USO DE COLETOR PASSIVO RADIAL PARA MEDIDAS DE BTEX ATMOSFÉRICO PARA APLICAÇÃO EM ESTUDOS DE SAÚDE PUBLICA

MARIA CELESTE CARDEAL DE OLIVEIRA

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 Saúde Pública.

Área de Concentração: Saúde Ambiental

ORIENTADOR:
PROF. DR. JOÃO VICENTE DE ASSUNÇÃO

São Paulo

2008

FACULDADE de SAÚDE PÚBLICA
Biblioteca/CIR
UNIVERSIDADE de SÃO PAULO

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus filhos, Alexandre e Renato, que são o meu motivo para continuar lutando.

AGRADECIMENTOS

A Deus, mestre e regente do Universo, em todos os momentos, agora e sempre.

Ao Professor Dr. João Vicente de Assunção, pela orientação, pela acolhida no programa de mestrado em Saúde Pública - Área de Saúde Ambiental da FSP/USP e por ter possibilitado os meios de execução deste trabalho.

À Sra. Regiane de Almeida Sant' Ana, pela colaboração imprescindível na coleta, na análise química e na tabulação dos dados.

Ao colega Koichi Mizuta.

À Dra. Célia Regina Pesqueiro, pela colaboração.

Aos professores membros da pré-banca, pelas importantes sugestões que permitiram o aprimoramento deste trabalho.

À CETESB e, em especial, aos Srs. Maria Helena Martins, Maria Lucia Guardani, Américo Meenochite, Jesuino Romano e Yoshio Yanagi, pelo apoio.

À Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho de São Paulo (Fundacentro) e, em especial, ao Sr. João Apolinário da Silva.

À equipe do Departamento de Saúde Ambiental da FSP/ USP e, em especial, às Sras. Lúcia Augusta Galvinas, Maria do Carmo de Oliveira Dória e Dra. Solange Martone Rocha, pelo apoio.

Ao Instituto Adolfo Lutz e, em especial aos meus colegas da Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais, às minhas chefes, Sra. Heloisa Toledo e Dra. Vera R. R. Lemes, e aos meus diretores, Dr. Odair Zenebon e Sr. Paulo Tiglea que me autorizaram a cursar as disciplinas do mestrado e me possibilitaram a dedicação a este trabalho no Laboratório de Qualidade do Ar da FSP/USP.

A todos os amigos que colaboraram e que fazem parte desse trabalho.

RESUMO

Oliveira, MCC. Uso de coletor passivo radial para medidas de BTEX atmosférico para aplicação em estudos de saúde pública [dissertação de mestrado]. São Paulo: Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo; 2008

Introdução - Neste trabalho, coletores passivos radiais foram testados para coleta de poluentes atmosféricos, em área sujeita às emissões provenientes de tráfego urbano. Os compostos orgânicos voláteis BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) são decorrentes de emissões industriais e, na maior parte, do escapamento e evaporação de combustível de veículos automotores. A exposição humana a estes agentes ambientais presentes na atmosfera urbana é preocupante, considerando a mudança do ar ambiente devida ao crescimento da frota veicular. A pesquisa foi realizada em região considerada central no município de São Paulo. **Objetivo** - Caracterizar experimentalmente a exposição ambiental aos compostos orgânicos voláteis BTEX na atmosfera de São Paulo utilizando coletores passivos radiais. **Método** - Coletores, consistindo de cartucho de carvão ativado inserido em um corpo difusor, foram expostos por tempo de amostragem em duas campanhas: 1 a 14 de abril de 2008 e 29 de abril a 19 de maio de 2008. A análise foi feita por dessorção química, seguida de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS). **Resultados** - Foram obtidas concentrações médias de BTEX para coletas de 7, 10 e 14 dias dos valores de benzeno, tolueno, etilbenzeno, m, p-xileno e o-xileno: de 2,61 $\mu g/m^3$; 12,78 $\mu g/m^3$; 3,23 $\mu g/m^3$; 2,92 $\mu g/m^3$; 2,04 $\mu g/m^3$, na primeira campanha, e de concentrações médias para coletas de 7, 10, 14 e 21 dias dos valores de benzeno, tolueno, etilbenzeno, m,p-xileno e o-xileno: de 2,59 $\mu g/m^3$; 11,96 $\mu g/m^3$; 2,88 $\mu g/m^3$; 2,69 $\mu g/m^3$; 1,71 $\mu g/m^3$, na segunda campanha. Os compostos foram identificados e quantificados em função do período de coleta e condições metodológicas de análise do GC/MS nos modos SCAN e SIM. Simultaneamente, um aparelho automático (Syntech Spectras GC955 série 600) de coleta e análise automáticas registrou as concentrações de BTEX nos mesmos períodos. **Conclusão** - Os coletores radiais de ar apresentaram resultados com a mesma ordem de grandeza nos períodos testados dos resultados do aparelho BTEX analyser. A avaliação dos

compostos amostrados alerta para o fato de que os seis tipos de compostos BTEX estão presentes na atmosfera estudada e de que podem ser medidos satisfatoriamente por meio de coletores passivos radiais. Os BTEX, além de apresentarem efeitos carcinogênicos (benzeno) e neurotóxicos, são também precursores de oxidantes fotoquímicos; portanto, têm necessidade de terem a exposição ambiental a estes agentes, medida de forma prática e de menor custo propiciando o monitoramento em atmosfera urbana.

Descritores: BTEX (Benzeno; Tolueno; Etilbenzeno; m,p-Xileno e o-Xileno); Coletores Passivos Radiais; Compostos Orgânicos Voláteis; Emissão Veicular; Saúde Pública; Atmosfera Urbana; Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS); BTEX analyser

ABSTRACT

Oliveira, MCC. Use of passive radial collectors for atmospheric BTEX measures for for application in public-health studies [dissertation]. São Paulo (BR): Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo; 2008

Introduction - Passive radial collectors were tested for collection of BTEX air pollutants in an area subject to emissions from the urban traffic. Organic volatile BTEX (benzene, toluene, ethyl benzene and xylenes) compounds are formed in industrial emissions and mainly from vehicle exhausts. Human exposure to these environmental agents in the urban atmosphere is worrying, when considered the changes in the atmosphere in recent decades due to the increasing number of vehicles. This study was conducted in a central region of São Paulo, Brazil. **Objective** - Experimentally characterize environmental exposure to volatile organic compounds BTEX in the atmosphere of Sao Paulo by using passive radial samplers. **Method** - Collectors consisting of an activated-charcoal cartridge inserted into a collecting apparatus were exposed during 2 sampling periods: from the 1st to the 14th of April, 2008; and from April 29th to May 19th, 2008. The samples were analyzed through chemical desorption followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS). **Results** - Over the first sampling period, benzene, toluene, ethylbenzene, m, p-xylene and o-xylene showed 2.61 $\mu g/m^3$; 12.78 $\mu g/m^3$; 3.23 $\mu g/m^3$; 2.92 $\mu g/m^3$ and 2.04 $\mu g/m^3$, respectively, as BTEX mean concentrations for 7, 10 and 14 collection days. The same compounds showed 2.59 $\mu g/m^3$; 11.96 $\mu g/m^3$; 2.88 $\mu g/m^3$; 2.69 $\mu g/m^3$ and 1.71 $\mu g/m^3$, respectively, as BTEX mean concentrations for collections of 7, 10, 14 and 21 consecutive days over the second sampling period. The compounds were identified and quantified according to the sampling period and methodological conditions of GC/MS analysis in the SCAN and SIM modes. Simultaneously, an automatic BTEX analyzer (Syntech Spectras GC955 series 600) was used to test samples during the same periods. **Conclusion** - the radial collectors of activated charcoal showed results with the same magnitude order as those obtained by automatic BTEX analysis. The evaluation of the sampled compounds shows that these six compounds are present in the atmosphere studied and may be

satisfactorily measured by radial passive collectors. Besides having carcinogenic (benzene) and neurotoxic effects, BTEX compounds are also precursors of photochemical oxidants; so, the need for measuring environmental exposure to these agents in a practical way and lower cost, providing knowledge for monitoring the urban atmosphere, should be emphasized.

Keywords: BTEX (Benzene; Toluene; Ethylbenzene; m,p-Xilene e o-Xilene); Passive radial samplers; Vehicle Emissions; Volatile Organic Compounds; Public Health; Urban atmosphere; Gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS); BTEX analyser

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO **1**

1.1 Qualidade do Ar em Áreas Urbanas **2**

1.1.1 Qualidade do Ar em São Paulo **4**

1.1.1.1 A Poluição do Ar na Cidade de São Paulo e na Região Metropolitana de São Paulo **4**

1.2 Composto Orgânicos Voláteis **5**

1.3 Estudos com Medições de COV **9**

1.4 Coleta **15**

1.4.1 Coleta Ativa **19**

1.4.2 Coleta Passiva **20**

2 OBJETIVOS **23**

2.1 Objetivo Geral **23**

2.2 Objetivos Específicos **23**

3 METODOLOGIA **24**

3.1 Área de Estudo **24**

3.2 Considerações Sobre a Coleta e Análise dos BTEX **29**

3.2.1 Material **29**

3.2.2 Coletor Passivo Utilizado para a Coleta dos BTEX **31**

3.2.3 Instrumentação **35**

3.2.4 Condições de Operação do GC/MS **36**

3.2.4.1 Reagentes e Soluções **38**

3.2.4.2 Esquema da Preparação da Curva Analítica BTEX **39**

3.2.4.3 Linearidade do Instrumento **41**

3.2.5 Sistema de Coleta e Análise Automática por GC/PID **47**

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 Resultado dos Testes com os Coletores Passivos **48**

4.2 Comparação dos Resultados dos Testes dos Coletores Passivos com os do Analisador Automático Syntech Spectras GC955 **62**

4.3 Regressão Linear para os Valores de Médias de Concentração obtidos com os Métodos GC/MS/SIM/PI e GC/PID **68**

5 CONCLUSÕES **78**

6 SUGESTÕES **80**

7 REFERÊNCIAS **81**

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Propriedades químicas e físicas dos compostos orgânicos **7**

Quadro 2 - Guia para seleção do sólido adsorvente **17**

Quadro 3 - Caracterização da Estação Pinheiros de Avaliação da Qualidade do Ar **25**

Quadro 4 - Seqüência de cálculos para a concentração em [µg/m3] **40**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em atmosfera de ambiente urbano **10**

Tabela 2 - Concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em cidades brasileiras **11**

Tabela 3 - Concentrações médias de BTEX no ar da cidade de São Paulo, em novembro de 1998, obtidas com tubos coletores e, no ar da cidade de Los Angeles (EUA) **12**

Tabela 4 - Concentrações médias de BTEX no Brasil e em outras regiões do mundo **14**

Tabela 5 - Íons utilizados na quantificação dos BTEX pelo modo Full Scan e ionsets utilizados para aquisição no modo SIM, listados na ordem de tempo de retenção **38**

Tabela 6 - Resultados 1ª coleta – método GC/MS SCAN – 7 dias **49**

Tabela 7 - Resultados 1ª coleta – método GC/MS SCAN – 10 dias **49**

Tabela 8 - Resultados 1ª coleta – método GC/MS SCAN – 14 dias **49**

Tabela 9 - Resultados de BTEX 1ª campanha de coleta 10 dias – método GC/MS SIM **50**

Tabela 10 - Resultados de BTEX 1ª campanha de coleta 14 dias - método GC/MS SIM **51**

Tabela 11 - Resultados gerais da 1ª campanha de coleta **51**

Tabela 12 - Teste T emparelhado para as coletas de 10 dias - 1ª campanha **52**

Tabela 13 - Teste T emparelhado para as coletas de 14 dias - 1ª campanha **53**

Tabela 14 - Resultados 2ª campanha de coleta 7 dias método GC/MS/SIM/PI **54**

Tabela 15 - Resultados 2ª campanha de coleta 10 dias método GC/MS SIM/PI **55**

Tabela 16 - Resultados 2ª campanha de coleta 14 dias método GC/MS SIM/PI **55**

Tabela 17 - Resultados 2ª campanha de coleta 21 dias método GC/MS SIM/PI **55**

Tabela 18 - Resultado geral 2ª campanha de coleta – método GC/MS SIM/PI 56
Tabela 19 - Teste Anova fator simples 61
Tabela 20 - Resultados 1ª campanha de coletas método GC/PID 62
Tabela 21 - Resultados 2ª campanha de coletas 7, 10,14, 21 dias – método GC/PID 62
Tabela 22 - Teste T emparelhado para as coletas de 7 dias 2ª campanha 29/04 a (06/05/2008) 63
Tabela 23 - Teste T emparelhado para as coletas de 10 dias 2ª campanha (29/04 a 09/05/2008) 64
Tabela 24 - Teste T emparelhado para as coletas de 14 dias 2ª campanha (29/04 a 09/05/2008) 65
Tabela 25 - Teste T emparelhado para as coletas de 21 dias 2ª campanha (29/04 a 20/05/2008) 66
Tabela 26 - Resultado geral de concentração por coletores passivos 1ª e 2ª campanha 67
Tabela 27 -Resultados das campanhas de coleta passiva de BTEX na atmosfera de São Paulo por Albuquerque e por este trabalho no mesmo ponto de coletas 71
Tabela 28 - Resultados das campanhas de coleta automática pelo aparelho BTEX Syntech Spectra GC 995 na atmosfera de São Paulo e por este trabalho no mesmo ponto de coletas 73
Tabela 29 - Resultados de Análise do material BTEX certificado Radielo através do método GC/MS/SIM/PI 74
Tabela 30 - Parâmetros meteorológicos médios, ano 2008 – Estação Pinheiros 1ª campanha de coleta 75
Tabela 31 - Parâmetros meteorológicos médios, ano 2008 – Estação Pinheiros 2ª campanha de coleta 75
Tabela 32 - Parâmetros de qualidade do ar, ano 2008, 1ª campanha de coleta 76
Tabela 33 - Parâmetros de qualidade do ar, ano 2008, 2ª campanha de coleta 77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular dos BTEX 7

Figura 2 - Esquema de um coletor passivo axial 22

Figura 3 - Esquema de um coletor passivo radial 22

Figura 4 - Foto de satélite do entorno da Av. Prof. Frederico Hermann Jr 24

Figura 5 - Mapa – com a localização da Avenida Francisco Hermann Junior 27

Figura 6 - Foto da estação Pinheiros, na qual estão colocados os coletores Radiello, à direita, na mesma altura da captação dos coletores automáticos, e do Syntech Spectras GC955 série 600 BTEX analyser, à esquerda 28

Figura 7 - Coletores Radiello, mostrando a entrada de ar no abrigo 28

Figura 8 - Esquema do coletor radial passivo em detalhe 32

Figura 9 - Foto e esquema do coletor radial passivo 32

Figura 10 - Curva Analítica para o Benzeno 42

Figura 11 - Curva Analítica para Tolueno 43

Figura 12 - Curva Analítica para Etilbenzeno 44

Figura 13 - Curva Analítica para mp-Xileno 45

Figura 14 - Curva Analítica para o-Xileno 46

Figura 15 - Boxplot BTEX 7 dias 2ª campanha 57

Figura 16 - Boxplot BTEX 10 dias 2ª campanha 58

Figura 17 - Boxplot BTEX 14 dias 2ª campanha 59

Figura 18 - Boxplot BTEX 21 dias 2ª campanha 60

Figura 19 - Gráfico da regressão linear para os valores de médias de BTEX total, concentração em ($\mu g/m^3$) para coleta de 7 dias (2ª campanha), obtidos com os métodos GC/MS/SIM/PI e GC/PID 68

