica da USP. Tem experiência na área da Engenharia Ambiental, com ênfase em poluição do Ar, atuando principalmente nos seguintes temas: Tecnologias de controle da poluição do ar, poluentes tóxicos, monitoramento do ar, ventilação industrial e gestão ambiental. **(Texto informado pelo autor)**

Identificação

Nome

João Vicente de Assunção

Nome em citações bibliográficas

ASSUNÇÃO, J. V. de; ASSUNCAO, J.V.;Assuncao, Joao;de Assunção, João V.

Sexo

Masculino

Endereço

Endereço Profissional

Universidade de São Paulo, Faculdade de Saúde Pública, Departamento de Saúde Ambiental.
Av. Dr. Arnaldo 715
Cerqueira César
01246-904 - Sao Paulo, SP - Brasil
Telefone: (11) 30617885
Fax: (11) 30617732
URL da Homepage: <http://www.fsp.usp.br>