Figura 20 - Gráfico da regressão linear para os valores de médias de BTEX total, concentração em ($\mu g/m^3$) para coleta de 10 dias 69

(2ª campanha), obtidos com os
métodos GC/MS/SIM/PI e GC/PID

Figura 21 - Gráfico da regressão linear para os valores de médias de BTEX total, concentração em (μg/m^3) para coleta de 14 dias (2ª campanha), obtidos com os métodos GC/MS/SIM/PI e GC/PID **69**

Figura 22 - Gráfico da regressão linear para os valores de médias de concentração de BTEX total em (μg/m3) para coleta de 21 dias (2ª campanha) obtidos com os métodos GC/MS/SIM/PI e GC/PID **70**

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CAA	*Clean Air Act*
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CO	Monóxido de carbono
CS_2	Dissulfeto de Carbono
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
EPA	*Environmental Protection Agency*
FID	Detector de ionização de chama
GC/MS	Cromatógrafo à Gás com Detetor de Espectrometria de Massa
IARC	*International Agency for Research on Cancer*
NAAQS	*National Ambient Air Quality Standards*
NOx	Óxidos de nitrogênio
OPAS	Organização Panamericana de Saúde
OMS	Organização Mundial de Saúde
PID	Detetor de fotoionização
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
REDPANAIRE	Rede Panamericana de Amostragem de Contaminantes Atmosféricos
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
UATMP	*Urban Air Toxics Monitoring Program*

ANEXOS

Anexo 1 (Exemplo) Cromatograma obtido de análise de BTEX, pelos modos SCAN e SIM (amostra, 11 - 14 dias, abril 2008) e resultado da quantificação. Método GC/MS/SIM

Anexo 2 (Exemplo) Cromatograma obtido de análise de BTEX, pelos modos SCAN e SIM (amostra 19 - 21 dias, maio 2008 e resultado da quantificação. Método GC/MS/SIM/PI

Anexo 3 Recuperação em % das médias das concentrações adicionadas em, µg/mL, em cada cartucho de carvão ativo. Método GC/MS/SIM/PI

1 INTRODUÇÃO

Segundo definição estabelecida pela Organização Mundial de Saúde (Ministério da Saúde (1999) citado por Rocha e Cesar, 2008), "Saúde Ambiental é o campo de atuação da Saúde Pública que se ocupa das formas de vida, das substâncias e das condições em torno do ser humano, que podem exercer alguma influência sobre sua saúde e o seu bem-estar". Outra definição apresentada, mais recentemente, na Carta de Sofia, descreve: "Saúde Ambiental são todos aqueles aspectos da saúde humana, incluindo a qualidade de vida, que estão determinados por fatores físicos, químicos, biológicos, sociais e psicológicos no meio ambiente"; também se refere à prática de valorar, corrigir, controlar e evitar os fatores do meio ambiente que potencialmente possam prejudicar a saúde de gerações atuais e futuras (OMS 1993, apud ROCHA e CESAR, 2008).

Para estabelecer associações entre as variáveis ambientais e saúde humana, há que se fazer pesquisas de campo detalhadas sobre poluições diversas, entre as quais a poluição do ar que envolve substâncias tóxicas.

Compostos orgânicos voláteis (COV) são uma importante classe de poluentes do ar, encontrados normalmente na atmosfera, principalmente em centros urbanos e industriais.

Durante os últimos anos, tem havido maior preocupação da população em relação a exposição aos poluentes do ar e em relação à liberação destes materiais. Vários compostos orgânicos voláteis (COV) foram identificados como fatores de risco importantes para o desenvolvimento de câncer.

Em áreas urbanas e industriais, muitos hidrocarbonetos, incluindo os voláteis, são emitidos por fontes antropogênicas, tais como: transporte, indústrias químicas e refinarias de petróleo. Benzeno e outros hidrocarbonetos aromáticos são encontrados no ar da maioria das áreas urbanas.

Estas substâncias constituem importante grupo de poluentes do ar para ser estudado na medida em que contribuem para alguns dos mais graves efeitos adversos sobre a saúde humana. Entre estes, o benzeno é especialmente preocupante, uma vez que é conhecido por ser cancerígeno e genotóxico (OMS, 2000; *apud* HELLÉN e col., 2002). Ao mesmo tempo, na presença de óxidos de nitro-

gênio (NOx), os COV reagem com radicais hidroxila (OH) para formar ozônio (ATKINSON, 2000), assim modificando a capacidade oxidante da atmosfera, pela formação de oxidantes fotoquímicos.

O Ato do Ar Limpo dos Estados Unidos, *Clean Air Act* (CAA) de 1990, listou 188 substâncias como poluentes perigosos. O programa de monitoramento urbano de substâncias tóxicas do ar (UATMP), que é patrocinado pela Agência de Proteção Ambiental Americana (U.S. EPA), foi projetado para caracterizar esses poluentes. Desde 1987, muitas agências ambientais e de saúde norte-americanas têm participado voluntariamente do UATMP para determinar as causas e para verificar os efeitos da poluição do ar dentro de suas jurisdições (MOHAMED 2002).

O Brasil não dispõe de um inventário específico de poluentes atmosféricos tóxicos, nem de programa de controle para estes tipos de poluentes, ainda que tenham sido estabelecidos, por meio da Resolução CONAMA n° 03 de 1990, padrões nacionais de qualidade do ar para ozônio, monóxido de carbono, dióxido de nitrogênio, dióxido de enxofre, material particulado, fumaça e partículas inaláveis sem, contudo, estabelecer limites para taxas de emissão de COV.

A Agência Ambiental da Comunidade Européia, a Agência Ambiental de Proteção Americana e Agência Ambiental Canadense, entre outras, consideram esses poluentes como prioritários para investigação ambiental.

1.1 QUALIDADE DO AR EM ÁREAS URBANAS

WEHRMAN (1996) resume as causas da poluição atmosférica nas cidades latino-americanas em três grupos:

1. a concentração do tráfego de veículos num espaço cada vez mais limitado, devido à intensa atividade econômica da população urbana e à ausência de planejamento eficiente das cidades;
2. o alto consumo de combustíveis e a ausência de equipamentos para reduzir as emissões que caracterizam os países mais pobres;

3. a destinação de áreas de produção industrial ou de trechos próximos de vias de intensa circulação para residências ou para locais de trabalho, expondo grande parcela da população, diariamente, à emissão de poluentes liberados por veículos automotores ou por indústrias.

Segundo Russo (2005), na América Latina o interesse quanto à contaminação do ar teve início na década de 1950, quando as universidades e os ministérios de saúde efetuaram as primeiras medições da contaminação do ar. Em 1967, a Rede Panamericana de Amostragem de Contaminantes Atmosféricos (REDPANAIRE) teve suas atividades iniciadas. Essa rede contava inicialmente com oito estações e, no final do ano de 1973, passou a possuir o total de 88 estações, distribuídas em 26 cidades de 14 países.

Progressivamente, o tema foi tomando importância. Em 1980, a REDPANAIRE foi incorporada ao Programa Global de Monitoramento da Qualidade do Ar, estabelecido em 1976 pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), como parte do Sistema Mundial de Monitoramento do Meio Ambiente.

Em 1990, o Centro Panamericano de Ecologia Humana e Saúde, da Organização Panamericana de Saúde (OPAS), realizou uma pesquisa sobre o estado dos programas de qualidade do ar na América Latina. Os resultados indicaram que somente seis países estabeleceram níveis de qualidade do ar, dez haviam desenvolvido redes de monitoramento, nove preparam inventários de emissões, quatro estabeleceram estratégias de controle e quatro efetuaram estudos epidemiológicos. Em 1999, o Centro Panamericano de Engenharia Sanitária e Ciências do Ambiente (CEPIS/OPAS) realizou estudo sobre a situação da gestão da qualidade do ar urbano. Em 2000 estabeleceu-se o Plano Regional sobre Qualidade do ar Urbano e saúde (2000-2009), com parceria com o Ministério da Saúde do Brasil.

Em 2000, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estimou que mais de 100 milhões de pessoas na América Latina estavam expostas a níveis de contaminantes atmosféricos que excediam os valores recomendados, devido à queima de biomassa e de outras fontes (OPAS, 2000).

1.1.1 Qualidade do Ar em São Paulo

O clima na sua Região Metropolitana pode ser resumido como seco no inverno e úmido no verão. De setembro a abril, a área é dominada por ventos úmidos vindos do Sul e por ocorrência de sistemas frontais, resultando em precipitações e nuvens de baixa altitude. Durante o inverno, formações de alta pressão no Oceano Atlântico, ao leste, dirigem-se para o norte, produzindo ventos fracos provenientes da costa, fortes inversões térmicas de subsidência e céu claro.

Na cidade, as duas principais fontes de emissão de poluentes são as indústrias, atualmente localizadas na região metropolitana, e a frota de veículos automotores que circulam pela cidade. Essa frota é responsável por grande parte da carga de poluentes emitida na atmosfera, podendo ser estimada em mais de 6 milhões de veículos automotores. Ao longo dos anos, São Paulo foi se transformando em uma cidade predominantemente de serviços. Em face desse processo, a emissão de poluentes atmosféricos através de fontes móveis foi aumentando gradativamente, de forma bastante significativa. Pode-se dizer, aliás, que as fontes móveis são responsáveis por noventa por cento da emissão de poluentes na cidade.

1.1.1.1 A Poluição do Ar na cidade de São Paulo e na Região Metropolitana de São Paulo

São Paulo é a terceira maior cidade do mundo em termos de população, com aproximadamente 11 milhões de habitantes. Sua região metropolitana compreende 39 municípios e uma população superior a 19 milhões de habitantes, concentrados em 7 municípios onde a densidade populacional é bastante alta. Apesar de a região ter mudado seu perfil de industrial para comercial e serviços, indústrias ainda estão localizadas nesta área, sendo a maioria delas de porte pequeno (CETESB, 2003 e 2007; IBGE, 2007). A qualidade do ar na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é determinada por um complexo sistema de fontes móveis (veículos automotores) e fontes estacionárias (indústrias, em especial), pela topografia e pelas condições meteorológicas da região.

As emissões veiculares desempenham hoje papel de destaque no nível de poluição do ar na RMSP, uma vez que as emissões industriais, principalmente de dióxido de enxofre e material particulado, já se encontram em bom estágio de controle (CETESB, 2007).

A presença de poluentes tóxicos no ar, oriundos de emissões veiculares, tem sido alvo de estudos na Região Metropolitana de São Paulo, encontrando-se concentrações que merecem atenção (ABRANTES e col., 2004; ABRANTES e col., 2005; ASSUNÇÃO e col., 2005; ASSUNÇÃO e col., 2006).

Os compostos orgânicos voláteis BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) estão presentes na atmosfera de São Paulo e são decorrentes de emissões industriais e do escapamento e evaporação de combustíveis de veículos automotores.

1.2. COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são substâncias que estão presentes na atmosfera como gases, embora, na maioria dos casos, estejam na fase líquida sob condições normais de temperatura e pressão. Atualmente, os órgãos internacionais de proteção ambiental têm adotado definições em função de seus efeitos sobre a atmosfera e a biosfera. Duas das definições mais conhecidas são apresentadas a seguir:

Segundo o plano para controle de compostos orgânicos voláteis do Reino Unido (DERWENT, 1995), estas substâncias são definidas como "Uma grande família de compostos contendo carbono, presentes na atmosfera e que participam de reações fotoquímicas no ar."

Como definição geral, compostos orgânicos voláteis são considerados como qualquer composto orgânico presente na atmosfera, excluindo o carbono elementar, o monóxido de carbono e o dióxido de carbono. Esta definição é deliberadamente ampla, abrangendo compostos gasosos contendo carbono, compostos semivoláteis, os quais se encontram geralmente adsorvidos em material particulado suspenso.

Esses compostos orgânicos voláteis apresentam algumas características físicas e químicas:

- BTEX refere-se ao grupo de compostos que inclui: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, que são componentes naturais do petróleo e, por conseguinte, acabam na gasolina, como resultado do processo de refino. As refinarias ajustam as quantidades destes compostos para atender padrões de pressão de vapor e de octano.
- Benzeno é um líquido incolor com odor levemente doce, muito volátil, pouco solúvel em água e altamente inflamável. Embora as indústrias não o utilizem mais como matéria-prima para fabricação de plásticos, resinas, nylon e fibras sintéticas, ele é ainda utilizado para fabricação de algumas borrachas e detergentes. Fontes naturais de benzeno incluem vulcões e incêndios em florestas. O benzeno também se encontra no petróleo, gasolina e na fumaça de cigarro. Considerado carcinogênico (IARC 1987), exposições por longos períodos ao benzeno podem levar à leucemia, como também podem provocar desmaios, dores de cabeça, tremores e inconsciência. A inalação de benzeno pode levar à morte (THE MERCK INDEX, 2006).
- Tolueno é um líquido incolor com odor irritante e inflamável. Produzido durante o processo de destilação do petróleo, encontra-se na gasolina. Utilizado para fabricação de tintas, solventes comerciais, ceras, resinas, adesivos e borrachas. Também utilizado na fabricação de alguns produtos, como ácido benzóico e fenol. Exposições prolongadas resultam em depressão do sistema nervoso central, podem causar cansaço, confusão mental, fraqueza, perda de memória, náuseas, perda de apetite e perda da audição. Exposições repetidas podem causar prejuízos permanentes para o cérebro e a fala, problemas de visão e audição, perda da coordenação motora, perda de memória e decréscimo na habilidade mental. Inalação de tolueno, mesmo por curto período, pode causar inconsciência e levar à morte (THE MERCK INDEX, 2006).
- Etilbenzeno é um líquido incolor com odor parecido ao da gasolina e é inflamável. Tem ocorrência natural no petróleo, encontra-se na gasolina e em produtos manufaturados como tintas, tintas para impressão e

inseticidas. Utilizado para fabricação de acetato de celulose, estireno e borracha sintética. Exposições podem causar irritação nos olhos e garganta, e desmaio. Prejudica dirctamente os rins e o fígado (THE MERCK INDEX, 2006).

- Xileno é um líquido incolor e inflamável. Possui três isômeros, sendo o meta-xileno o isômero predominantemente encontrado no xileno comercial. Ocorre naturalmente no petróleo, encontra-se na gasolina e é formado em incêndios florestais. Utilizado na fabricarão de tintas, vernizes e borracha. Utilizado também como solvente e coma matéria prima para produção de ácido benzóico, anidrido ftálico. Exposições aos seus vapores causam dores de cabeça, perda de coordenação muscular e desmaios, causa também irritação nos olhos, nariz e garganta, dificuldade de respiração, problemas pulmonares, perturbações na memória e dores de estômago. Causam inconsciência e até morte por exposições em níveis muito altos (THE MERCK INDEX, 2006).

No Quadro 1 encontram-se as propriedades químicas e físicas dos compostos orgânicos descritos neste item e na Figura 1- encontra-se a estrutura molecular do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

Quadro 1 - Propriedades químicas e físicas dos compostos orgânicos

Composto	Fórmula	Massa Molecular (g/mol)	Ponto de Ebulição (°C)	Pressão de Vapor (mmHg)
Benzeno	C_6H_6	78,11	80,1	95,25 a 25°C
Tolueno	C_7H_8	92,14	110,6	28,42 a 25°C
Etilbenzeno	C_8H_{10}	106,15	136,2	9,60 a 25°C
p-xileno	C_8H_{10}	106,15	137-138	8,93 a 25°C
m-xileno	C_8H_{10}	106,15	139,3	8,48 a 25°C
o-xileno	C_8H_{10}	106,15	144,4	6,60 a 25°C

Fonte- THE MERCK INDEX, 2006, adaptado

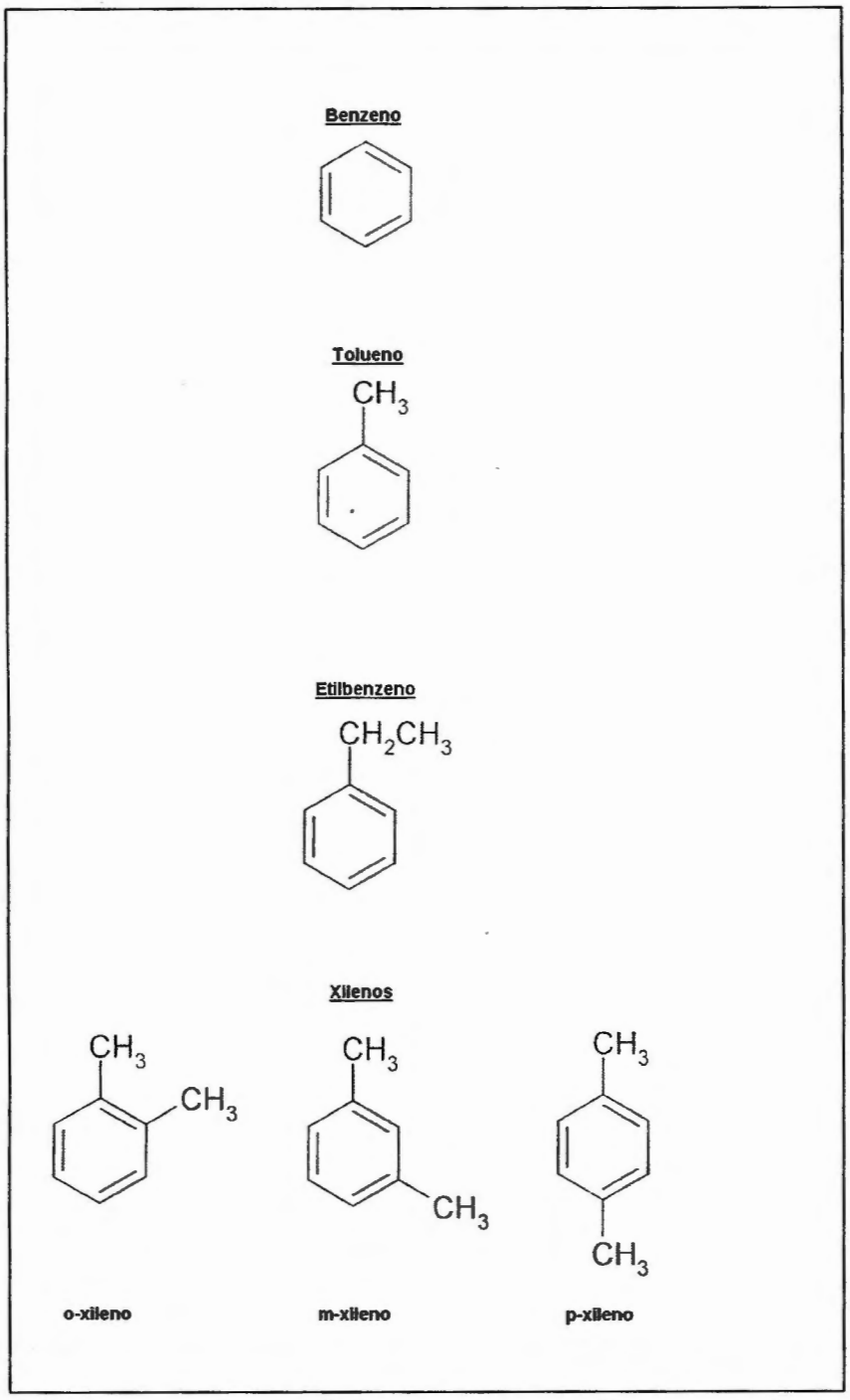


FIGURA 1- Estrutura molecular do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

1.3. ESTUDOS COM MEDIÇÕES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Trabalhos referentes à determinação de exposições a COV em diferentes regiões e com propósitos distintos utilizam diferenciadas técnicas de coleta. Os trabalhos reportam-se a métodos analíticos que empregam cromatografia gasosa de alta resolução, utilizando diferentes detectores, embora os mais comumente empregados sejam o detector por ionização de chama (DIC ou FID) e o detector por espectrometria de massas (EM ou MS). Sendo, este último, o método analítico para determinação de COV recomendado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (BALLACH, 1999).

Grob e Grob (1971), em 1971, já utilizavam esta técnica analítica (GC/MS) para estudar os compostos orgânicos na faixa de C_6-C_{20} presentes na atmosfera de Zurique (Suíça), empregando filtros de carvão ativo para coleta dos compostos orgânicos voláteis e utilizando dissulfeto de carbono, CS_2, para extração dos mesmos.

Ioffe e col. (1977), em trabalho realizado poucos anos mais tarde, utilizaram a mesma técnica de análise (GC/MS), mas com um avanço no método de coleta. Empregaram adsorventes sólidos com alta estabilidade, como polisorbimida e carbocromo, para coletar as amostras de compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera de Leningrado (Rússia) e utilizaram a dessorção térmica para extração dos compostos.

Atualmente, a determinação da exposição a COV vem sendo realizada em diversas cidades do mundo e dados sobre os compostos orgânicos voláteis e seus valores de concentrações ambientais já são disponíveis, inclusive, para cidades brasileiras (São Paulo, Rio de Janeiro e Porto Alegre).

Na Tabela-1, encontram-se valores de concentrações de BTEX obtidos em amostragens realizadas em Roma, Hanover, Seoul e Hong Kong, onde $\mu g/m^3$ é concentração em micrograma do poluente por metro cúbico de ar.

Tabela 1- Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em atmosfera de ambiente urbano

Local	Benzeno (µg/m³)	Tolueno (µg/m³)	Etilbenzeno (µg/m³)	m-p-Xileno (µg/m³)	o-Xileno (µg/m³)	Referência
Roma, Itália	35,5	99,7	17,6	54,6	25,1	Brocco e col.(1997)
Hanover, Alemanha	4,27	24	2,99	7,64	2,82	Ilgen e col.(2001)
Seoul, Coréia	5,1	48,2	7,8	16	6,5	Na e col.(2003)
Hong-Kong, China	4,85	28,8	3,11	3,98	2,85	Ho e col.(2002)

No Brasil, ainda existem poucos estudos com medições de BTEX na atmosfera, a maioria deles está restrita aos estados do Rio de Janeiro e São Paulo e à cidade de Porto Alegre. Estudo realizado em São Paulo pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), em conjunto com a Agência de Proteção Ambiental Americana (U.S. EPA), mediu vários compostos orgânicos tóxicos no ar na cidade de São Paulo (COLÓN e col. 2001). Avaliações dos níveis de BTEX na atmosfera da cidade de São Paulo foram realizadas também por Gee e Sollars (1998). Os resultados estão na Tabela 2.

Outros estudos com medições de BTEX em amostras de material coletado na atmosfera da cidade de São Paulo foram efetuadas por Pretto e col. (2005), que realizaram um estudo dos principais compostos orgânicos voláteis associados a emissões veiculares na cidade de São Paulo. Coletas foram feitas em dois túneis, sendo um com características de emissão de veículos leves e outro com características de emissões de veículos leves e pesados.

Os compostos orgânicos mais abundantes observados foram: tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, 2 ou 3 metilpentano, n-butano, isobutano, n-pentano, etilbenzeno e benzeno. Dos compostos analisados, os principais precursores do O_3 troposférico para a cidade de São Paulo foram: m,p-xileno, 1,2,4 trimetilbenzeno, tolueno, 1,3.5 trimetilbenzeno, o-xileno, etil benzeno, buteno e 2ou3 metil pentano, conforme escala de reatividade de COV de Carter (1994) (PRETTO e col., 2005).

Estudos na cidade do Rio de Janeiro envolveram medições de BTEX no bairro da Tijuca (MARTINS, 2007); na Avenida Presidente Vargas (CORRÊA, 2003); na Avenida Brasil (FERNANDES, 2002); Câmpus da Fiocruz (RODRIGUES, 2007) e na cidade de Volta Redonda (GIODA, 2000), conforme mostrado na Tabela 2.

Em estudos realizados na cidade de Porto Alegre, Rio Grande do Sul, foram detetadas concentrações de BTEX por Gee e Sollars (1998) e Grosjean e col. (1999), também mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em cidades brasileiras

Local	Benzeno (µg/m³)	Tolueno (µg/m³)	Etilbenzeno (µg/m³)	m-p-Xileno (µg/m³)	o-Xileno (µg/m³)	Referência
Porto Alegre	16,6	27,2	7,6	18,3	7,4	Gee e Sollars (1998)
Porto Alegre	11,8	20,8	5,51	14,1	5,77	Grosjean e col.(1999)
Porto Alegre	24,9	43,1	13,7	28	11	Grosjean e col.(1999)
São Paulo	16,7	28,1	6	18,5	6,2	Gee e Sollars (1998)
São Paulo	2,55	23,8	8,66	25,1	8,6	Colón e col.(2001)
São Paulo	4,8	45,1	15,6	30,7	7,8	Colón e col.(2001)
Avenida Brasil/RJ	6	26,3	ND	ND	11	Fernandes e col.(2002)
Avenida Pres. Vargas/RJ	9,4	17	12,7	27,2	19,2	Corrêa (2003)
Câmpus da Fiocruz/RJ	1,92	9,02	6,37	21,65	5,99	Rodrigues e col.(2007)
Tijuca/RJ	1,1	4,8	3,6	10,4	3	Martins e col.(2007)
Volta Redonda/RJ	20,3	3,3	ND	0,96	0,18	Gioda (2000)

Fonte: MARTINS, E 2007

BIBLIOTECA / CIR
FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Os dados obtidos na atmosfera de Porto Alegre, por Grosjean (1998), refletem a influência das emissões veiculares na qualidade do ar. A cidade de Porto Alegre possuía cerca de 600.000 veículos na área metropolitana, à época do estudo, sendo 74% veículos a gasolina (mistura de 85% de gasolina e 15% de metil- terebutil-eter (MTBE), 17% veículos a álcool e 9% a diesel (caminhões e ônibus).

O trabalho realizado por Gee e Sollars (1998) nos anos de 1995 e 1996 mediu níveis de exposição a COV em algumas cidades da América Latina, incluindo São Paulo, e da Ásia. Compreendeu períodos de coleta de uma semana em cada cidade, utilizando sacos e tubos adsorventes (CarpopackB e Carbosieve III), no qual 18 COV foram identificados e seus valores de concentrações determinados, conforme Tabela 2.

No estudo da atmosfera de São Paulo realizado pela U.S. EPA em conjunto com a CETESB, a escolha do local se deu por ser São Paulo um grande centro urbano que tem os veículos como principal fonte de exposição à poluição atmosférica (COLLON 2001). Dessa forma, o objetivo do trabalho foi estudar o ar ambiente de São Paulo, para identificar e quantificar as substâncias orgânicas presentes e associá-las às emissões evaporativas e do escapamento de veículos, para depois compreender o potencial de causas e danos à saúde humana.

As amostras foram coletadas em seis pontos, empregando as técnicas de ar total e adsorção em sólidos, utilizando respectivamente, a *Summa canister* e a resina *Air Toxics*.

Os resultados desse trabalho mostram que os níveis de etanol, metanol, 1 e 2 propanol e aldeídos de C_4 a C_9 apresentavam-se acima dos encontrados em grandes centros urbanos dos EUA, devido à diferença na proporção da utilização de álcool como combustível, que era de 40% no Brasil e 3% nos EUA, à época do estudo. Entretanto, quando comparados os níveis de compostos aromáticos e alcanos de C_4 a C_{11} observa-se que os valores de concentrações são similares ou ligeiramente maiores que os obtidos nas grandes cidades dos EUA, como Los Angeles.

Tabela 3 - Concentrações médias de BTEX em (µg/m^3) no ar da cidade de São Paulo, em novembro de 1998, obtidas com tubos coletores, e no ar da cidade de Los Angeles (EUA)

Composto Orgânico Volátil	Média de estações em São Paulo	Estação Cerqueira César	Los Angeles (EUA)
	µg/m3	µg/m3	µg/m3
Benzeno	5,7	7,9	3,8
Tolueno	56,9	44,9	19,2
Xileno	15,2	10	3
m,p-xileno	33,9	23	11,3
o-xileno	10,4	8,7	3,9

Fonte: Colón e col. (2001) adaptado

Segundo Folke e Jespersen (2005), na Dinamarca, como na maioria dos outros países, o número de automóveis está em crescimento acelerado, assim como as preocupações referentes ao impacto na saúde causado pela exposição às emissões provenientes do tráfego.

Embora significativos, são poucos os estudos no Brasil. As pesquisas, relativas aos efeitos causados pelo tráfego foram efetuadas em grandes metrópoles, como São Paulo, Rio de Janeiro, Porto Alegre, Salvador e na região da Amazônia. Poucos estudos são sobre áreas industriais, como o estudo na cidade de Volta Redonda.

Segundo Gioda (2004), os níveis de benzeno, em Volta Redonda, na primeira avaliação (de dezembro de 1995 a maio de 1996), estavam entre os mais elevados nas cidades. Na segunda campanha estes índices diminuíram e ficaram dentro dos níveis comumente encontrados em cidades da América Latina e do Brasil. Os outros compostos ocorreram em níveis baixos, similares a outras cidades brasileiras (Tabela 4).

Os níveis de exposição às espécies orgânicas estudadas em diversas cidades do mundo apresentam-se variáveis. Essas variações são devidas a diversos fatores, tais como fontes com características diferenciadas, topografia local e condições meteorológicas distintas, influenciando a dispersão dos poluentes na atmosfera.

Apesar dos notáveis avanços obtidos nas últimas décadas em direção ao ambiente com ar mais limpo, especialmente nos países desenvolvidos, os atuais níveis de poluição experimentados pela maior parcela da população humana continuam a se mostrar danosos à saúde (GOUVEIA 2006).

Tabela 4: Concentrações médias em (µg/m^3) de BTEX no Brasil e outras regiões do mundo

Local	Benzeno (µg/m^3)	Tolueno (µg/m^3)	Xilenos (µg/m^3)	Fonte
América do Sul				
Brasil (Rio de Janeiro)	nd -11	-	-	Tráfego
Brasil (São Paulo)	5-30	11-75	2-38	Tráfego
Brasil (Porto Alegre)	25	43	11-28	Tráfego
Brasil (Volta Redonda) (1995-96)	70 ± 17	23 ± 5	2, 5 ± 0, 6	Indústria
Brasil (Volta Redonda) (1999)	23 ± 4	4 ± 0, 5	0,6 ± 0,6	Indústria
Chile	7- 40	9-55	3-59	Tráfego
Venezuela	3- 44	15-56	3-27	Tráfego
América do Norte				
EUA	1-16	-	-	Indústria
EUA	6	-	-	Tráfego
EUA	1, 5	-	-	Área rural
Europa				
Alemanha	10- 30	-	-	Coqueria
Alemanha	1-15	-	-	Indústria
Alemanha	1- 3	-	-	Tráfego
Dinamarca	3-5	-	-	Tráfego
Ásia				
Índia	576-918	183-258	6-124	Indústria
Índia	11-28.555	30-4036	24-796	Indústria
Tailândia	3, 4- 35	29-559	3-249	Tráfego
Filipinas	nd -47	9-807	nd-170	Tráfego

nd = não detectado; - = não determinadoFonte:

Fonte: Gioda, 2004, adaptado

1.4. COLETA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

O monitoramento de compostos orgânicos voláteis no ar fornece informações importantes para o controle da qualidade do ambiente.

A toxicidade dos diferentes compostos orgânicos voláteis varia de muitas ordens de magnitude, de modo que para se fazer um estudo preciso do potencial de efeitos adversos à saúde humana, torna-se necessário conhecer os dados de concentração para os compostos individualmente (WOOLFENDEN, 1997).

Devido à complexidade da mistura de compostos orgânicos voláteis presente no ar e aos baixos valores de concentrações em que muitas vezes se encontram, a determinação destes compostos requer estratégias de amostragem adequadas e específicas, além de instrumentos de análise de alta resolução.

A utilidade de qualquer medida da qualidade do ar depende da exatidão na determinação dos poluentes coletados e do grau com que o coletor de amostras é representativo desta concentração no espaço e no tempo,.de forma que, a coleta torna-se uma etapa determinante do trabalho, sendo muito importante definir o que coletar, o local e a técnica utilizada para a coleta, para que se obtenham resultados representativos da atmosfera em estudo.

Os BTEX representam um bom indicador de poluição veicular (SINGH 1985 apud KELESSIS 2006), pois se originam das mesmas fontes antropogênicas, são expostos aos mesmos efeitos de diluição e remoção, através das reações com radicais hidroxila, e ao mesmo tempo, cobrem campo amplo de reatividades, do pouco reativo benzeno ao m-xileno quase tão reativo como os alcinos (RAPPENGLUCK 1998 apud KELESSIS 2006).

Para coleta e análise dos compostos voláteis BTEX podem ser utilizados vários métodos de coleta usando sacos de *tedlar* ou *teflon*, *canisters* ou cartuchos adsorventes. Este último permite coleta de modo passivo ou dinâmico. De modo geral, o monitoramento de compostos gasosos no ar envolve a aplicação de técnicas de coleta ativa na qual há necessidade de suprimento contínuo de energia elétrica e de pessoal capacitado para a operação dos equipamentos.

As técnicas de coleta do ar total (*canister* de aço inox ou sacos) envolvem a coleta direta e o isolamento dos gases em recipiente impermeável, geralmente requerendo equipamentos simples. Esta técnica é limitada àqueles constituintes gasosos para os quais estão disponíveis técnicas analíticas sensíveis, ou aqueles que estão presentes em altos valores de concentrações na atmosfera na região de análise, sendo aplicável para hidrocarbonetos leves, mas não sendo aplicada a compostos menos voláteis devido a sua possível perda por adsorção nas paredes do recipiente coletor (WOOLFENDEN, 1997).

Instrumentos de leitura direta usados para coletar dados de poluição atmosférica são adequados quando se sabe exatamente o local das emissões e se deseja fazer o monitoramento contínuo da qualidade do ar. Um bom exemplo é o cromatógrafo portátil equipado com detector sensível, como PID (detector de fotoionização), que é empregado para análise instantânea e sistemática de compostos orgânicos voláteis selecionados, como os BTEX. Este equipamento gera valores pontuais e médios de níveis de BTEX para cada período de operação e cada componente.

Entretanto, estudos mais detalhados de exposição à poluição do ar requerem dados de concentração média por longo período para cada composto. Tal informação especifica é preferida devido ao perfil dos poluentes do ar em cada atmosfera variar consideravelmente de acordo com a variação na direção dos ventos, na umidade, nas temperaturas, na radiação incidente, na sazonalidade e no ciclo de atividades urbanas e industriais da região.

As técnicas de coleta em sólido adsorvente envolvem a passagem do ar em sólidos para que haja o contato e a adsorção dos constituintes de interesse. Nesta técnica, a coleta é feita por bombeamento de ar (coleta ativa), através de um tubo preenchido com adsorvente(s), seguido por dessorção térmica, método mais usado para coleta de compostos orgânicos voláteis presentes a baixas concentrações no ar.

Adsorventes apropriados devem ser utilizados para coleta dos diferentes compostos, para assegurar não somente a coleta, mas também sua subseqüente dessorção completa para análise. Existe grande número de sólidos sendo utilizados para este fim e os resultados são reportados na literatura (JONES 1998; CICCIOLI 1992).

No Quadro 2, encontra-se uma orientação para seleção de sólido adsorvente.

Quadro 2 - Guia para seleção de sólidos adsorventes

Adsorvente	Faixa de volatilidade do análito	T máxima (°C)	Área superficial específica (m^2/g)	Exemplos de análitos
Tenax TA	PE 100 a 400 °C n-C_7 a n-C_{26}	350	35	Aromáticos, exceto benzeno. Compostos apolares (PE>100°) e polares menos voláteis (PE>150°C)
Tenax GR	PE 100 a 450 °C n-C_7 a n-C_{30}	350	35	Alquilbenzenos, PAH e PCB
Chromosorb 102	PE 50 a 200°C	250	350	Compostos oxigenados e halogenados menos voláteis que cloreto de metileno
Chromosorb 106	PE 50 a 200 °C	250	750	Hidrocarbonetos na faixa de C_5-C_{12}, também é adequada para compostos oxigenados
CarbotrapC Carbotrap Carbosieve III	n-C3 a n-C_{12}	400	-	Hidrocarbonetos e compostos halogenados
Spherocarb	30 a 150 °C nC_3 a nC_8	>400	1.200	Compostos muito polares, óxido de etileno, compostos contendo enxofre, também para compostos polares como metanol e acetona
Carbotrap CarbopackB Anasorb GCB1	n-C_4 a n-C_{14}	>400	100	Ampla faixa de COV: cetonas, alcoóis, aldeídos (PE>75 °C) e todos os apolares dentro da faixa de volatilidade especificada
Porapak Q	50 a 200 °C n-C_5 a n-C_{12}	250	550	Ampla faixa de COV incluindo oxigenados
Porapack N	50 a 150 °C n-C_5 a n-C_8	180	300	Acetonitrila, propionitrila, piridina e alcoóis voláteis
Carvão ativado		220°C	800 a 1. 000	Ampla faixa de COV

Fonte: U.S. EPA (1999)

O adsorvente mais comumente usado para hidrocarbonetos é a resina *Tenax*, a qual possui a propriedade de não reter significantes quantidades de água, mas com baixa capacidade de adsorção de hidrocarbonetos leves (contendo menos de 6 C).

Outra maneira de coletar uma ampla faixa de compostos orgânicos com diferentes volatilidades é utilizar uma combinação de mais de um adsorvente no leito de coleta contido no tubo.Esta é conhecida como coletor empacotado com multiadsorventes, o chamado *multbed tube,* o qual é preenchido com diversos adsorventes em ordem crescente de capacidade de adsorção. Os coletores *Air Toxics* são um exemplo destes, os quais são preenchidos com as resinas Carbopack B e Carbosieve III ou Carboxen.

Cartuchos contendo carvão ativo também podem ser empregados. O carvão ativo é produzido a partir de madeira e vegetal, sendo uma forma quase grafítica de carbono, de partículas de tamanho pequeno, 20-40 *mesh*. Apresentam alta capacidade de retenção de água e adsorção irreversível. São amplamente usados em coletores passivos, principalmente, para ambiente de trabalho.

A capacidade de adsorção dos sólidos está relacionada à afinidade destes sólidos com os compostos de interesse. Essa capacidade de adsorção geralmente é relativa à sua área superficial e, como regra geral, adsorventes com área superficial menor que 50 m^2/g são ditos de baixa capacidade, enquanto os com área variando entre 100 e 500 m^2/g são de capacidade intermediária. São considerados com alta capacidade aqueles com área superficial próxima a 1.000 m^2/g.

A grande variedade de adsorventes existentes permite a escolha do mais adequado ao composto de interesse e aos sistemas de dessorção disponíveis no mercado e a utilização em redes de monitoramento para estabelecer as tendências desses compostos.

A coleta dos poluentes voláteis em sólidos adsorventes pode ser realizada de forma ativa ou passiva. Há basicamente quatro opções para medição dos COV atmosféricos usando sólidos adsorventes: a) coleta ativa com dessorção térmica; b) coleta ativa com dessorção química; c) coleta passiva com dessorção térmica e d) coleta passiva com dessorção química (BROWN 2002).

1.4.1 Coleta ativa

A coleta ativa é realizada pelo bombeamento de ar através de tubo coletor. Um sistema de bombeamento com vazão constante é essencial para o monitoramento do ar e este deve ser capaz de operar dentro de uma faixa de vazão de 10 a 200 mL/min, estabelecida levando-se em conta as dimensões do tubo. Vazões de ar acima de 200 mL/min só são recomendadas para coleta instantânea (máximo de 10 min.) e vazões acima de 10 mL/min são geralmente utilizadas para minimizar erros devido à difusão dos compostos orgânicos voláteis no tubo (SOUSA 2002).

Para eliminar ou minimizar os interferentes ou mesmo evitar resíduos remanescentes no tubo coletor, condições severas de condicionamento e cuidados na armazenagem devem ser realizados. O condicionamento do tubo deve ser feito em temperatura, vazão de gás de arraste e tempo maiores que os requeridos para análise.

As típicas faixas de interferentes para a resina *tenax* ocorrem em concentrações de 0,1 ng, enquanto que para *cromossorb* estes níveis atingem cerca de 10 ng.

Algumas variedades de carvão têm metais, os quais podem catalisar a degradação de alguns compostos orgânicos durante a etapa de dessorção térmica a elevadas temperaturas, produzindo interferentes e resultando na baixa detecção do analito.

Para eliminar a interferência da água durante a coleta recomenda-se o uso de adsorventes hidrofóbicos. Quando isto não for possível, usualmente trabalha-se com divisão (*split*), quando grandes quantidades de amostra são coletadas, ou faz-se uma purga, passando ar puro, seco e inerte pelo final do tubo coletor antes da análise.

Existem diversos sistemas de bombeamento empregados para coleta de ar, entre eles estão bombas portáteis, coletores seqüenciais e bombas de monitoramento pessoal, as quais são muito utilizadas para estudos em ambiente de trabalho.

Coletores seqüenciais automático podem ser utilizados para coleta de um tubo a cada intervalo de tempo programado. Um exemplo deste sistema é o amostrador de tubo seqüencial da Perkin Elmer, STS 25 (*sequencial tube sampler*), o qual consiste em uma caixa portátil à prova d'água. Projetado para coleta seqüencial de ar em uma série de até 24 coletores, um de cada vez, por período de tempo previamente progra-

mado e vazão ajustável. Aplicam-se ao monitoramento do ar quando o objetivo a avaliar é a variação temporal dos poluentes na atmosfera (SOUSA 2002).

1.4.2 Coleta passiva

Coletores passivos são dispositivos que não necessitam de bomba de sucção para forçar o ar no adsorvente. São capazes de fixar compostos gasosos ou vapores da atmosfera a uma taxa controlada por processos físicos, tais como difusão e permeação, não envolvendo o movimento ativo do ar através do coletor, ou seja, não dependendo de calibração de fluxos de ar (CRUZ e CAMPOS 2002).

Partindo do pressuposto de que os analitos são imediatamente adsorvidos sobre a superfície adsorvente, um gradiente concentração é criado, movendo os analitos para o adsorvente. Este processo pode ser quantitativamente descrito usando a primeira lei de difusão de Fick (DETTMER e ENGEWALD, 2003 e COCHEO, 1996 e 1997).

Estes dispositivos são bastante utilizados no monitoramento da exposição pessoal em ambientes de trabalho, datando de 1927 o surgimento da primeira patente de um coletor passivo para monóxido de carbono (CO). O uso deste tipo de dispositivo foi difundido a partir de 1973, quando Palmes e Gunnison estabeleceram suas bases teóricas e desenvolveram um coletor passivo em forma de tubo, para dióxido de enxofre (SO_2). Desde então, grande variedade de coletores tem sido descrita e comercializada, restringindo-se, porém, a medidas de exposição profissional. Só basicamente na década de 1990 começou-se a estudar a sua aplicabilidade para o monitoramento ambiental externo, o qual engloba valores de concentrações geralmente muito menores do que as de ambientes de trabalho (CRUZ e CAMPOS 2002 e BALLACH, 1999).

O uso de coletor passivo apresenta vantagens, como pequeno tamanho e baixo peso, facilitando seu manuseio e transporte, simplicidade de coleta, menor custo por unidade, fornecer estimativa direta do poluente em concentração média correspondente à aquisição pelo período estudado, variando entre algumas horas e alguns dias e poder cobrir simultaneamente uma ampla área de coleta (BROWN 1993; BE-

GEROW e col. 1995; KOZDRON-ZABIEGALA e col. 1995; BALDAN e col. 1999; ZABIEGALA e col. 2002).

Por outro lado, estes coletores apresentam algumas desvantagens, tais como: não fornecer valores de concentrações instantâneas e não permitir alteração na taxa de coleta, o que impossibilita concentrar ou diluir o gás ou vapor durante a coleta. A sua aplicação em monitoramento ambiental é mais complexa devido aos menores valores de concentrações dos poluentes.

Outros fatores devem ser levados em conta como prováveis responsáveis pela dificuldade da utilização de coleta passiva para ar ambiente, entre os quais, a velocidade do vento e a conseqüente turbulência do ar, que podem afetar a eficácia da coleta passiva, bem como os efeitos da temperatura e da umidade relativa do ar.

Entretanto, a principal questão a ser levantada é saber se o "modelo de difusão em zona estagnada" da coleta passiva pode ser aplicado sob condições ambientais (TOLNAI, 2000 citado por SOUSA, 2002). Segundo Cruz e Campos (2002), sob condições de estagnação do ar na face externa do coletor, o comprimento do percurso de difusão efetivo pode aumentar, diminuindo conseqüentemente a velocidade de amostragem e gerando erros negativos; no entanto, os efeitos da resistência da "camada limite" sobre a difusão do gás ou vapor até o meio de coleta podem ser reduzidos e até considerados negligenciáveis, através do desenho adequado do coletor. O coletor de simetria radial caracterizado por sua alta taxa de coleta é um exemplo destes novos modelos.

Deve-se estabelecer um limite mínimo de velocidade do ar durante a validação do coletor, abaixo do qual, este não pode ser utilizado. Se a velocidade do ar na face deste for mantida acima de 0,1 m/s, os efeitos de "inanição" são muito pequenos (CRUZ e CAMPOS, 2002).

A coleta é etapa fundamental; para que os dados obtidos sejam confiáveis deve-se eliminar interferentes, como os acima mencionados, que possam ocorrer no processo ou conhecê-los para a compreensão dos resultados (WOOLFENDEN, 1997)

Os coletores passivos convencionais encontram-se em duas categorias geométricas: tubos e medalha. Tubos são caracterizados por sua relativamente baixa taxa de coleta devido ao longo caminho de difusão comparada à pequena área da

seção transversal da camada adsorvente profunda. Os coletores medalha tipicamente tem taxas de amostragem maiores devida a combinação de um caminho de difusão mais curto com uma área de seção transversal do adsorvente mais fina e maior em diâmetro, Figura 2 (COCHEO, 1997). Alem destes, têm-se os coletores de simetria radial que apresentam um caminho de difusão diferente e constam de um cilindro cuja superfície difusiva é o próprio cilindro e cujo adsorvente é um cilindro menor interno coaxial. Como a difusão é paralela ao raio, o coletor foi chamado de radial, Figura 3 (COCHEO, 1996).

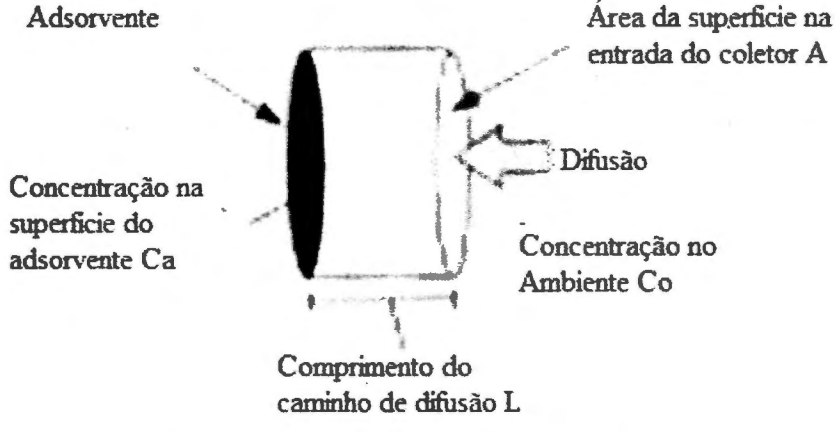


Figura 2 – Esquema de um coletor passivo axial

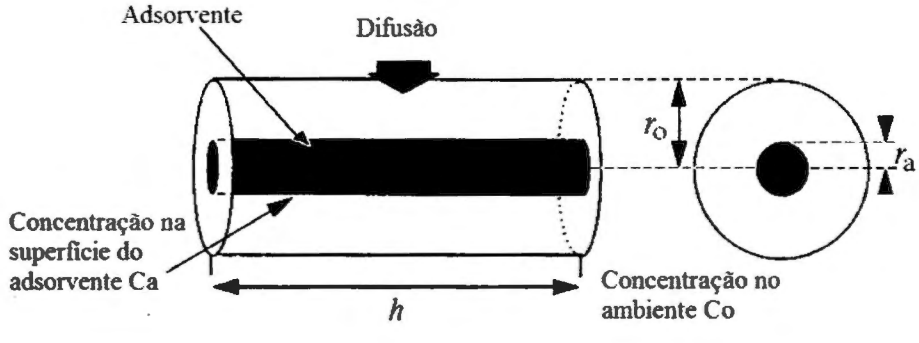


Figura 3 – Esquema de um coletor passivo radial

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral verificar a aplicabilidade dos coletores passivos para medida dos níveis de poluentes BTEX na atmosfera de São Paulo em local sob influência de trânsito intenso de veículos, para uso em estudo de efeito à saúde.

2.2 Objetivos específicos

- Verificar a aplicação da técnica de coleta por adsorção passiva, utilizando coletor passivo radial, dessorção química e análise por GC/MS dos níveis dos poluentes BTEX em atmosfera do ambiente geral.

- Verificar a correlação dos resultados obtidos por coleta passiva com os obtidos pelo sistema de coleta e análise automática, usado como técnica de comparação.

3 METODOLOGIA

3.1 ÁREA DE ESTUDO

O local escolhido para coleta situa-se no jardim da Estação Pinheiros de Avaliação da Qualidade do Ar (CETESB) na cidade de São Paulo, de frente para a Avenida Prof. Frederico Hermann Jr., 345, Alto de Pinheiros, São Paulo.

A definição deste local ocorreu principalmente pela disponibilidade de dados de BTEX provenientes do monitor e analisador automático Syntech Spectras GC955 série 600 BTEX analyser ali instalado, necessários para comparação com os dados deste trabalho e pelas questões de logística (acesso para colocar e retirar os coletores adsorventes Radiello na freqüência exigida).

Ao mesmo tempo, neste local havia a disponibilidade de dados de outros poluentes provenientes dos coletores automáticos de NO_2 ,O_3 e CO e de dados meteorológicos de umidade relativa do ar, de temperatura e da velocidade do vento necessários para completar o conjunto de dados.

Além disso, o local estudado possui, em função de sua localização, a característica de exposição à poluição veicular. O quadro 3 mostra a caracterização da Estação Pinheiros de Avaliação da Qualidade do Ar.

Na Figura 2, em foto de satélite, estão localizadas a Avenida Prof. Frederico Hermann Jr, Alto de Pinheiros, São Paulo, e outras avenidas fontes de poluição veicular. Na Figura 3 encontra-se o mapa da localização da Avenida Francisco Hermann Junior e demais avenidas.

Na Figura 4 encontra-se a foto da estação Pinheiros com a colocação dos coletores passivos radiais Radiello, à direita, na mesma altura da captação dos coletores automáticos e do monitor Syntech Spectras GC955 serie 600 BTEX analyser, à esquerda.

Quadro 3: Caracterização da Estação Pinheiros de Avaliação da Qualidade do Ar.

Estação de Avaliação da Qualidade do Ar	Endereço	(UTM)	Altitude (m)
Pinheiros	Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345, Alto de Pinheiros – São Paulo	23K 0326324 739333	728*

Principais Características

1. Poluentes e parâmetros meteorológicos monitorados: MP_{10}, CO, óxidos de nitrogênio, SO_2 e ozônio; umidade relativa do ar, temperatura, direção e velocidade do vento (10 m de altura).

2. A região onde esta estação está localizada possui característica tipicamente residencial,com presença de empreendimentos comerciais.

3. Não se identificaram fontes fixas que mereçam maior destaque, no entanto, restaurantes, postos de abastecimento de combustíveis, padarias, estacionamentos são encontrados no entorno desta estação. Nos fundos da estação e da Secretaria Ambiente da Cidade de São Paulo há uma estação de tratamento de esgotos, a qual se encontra desativada há alguns anos, segundo informações da CETESB.

4. As fontes móveis mais importantes da região consistem em várias vias de tráfego de veículos leves e pesados. A mais próxima à estação é a própria Av. Prof. Frederico Hermann Jr., à qual passa em frente a esta estação, cerca de 6 m da mesma. Além desta avenida, merecem destaque: as Avenida das Nações Unidas e Magalhães de Castro (Marginal Pinheiros) que distam, respectivamente, cerca de 300 e 450 m da estação na direção sudeste, estendendo-se até noroeste, a Av. Pedroso de Morais, distante cerca de 450 m na direção norte, estendendo-se até nordeste, e a Av. Brigadeiro Faria Lima, distante cerca de 600 m na direção oeste, estendendo-se até sudeste.

5. Segundo a CETESB, ainda não há microinventário de fontes para esta estação, porém, devido à ausência de fontes fixas significativas e à sua proximidade das vias de tráfego, acredita-se que as emissões veiculares sejam as principais fontes poluidoras nesta região.

UTM = Universal Transverse Mercator (sistema de coordenadas geográficas planas)

Fonte: Albuquerque, E (2007) adaptado

Figura 4 - Foto de satélite do entorno da Av. Prof. Frederico Hermann Jr, com destaque para algumas das principais fontes poluidoras.

Legenda:

1. CETESB - Estação Pinheiros de Avaliação da Qualidade do Ar
2. Av. Nações Unidas (Marginal do Rio Pinheiros)
3. Av. Magalhães de Castro (Marginal do Rio Pinheiros)
4. Av. Prof. Frederico Hermann Jr.
5. Av. Pedroso de Moraes
6. Av. Brigadeiro Faria Lima

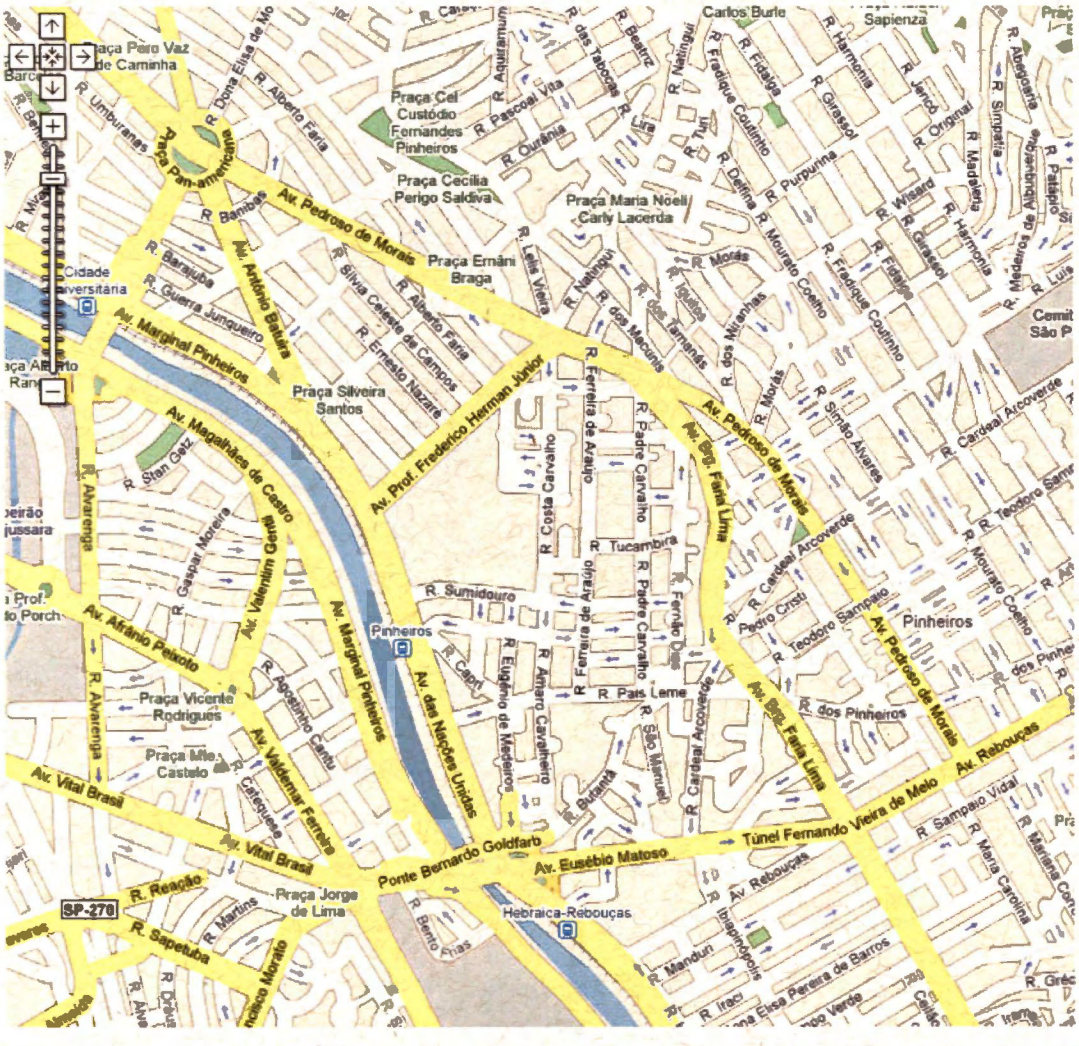


Figura 5 - Mapa com a localização da Avenida Francisco Hermann Junior (Estação Pinheiros) e de outras avenidas.
Fonte: Googlemaps.

Figura 6 - Foto da Estação Pinheiros, onde estão colocados os coletores Radiello, à direita, na mesma altura da captação dos coletores automáticos, e do Syntech Spectras GC955 série 600 BTEX analyser, à esquerda. Foto: Santana, R A.

Figura 7 - Coletores Radiello, mostrando a entrada de ar pelas laterais dos abrigos.

3.2.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE A COLETA E A ANÁLISE DOS BTEX

Considerando que não existe um método estabelecido ou conhecido especificamente para coleta de BTEX em coletores de simetria radial para atmosfera urbana, no Brasil, a coleta e a análise dos BTEX seguiram basicamente as recomendações da fabricante dos coletores Radiello, Fundação Salvatore Maugeri, de Cocheo (1996), de Fuselli (2002), Simon (2005), Angiulli (2003) e Baldan e col. (1999).

A análise foi feita em sistema GC/MS no Laboratório de Qualidade do Ar e Ventilação do Departamento de Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública da USP.

A preparação dos padrões e a extração das coletas foram realizadas no Laboratório de Química Orgânica da Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho de São Paulo (Fundacentro)

3.2.1 Material

Material de coleta

Cartucho adsorvente em carvão ativo Radiello (Código RAD130 - Supelco) para coleta de BTEX.

Corpo difusor branco Radiello (Código. RAD120 - Supelco) para montagem do coletor passivo Radiello.

Placa suporte triangular Radiello (Código RAD121 - Supelco) para montagem do coletor passivo Radiello.

Clipe para prender o suporte triangular no abrigo Radiello (Código RAD195 - Supelco) para montagem do coletor passivo Radiello.

Abrigo contra intempéries para coleta Radiello (Código. RAD196 - Supelco).

Kit de calibração BTEX para dessorção química Radiello (Código RAD405 - Supelco) para certificação da dessorção química com o solvente e da análise cromatográfica dos BTEX.

Tubo de vidro vazio 2,8mL com tampa Radiello (Código RAD1991- Supelco) para dessorção das amostras.

Solventes e padrões

Mistura de compostos voláteis para BTEX 2,0 mg/mL em metanol, 6 compostos, sendo: benzeno, etilbenzeno, tolueno, m-xileno, o-xileno, p-xileno em ampola de 1ml Código 47993 para calibração do GC/MS.

2-Fluorotolueno ≥ 99% (Aldrich – F15323) para uso como padrão interno.

Gás Hélio (6.0) para uso como gás de arraste no GC/MS.

Dissulfeto de carbono Colleman purificado, baixo teor de BTEX.

Vidrarias

Balões volumétricos com capacidade de 5 mL Classe A.

Balões volumétricos com capacidade de 10 mL Classe A.

Material para cromotografia

Microsseringas de 10 µL, 25 µL,50 µL, 100 µL, 250 µL, 500 µL, 2500 µL, tipo *gas tight* Hamilton.

Vials (frascos de vidro com tampa rosqueada e septo de politetrafluoretileno - (PT-FE).

Instrumentação

Cromatógrafo a Gás Agilent 6890N acoplado a um Espectrômetro de Massas Agilent MSD 5973 Inert.

Coluna capilar para GC-MS Agilent HP-5MS J&W Scientific (5% fenil metil silicone), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,50 µm de espessura de filme.

3.2.2 Coletor passivo utilizado para a coleta dos BTEX

O coletor passivo de simetria radial Radiello® (Código RAD130 – Supelco) que foi utilizado funciona pela transferência de moléculas de gás através de uma barreira difusora. Compreende um corpo cilíndrico difusor microporoso de polietileno e um cartucho adsorvente também cilíndrico contendo carvão ativo (530 mg), disposto coaxialmente dentro do corpo cilíndrico difusor (Figuras 5 e 6).

A superfície difusora do coletor consta de um cilindro microporoso de 1,7 mm de espessura e de porosidade média de 25 ± 5 μm. O caminho da difusão é de 18 mm. O cartucho adsorvente é um tubo de 5,8 mm de diâmetro fabricado em rede de aço inoxidável com malha de 100 mesh, preenchido com 530 ± 30 mg de carvão ativo de 35-50 mesh.

O coletor passivo de simetria radial Radiello foi desenvolvido na Fundação Salvatore Maugeri, Itália, por Cocheo (1996). Permite, graças à formação de um gradiente de concentração, a difusão das moléculas gasosas que, segundo a lei de Fick, são adsorvidas sobre carvão ativo com taxa de coleta "*uptake*" constante (benzeno: 80 mL/min, tolueno: 74,0 mL/min, etilbenzeno e xilenos: 61,1 mL/min).

Quando este equipamento é exposto, é necessário somente anotar o dia e horário de exposição, começo e término, para medir a concentração média dos BTEX sobre o período coletado. Entretanto, devem ser observados os parâmetros de temperatura e velocidade do vento. A taxa de coleta para cada composto orgânico volátil tem um valor de referência a 298 K que comporta uma variação de ± 5% para cada variação de10° C (acima ou abaixo) da temperatura de 25° C; e é invariante com a umidade na faixa 15-90% e com a velocidade do vento entre 0,1 e 10 m/s.

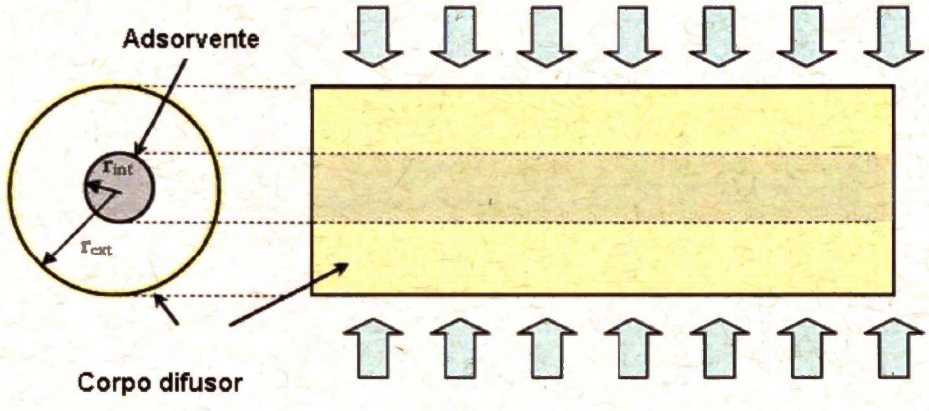


Figura 8 - Esquema do coletor radial passivo em detalhe

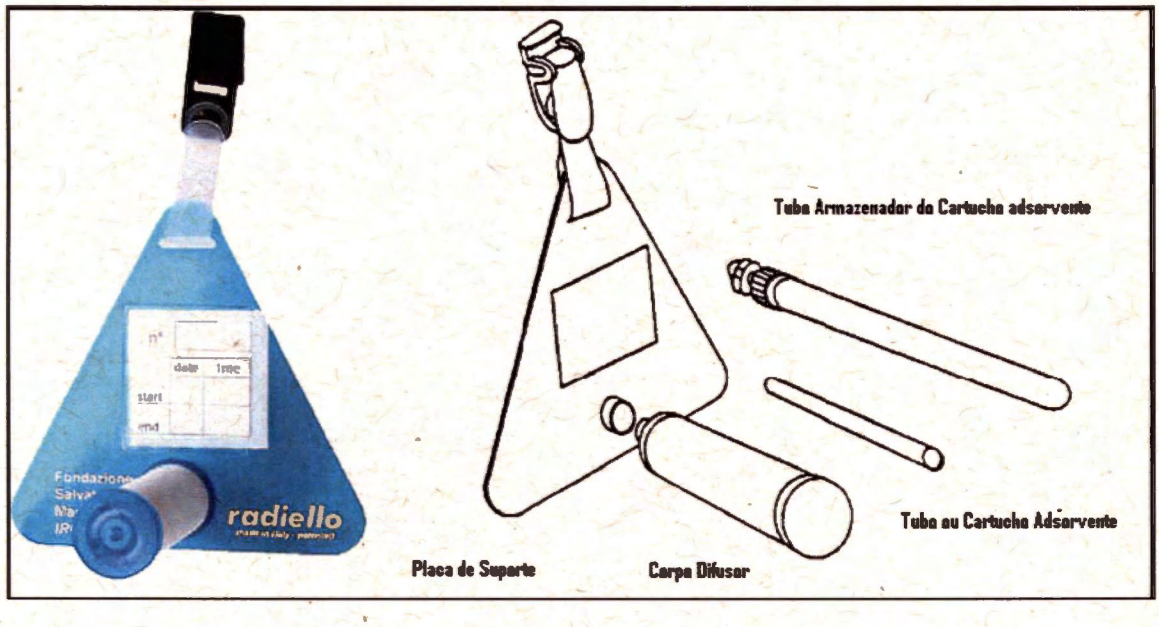


Figura 9 - Foto e esquema do coletor radial passivo

Condições de coleta

No ponto selecionado foram coletadas 35 amostras em 2 campanhas nas seguintes datas:

Primeira campanha de coletas:

Períodos

7 dias (01/04 a 07/04/2008)

10 dias (01/04 a 10/04/2008)

14 dias (01/04 a 14/04/2008)

Segunda campanha de coletas:

Períodos

7 dias (29/04 a 05/05/2008)

10 dias (29/04 a 08/05/2008)

14 dias (29/04 a 12/05/2008)

21 dias (29/04 a 19/05/2008)

Foram coletados em quintuplicata em cada período, com sobreposição dos dias de coleta para estudar a variabilidade dos valores de concentrações.

Foi utilizado um branco para cada período. O número de amostras analisadas foi o das amostras coletadas (35) somadas aos brancos (7), totalizando 42. As coletas foram realizadas utilizando brancos que foram analisados para a detecção da presença de eventuais contaminantes, como algum dos compostos BTEX, provenientes do próprio cartucho adsorvente e ou do ambiente de manipulação do material de coleta. Para isso, na coleta do branco, o cartucho Radiello era simplesmente retirado parcialmente da embalagem de vidro e exposto somente durante o período de montagem dos cartuchos destinados para coleta e a seguir imediatamente retornado à sua embalagem original e tampado com a tampa de PTFE. No momento da retirada de cada coleta este mesmo cartucho branco era reconduzido ao local da coleta e aberto durante o período de manuseio dos demais cartuchos.

Os coletores foram posicionados dentro de abrigos para proteção contra luz solar direta, ventos e chuva, sendo amarrados na altura de 3m acima do nível do solo, a fim de ficarem na mesma altura da captação do ar pelo monitor automático posi-

BIBLIOTECA / CIR
FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

cionado neste mesmo local. Nestes períodos de coleta foi feito o monitoramento do ar com o equipamento de coleta e análise combinada e automática de BTEX (Syntech Spectras GC955 série 600 BTEX analyser).

A campanha completa foi repetida por dois meses seguidos (abril e maio de 2008). A primeira coleta durou de terça-feira às 12 horas à terça-feira seguinte às 12 horas, com a exposição de 5 cartuchos de carvão ativo, totalizando 7 dias de coleta. Do mesmo modo e simultaneamente com início neste mesmo dia foram expostos mais 5 cartuchos, por 10 dias, e também simultaneamente com inicio neste mesmo dia foram expostos mais 5 cartuchos por 14 dias, resultando em 15 coletas. Da mesma forma, no mês de maio, outros cartuchos foram expostos por períodos de 7, 10, 14 dias, acrescido de um período de 21 dias, resultando em 20 coletas. A base de dados total compreendeu 35 coletas.

Após a coleta passiva, os cartuchos com carvão ativo adsorvidos com os BTEX foram colocados de volta nas embalagens, tubos de vidro originais, tampados e selados com fita de PTFE, embrulhados com folha de papel alumínio, levados ao laboratório de análise em caixa térmica e armazenados em freezer até a análise.

Condições Ambientais

No sítio de coleta foram monitorados alguns parâmetros meteorológicos como temperatura, umidade, direção e velocidade dos ventos, e os poluentes, para verificação da qualidade do ar, tais como CO, NO_2 e O_3.

Extração e análise dos compostos

Os coletores foram dessorvidos com dissulfeto de carbono, por 30 minutos e analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa.

A extração foi feita por dessorção química utilizando dissulfeto de carbono isento de benzeno, no laboratório da Fundacentro. No laboratório, antes da extração, foi adicionada ao cartucho adsorvente de carvão ativo, a solução de difluorotolueno que foi utilizada como padrão interno diluído no solvente de extração.

A dessorção dos BTEX do cartucho de carvão foi feita com 1,9 ml de dissulfeto de carbono (CS_2 purificado), ao qual foram adicionados 100 µl de padrão interno (2-fuorotolueno em CS_2 0,2 g/l). Durante o período de dessorção, de 30 minutos, o

tubo armazenador de vidro com o cartucho de carvão ficou sob agitação esporádica, leve e manual, apenas pelo movimento do cartucho dentro do tubo. A seguir, o seu conteúdo foi transferido para um frasco de vidro apropriado e injetado no GC/MS.

Também foi efetuada, para cada lote de tubos coletores antes do uso na coleta, uma análise no GC/MS para verificação de eventual contaminação.

A análise qualitativa e quantitativa foi feita por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) em cromatógrafo a gás Agilent 6890N acoplado a um espectrômetro de massas Agilent MSD 5973 Inert.

3.2.2 Instrumentação

Para determinações analíticas, um dos métodos mais utilizados para análise de amostras de ar é a cromatografia gasosa (GC) de alta resolução. A cromatografia gasosa é uma técnica que permite a separação de componentes de uma mistura pela passagem através de coluna cromatográfica, os quais eluem em seqüência e atingem o detector. Técnica muito utilizada para separar e quantificar produtos diversos, inclusive poluentes do ar, podendo também ser usáda como técnica de identificação, quando acoplada a um espectrômetro de massa (MS).

O uso de um espectrômetro de massa acoplado ao cromatógrafo a gás (GC-MS) possibilita a identificação e também a quantificação simultânea de vários compostos orgânicos, pois une as propriedades de separação do GC com as de determinação da estrutura do composto obtida pelo espectrômetro de massa.

O espectrômetro de massa é um instrumento no qual os íons são analisados de acordo com sua relação massa/carga (m/z), de forma que a abundância de íons seja determinada eletronicamente. Consiste basicamente de uma fonte de íons, que pode ser de impacto eletrônico (*electron ionization* EI) ou ionização química (*chemical ionization* CI), um analisador de massa e um detector.

Princípio de funcionamento: uma alíquota da amostra é introduzida em uma câmara de vácuo, através de um injetor, e ionizada na fonte de íons. Os íons, que estão na fase gasosa, são classificados no analisador de massa, de acordo com sua

razão massa/carga (m/z), e são coletados pelo detector. No detector, os íons geram um sinal elétrico proporcional a abundância de íons. O sistema de dados grava estes sinais e, então, os converte no espectro de massa.

A integração dos sinais é feita pela área do pico através dos métodos de:

- calibração externa: compara a área da substância a ser quantificada na amostra com as áreas obtidas desta mesma substância em soluções padrão de concentrações conhecidas.
- padronização interna: este método envolve a adição de uma quantidade conhecida de uma substância análoga (padrão interno) na amostra a ser analisada, como, também nas soluções padrão de concentrações conhecidas. O padrão interno não deve interferir na resolução dos picos de interesse. Relacionam-se as áreas obtidas do padrão interno e de cada substancia padrão.

3.2.4 Condições de Operação do GC/MS

Foi utilizado Cromatógrafo a Gás Agilent modelo 6890N acoplado a um Espectrômetro de Massas Agilent modelo 5973 inert. O sistema de dados utilizado foi a ChemStation da Agilent. As amostras foram injetadas com o auxílio de um injetor automático Agilent modelo 7683B. Foi utilizada a coluna HP-5MS J&W Scientific (5% fenil metil silicone), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,50 μm de espessura de filme. Como gás de arraste foi utilizado Hélio Bip (99,9999%) da Air Products.

Para a análise quantitativa dos compostos foi usada uma curva de calibração para o aparelho caracterizada, variando-se em cinco concentrações de 0,1 μg/ml a 5,0 μg/ml para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos contendo padrão interno 2-fluorotolueno na concentração de 2,5 μg/ml

Os padrões e os extratos provenientes das amostras foram analisados por GC/MS nos modos SIM (*Selected Ion Monitoring*) e *Full SCAN* simultaneamente, através dos métodos GC/MS/SCAN e GC/MS/SIM (não contendo o padrão interno) e método GC/MS/SIM/PI (contendo o padrão interno).

Cada padrão foi injetado duas vezes e a curva construída com a média das duas análises.

As condições de análise no GC/MS são mostradas a seguir:

Cromatógrafo a gás:

Cromatógrafo a Gás Agilent modelo 6890N

Gás de arraste: Hélio

Fluxo da coluna: constante a 0,8 mL/min

Temperatura do injetor: 240 °C

Injeção automática com *split* ratio 25:1

Tempo de amostragem: 0,50 min

Volume de injeção: 2µL

Temperatura inicial do forno: 40 °C

Tempo inicial: 3 min

Rampa: 8°C/min

Temperatura final: 80 °C

Tempo final: 1 min

Rampa: 20°C/min

Temperatura final: 280 °C

Tempo final: 3 min

Tempo de análise: 22 min

Espectrômetro de massas:

Espectrômetro de Massas Agilent modelo 5973 inert

Energia de ionização: 70 eV

Temperatura da interface: 290 °C

Temperatura do quadrupolo: 150 °C

Temperatura da fonte: 230 °C

Range do modo SCAN: 35 a 500 u.m.a.

Substância utilizada para calibração: PFTBA (perfluorotribultilamina), ajuste de massas m/z: 50, 69, 131, 219, 414, 502, 800

Tabela 5 - Íons utilizados na quantificação dos BTEX e do padrão interno 2-fluorotolueno pelo modo Full Scan e *ionsets* utilizados para aquisição no modo SIM, listados na ordem de tempo de retenção

Grupos	Início do grupo (min)	Tempo de retenção (min)	Tipo	Composto	Íons Monitorizados (m/z)
1	4	4,249	A	Benzeno	78,77
2	5,47	6,688	A	Tolueno	91,92
		7, 045	PI	2-Fluorotolueno	109
3	7,96	9,177	A	Etilbenzeno	91,106
		9, 391	A	m,p-Xileno	91,106
		9, 966	A	o-Xileno	91,106

Legenda: PI- Padrão interno; A- Analito; m/z - massa/carga

3.2.4.1 Padrões e soluções

O padrão de BTEX Supelco na forma de solução contendo os 6 compostos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, m-xileno, p-xileno, o-xileno) em concentração de 2,0 mg/mL de cada componente em metanol. O padrão interno 2-fluorotolueno foi Aldrich. O solvente utilizado nas extrações e diluições foi o dissulfeto de carbono hexano da marca Colleman purificado e isento de BTEX. O gás de arraste utilizado foi Hélio Bip (99,9999%) Air Products. Foi realizada a análise em branco do solvente, padrão interno e gás de arraste, os quais não apresentaram interferentes no tempo de retenção dos BTEX por GC/MS/SIM.

3.2.4.2 Esquema da preparação das soluções padrão empregadas na construção da curva analítica BTEX

Foi utilizado, como solvente de diluição, o dissulfeto de carbono CS_2

Preparação do padrão interno (PI) 2-fluorotolueno (Aldrich)

1ª diluição: 10 µl foram diluidos em balão de 5 mL = correspondendo a 2 mg/mL
2ª diluição: 125 µl foram diluidos em balão de 5 mL = correspondendo a 50 µg/mL
3ª diluição: 100 µl foram diluidos em frasco de 2 mL = correspondendo a 2,5 µg/mL para ser injetada no GC/MS

Preparação das soluções de BTEX para curva analítica a partir do padrão BTEX de 2 mg/ml (Supelco)

Preparação da 1ª diluição de BTEX 25 µg/ml
125 µL foram diluídos em balão de 10 mL resultando em 25 µg/ml

Preparação das concentrações da curva analítica

O padrão de BTEX 25µg/mL foi diluído para os 6 níveis de concentração do seguinte modo:

Nível 6 = 1.000 µL foram diluidos em balão de 5 mL = correspondendo a 5,0 µg/ml
Nível 5 = 500 µL foram diluidos em balão de 5 mL = correspondendo a 2,5 µg/ml
Nível 4 = 200 µL foram diluidos em balão de 5 mL = correspondendo a 1,0 µg/ml
Nível 3 = 100 µL foram diluidos em balão de 5 mL = correspondendo a 0,5 µg/ml
Nível 2 = 40 µL foram diluídos em balão de 5 mL = correspondendo a 0,2 µg/ml
Nível 1 = 20 µL foram diluídos em balão de 5 mL = correspondendo a 0,1 µg/ml

Após o preparo, estas soluções foram transferidas para frascos de vidro (fechados com septo de PTFE) e foram armazenadas em freezer.

Preparação para injeção no GC/MS

As soluções padrão de nível 1 a 6 foram transferidas para frascos de 2 mL, do seguinte modo: 1,9 mL de cada solução de BTEX mais 100 µL de padrão interno. Os frascos foram fechados com tampa rosqueada contendo septo de silicone faceado de PTFE e armazenados em refrigerador até o momemto da sua utilização para injeção no GC/MS.

Preparação das soluções de BTEX para serem injetadas no GC/MS no *vial* frasco de 2mL

- Para cada ponto da curva analítica: 1,9 mL do BTEX diluído + 100µL de padrão interno = 2,0 mL
- Para amostra coletada no cartucho Radiello, a dessorção química é feita pela adição de 1,9 mL de CS_2 com 100µL da solução de padrão interno, resultando no volume final de 2,0 mL

Seqüência de cálculos para a concentração em [μg/m^3]

A equação abaixo mostra como é possível calcular a real concentração dos compostos na atmosfera pela quantificação dos resultados obtidos no GC/MS em μg/mL:

Onde:

$$C\ [\mu g/m^3] = m\ [\mu g] * 10^6 / Q_K\ [cm^3 * min^{-1}] * t\ [min]$$

m (μg) é a quantidade obtida de BTEX adsorvidos no cartucho (multiplicando por 2 a concentração em μg/mL obtida na curva analítica do GC/MS).

Q (cm^3/min) é a taxa de amostragem a 298° K e t(min) é o período de coleta.

Quadro 4 - Seqüência de cálculos para a concentração em [μg/m3] Exemplo amostra 6C- 10 dias proveniente da 1ª coleta da 1ª campanha no período de (01/04 a 11/04/2008)

Compostos	Concentração (μg/mL) obtida da curva no cromatograma	Q	Cálculo da concentração $=[(2*conc_{(\mu g/mL)}*10^6)/(Q*t_{(min)})]$	Resultado Concentração (μg/m^3)
Benzeno	1,36	80	$[(2*1,36*10^6)/(80*14447)]$	2,36
Tolueno	5,63	74	$[(2*5,63*10^6)/(74*14447)]$	10,54
Etilbenzeno	1,35	68	$[(2*1,35*10^6)/(68*14447)]$	2,74
m,p-xileno	1,35	70	$[(2*1,35*10^6)/(70*14447)]$	2,66
o-xileno	0,84	65	$[(2*0,84*10^6)/(65*14447)]$	1,78

3.2.4.3 Linearidade do instrumento

Para o estudo da linearidade dos BTEX e do padrão interno foram preparadas 6 soluções de concentrações diferentes dos BTEX (0,1; 0,2; 0,5; 1,25; 2,5 e 5,0 g/mL) contendo e não contendo o padrão interno de 2-fluorotolueno de 2,5 μg/mL. métodos GC/MS/SCAN e GC/MS/SIM (não contendo o padrão interno) e método GC/MS/SIM/PI (contendo o padrão interno). Cada solução padrão foi injetada 2

vezes. Foi calculado o desvio padrão relativo em porcentagem (% RSD) para cada composto, em cada nível de concentração. Os cálculos foram feitos pelo *software* do GC/MS, obtendo-se valores menores ou próximos a 30 % para cada composto nos métodos utilizados. Nas Figuras 7 a 11, encontram-se as curvas analíticas calculadas pelo método GC/Ms/SIM/PI utilizando os seis níveis de concentração (0,1; 0,2; 0,5; 1,25; 2,5 e 5,0 µg/mL) citados para cada composto BTEX.

Capacidade e eficiência da extração dos cartuchos dos BTEX

Para o estudo da recuperação dos BTEX e do padrão interno, a capacidade e a eficiência da extração dos cartuchos dos BTEX por dissulfeto de carbono foram testadas com seis soluções de concentrações diferentes de BTEX (0,1; 0,2; 0,5; 1,25; 2,5 e 5,0 g/mL), contendo o padrão interno de 2-fluorotolueno de 50 µg/mL que foram adicionadas, por meio de microsseringas, aos cartuchos de carvão que, a seguir foram fechados e armazenados em freezer e depois dessorvidos e analisados por GC/MS/SIM/PI. (Anexo 3).

Análise do material BTEX certificado Radiello

Para o estudo da recuperação dos BTEX presentes no material BTEX certificado Radiello, 100 µL de padrão interno de 2-fluorotolueno de 50 µg/mL foram adicionados, por meio de microsseringas, aos cartuchos certificados de carvão que, a seguir, foram fechados e armazenados em freezer (neste caso,por 80 horas) e depois dessorvidos e analisados por GC/MS/SIM/PI (Tabela 29).

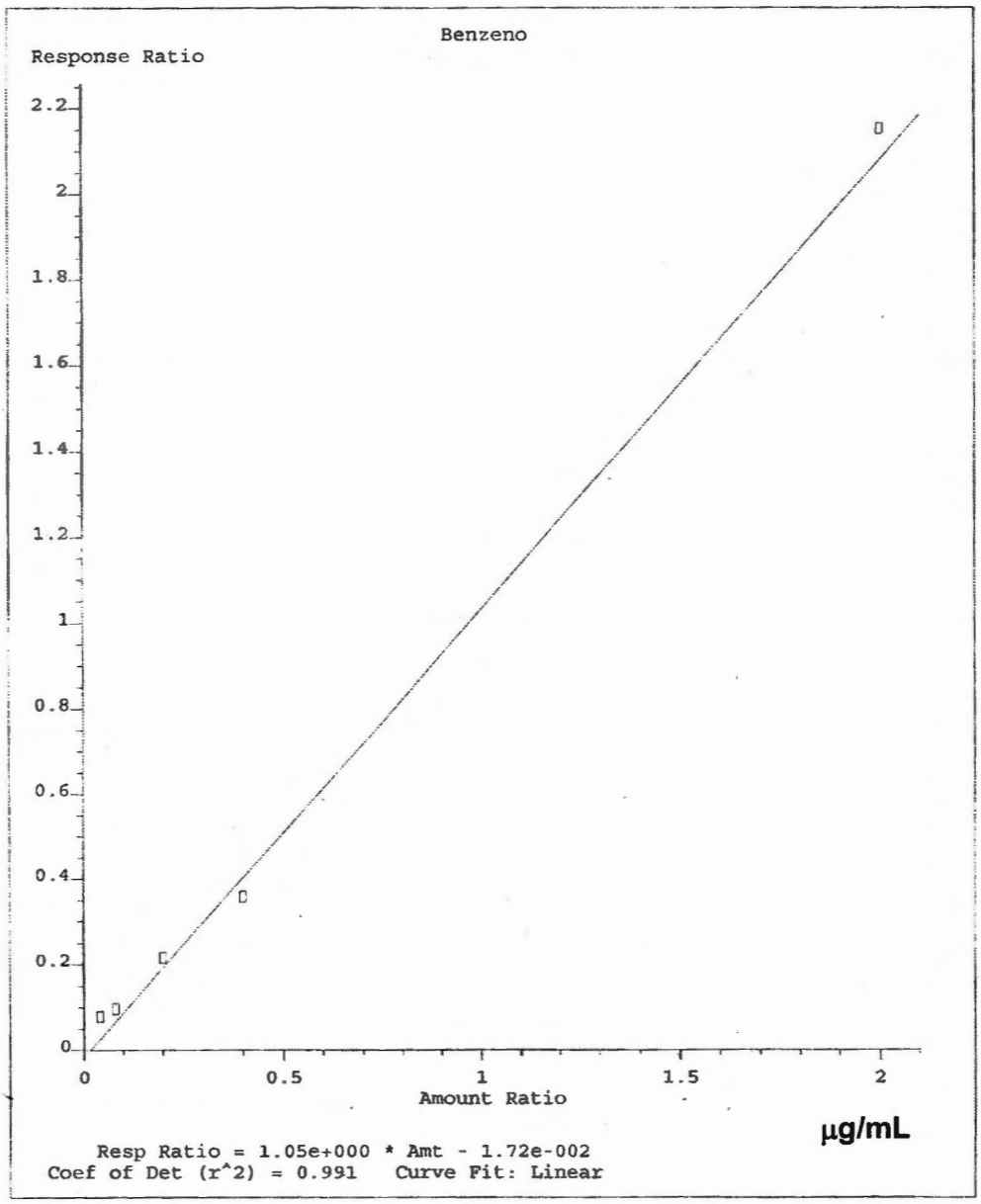


Figura 10 - Curva Analítica para o Benzeno

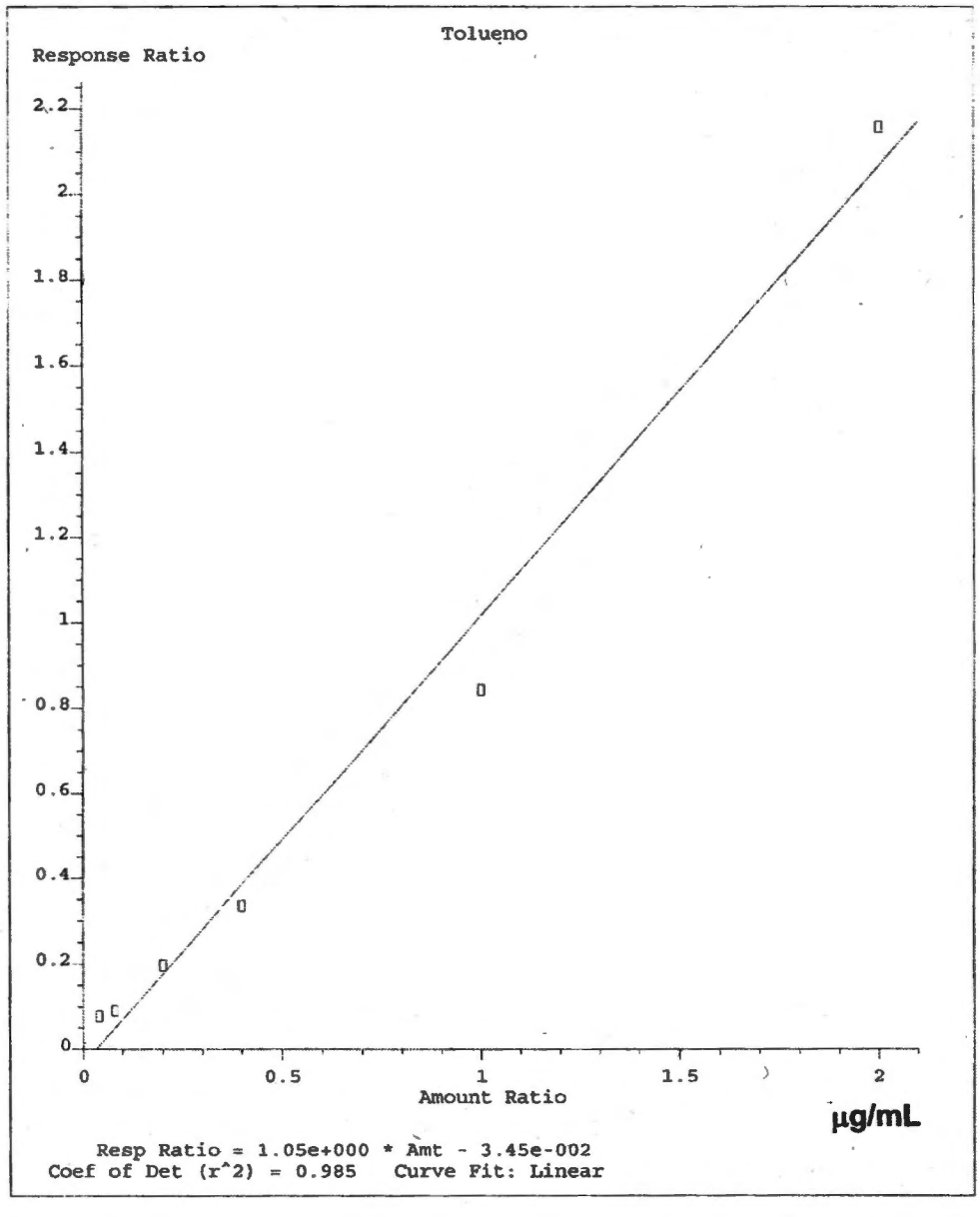


Figura 11 - Curva Analítica para Tolueno

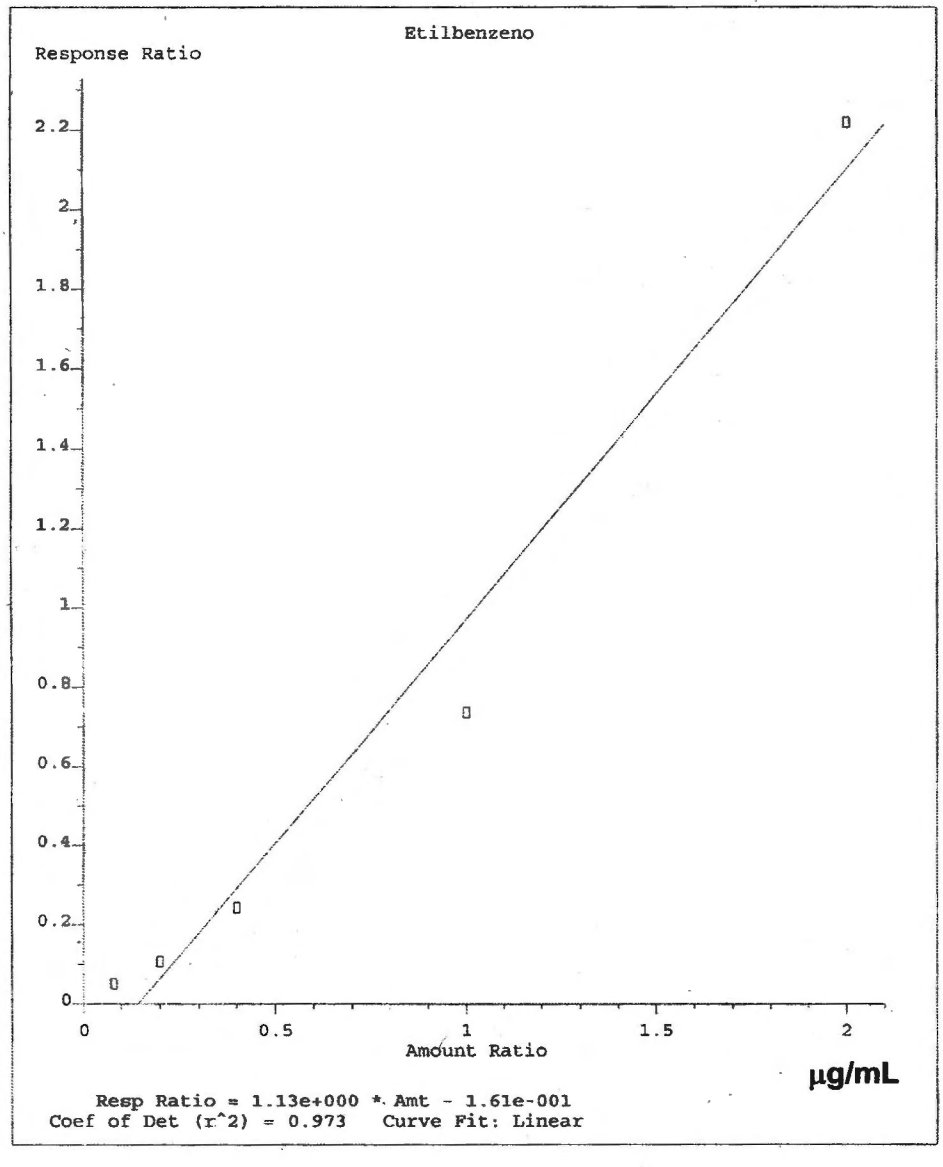


Figura 12 - Curva Analítica para Etilbenzeno

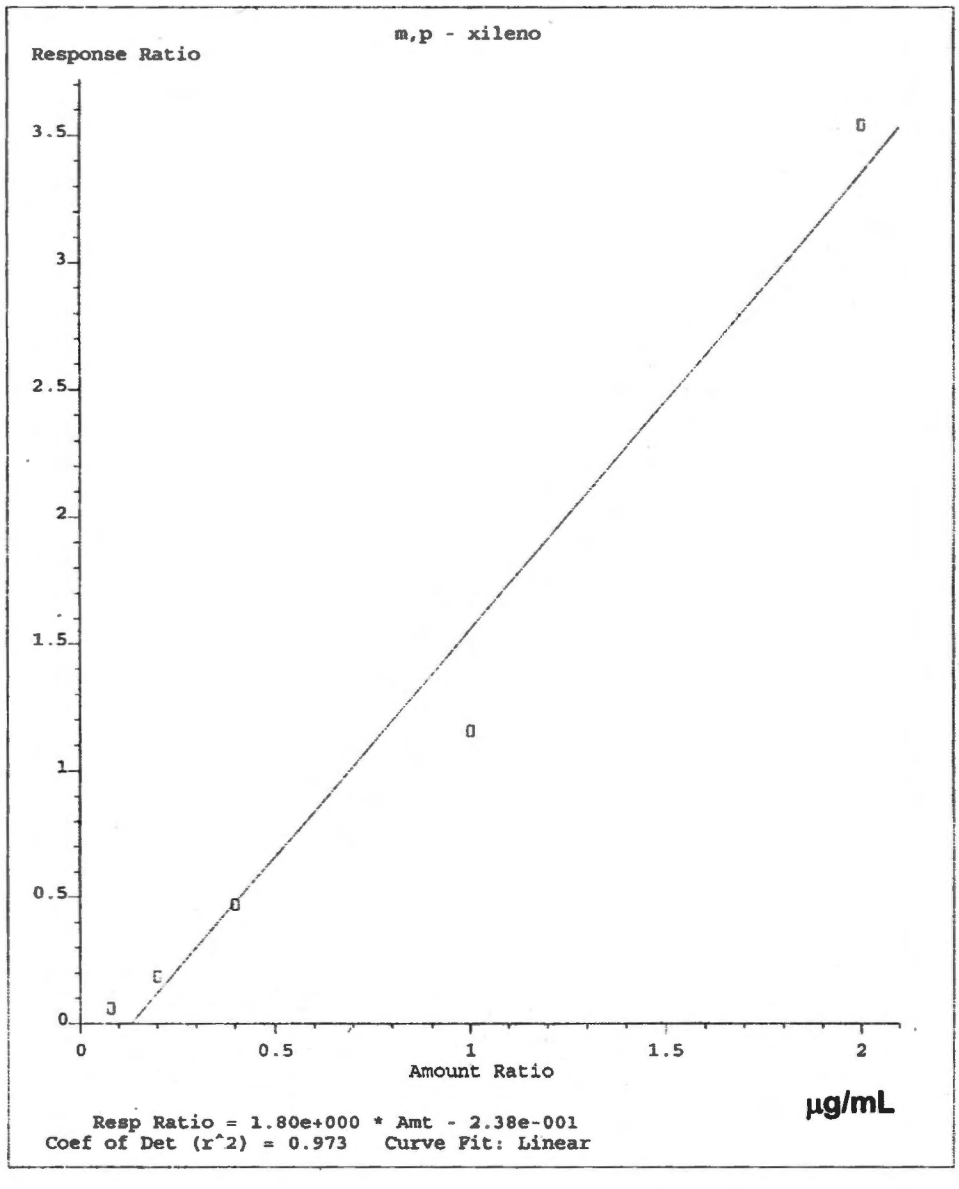


Figura 13 - Curva Analítica para mp-Xileno

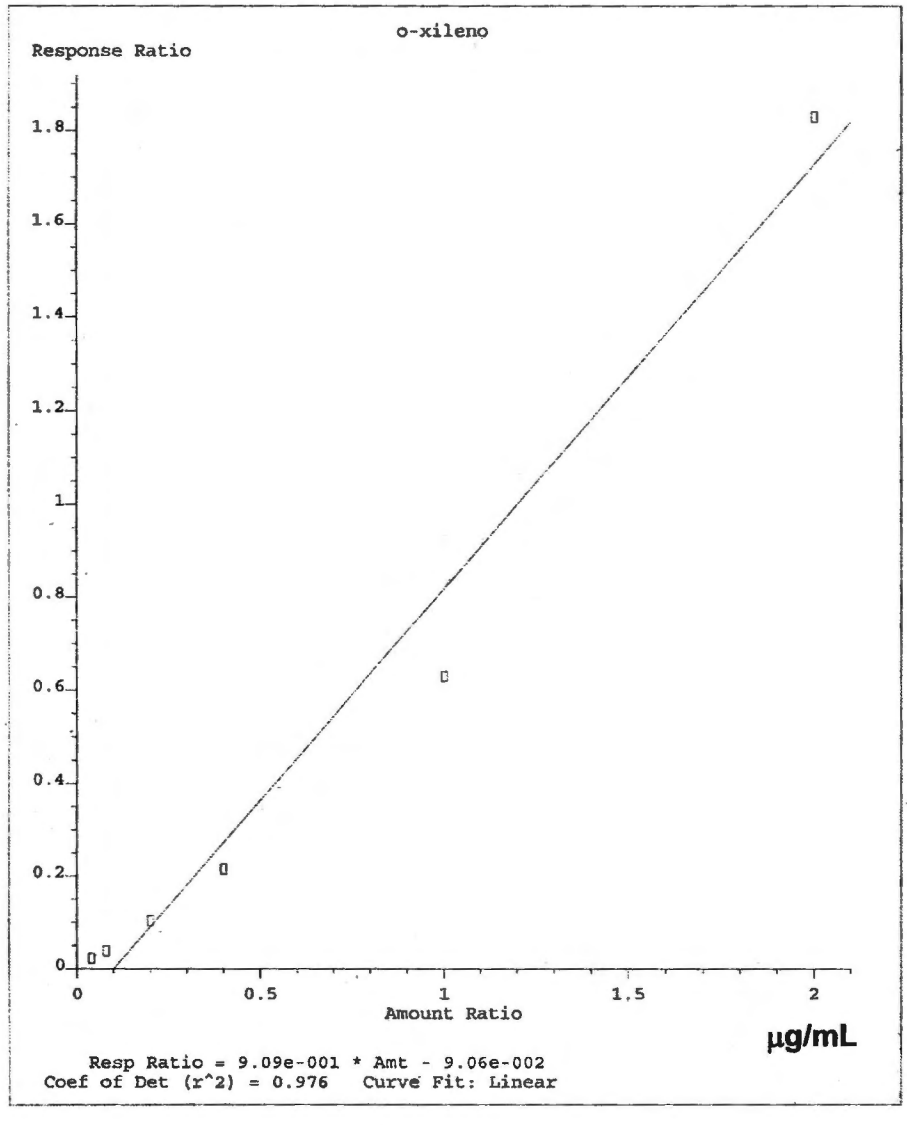


Figura 14 - Curva Analítica para o-Xileno

3.2.5 Sistema de coleta e análise automática por GC/PID

Um monitor *on-line*, Syntech Spectras GC955 série 600 BTEX-analyser, foi utilizado para coleta e análise dos compostos BTEX, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, presentes no ar atmosférico, sob condições de operação autônoma, instalado na Estação Pinheiros de Avaliação da Qualidade do ar, durante os períodos:

Primeira campanha de coletas: períodos 7 dias (01/04 a 07/04/2008); 10 dias (01/04 a 10/04/2008); 14 dias (01/04 a 14/04/2008)

Segunda campanha de coletas: períodos 7 dias (29/04 a 05/05/2008); 10 dias (29/04 a 08/05/2008); 14 dias (29/04 a 12/05/2008); 21 dias (29/04 a 19/05/2008

Este sistema se baseia na técnica de cromatografia a gás capilar e detecção por detetor de fotoionização (PID), no qual, a amostra de ar é continuamente bombeada para um adsorvente. Após cada amostragem, este é aquecido rapidamente e os componentes liberados são introduzidos na coluna capilar. Um detector seletivo (PID) determina os BTEX no nível de $\mu g/m^3$, assegurando alta seletividade e sensibilidade. O tempo para coleta e análise é de 15 minutos.

Este equipamento compreende um sistema de coleta com unidade de pré-concentração por adsorção em *Tenax GR (diphenyl-p-phenyleneoxide polymer cross-linked with 23% of graphitizedcarbon)*, de 35/60 *mesh*; de 8 cm. Sistema termodesorvedor por efeito Peltier. Pré-coluna analítica DB 5 de 2 m, fase estacionária de 95% dimetilpolisilooxane, 5% difenilpolsiloxane, 0,32 mm de diâmetro interno e 1 mm de espessura de filme. Coluna analítica DB 5, de 13 m de comprimento, fase estacionária de 95% dimetilpolisiloxane, 5% difenilpolsiloxane, 0,32 mm de diâmetro interno e 1 mm de espessura de filme. Bomba de vácuo, KNF Verder KNDC. Detector de fotoionização (PID, Modelo N 990), com cela de volume de 50 µL e lâmpada de 10,6 eV). Gás de arraste: nitrogênio. Estrutura de *PC* Windows 98 para análise de dados.

Uma mistura sintética de gases BTEX, adquirida do National Physichal Laboratory, NPL, Inglaterra, foi utilizada para calibração contendo benzeno 15 ppb; tolueno 29 ppb; etilbenzeno 20 ppb e xilenos 35ppb (25°C e 1 atm).

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Foram preparadas tabelas para comparação dos resultados visando à verificação dos níveis de concentração atingidos por estes poluentes e as suas variações dentro de cada período. Foram calculados os desvios padrão, desvios padrão relativos, coeficiente de variação e intervalos de confiança para avaliar a precisão e repetibilidade dos métodos utilizados. Além disto, foi utilizada análise estatística para comparação dos resultados obtidos nas duas campanhas de coleta e análise com os resultados obtidos pelo equipamento de coleta e análise combinada e automática de BTEX (Syntech Spectras GC955 séries 600 BTEX analyser).

De acordo com os procedimentos descritos na metodologia, foram feitos testes de campo preliminares para determinar concentrações de BTEX. Para isto, procedeu-se à verificação da aplicabilidade do coletor passivo radial Radiello e do método de análise por cromatografia gasosa acoplada à detecção por espectrometria de massa. Utilizou-se o método de detecção por íons selecionados (GC/MS/SIM), embora inicialmente o método de varredura total (GC/MS/SCAN) tenha sido empregado e para isto, foi realizada a primeira campanha de coletas durante 7 dias (n=5), 10 dias (n=5) e 14 dias (n=5), compreendendo os períodos de (01/04 a 08/04/2008), (01/04 a 11/04/2008) e (01/04 a 15/04/2008). Simultaneamente, o equipamento Syntech Spectras GC955 série 600 fazia coleta e análise dos BTEX.

4.1 Resultados dos testes com os coletores passivos

Os resultados estão mostrados a seguir nas Tabelas 6, 7, 8, nas quais se pode verificar que o método é aceitável para benzeno e tolueno, mas não se verificou adequado para etilbenzeno e xilenos no teste inicial da coleta realizada durante 7 dias (n=5). Isto se pode verificar pelos coeficientes de variação mostrados nas tabelas, muito superiores ao aceitável para análise de traços, que é de 20% (HORWITZ 1982 citado por WOOD 1999 e BRITO 2003).

Para as coletas de 10 dias (n=5) e 14 dias (n=5), obteve-se valores de coeficientes de variação para benzeno e tolueno aceitáveis, como também para o m,p-xileno, mas obteve-se valores ainda altos para os compostos etilbenzeno e o-xileno.

Tabela 6 - Resultados 1ª Coleta – Método GC/MS SCAN – 7 dias
Concentração em µg/m³

	7 dias (01/04 a 07/04/2008)			
Compostos	Média (n = 5)	desvio padrão	coef. de variação (%)	intervalo de confiança (95%)
Benzeno	2,07	0,41	19,8	2,07 ± 0,51
Tolueno	7,4	1,27	17,2	7,4 ± 1,58
Etilbenzeno	nd	nd	nd	nd ± nd
m,p - xileno	1,37	2,03	148,4	1,37 ± 2,52
o-xileno	0,34	0,75	223,6	0,34 ± 0,94

Tabela 7 - Resultados 1ª Coleta – Método GC/MS SCAN – 10 dias
Concentração em µg/m³

	10 dias (01/04 a 10/04/2008)			
Compostos	Média (n = 5)	desvio padrão	coef. de variação (%)	intervalo de confiança (95%)
Benzeno	2,44	0,12	4,9	2,44 ± 0,15
Tolueno	10,28	0,69	6,7	10,28 ± 0,86
Etilbenzeno	1,69	1,15	68,2	1,69 ± 1,43
m,p - xileno	3,57	1,01	28,3	3,57 ± 1,25
o-xileno	1,55	1,55	99,5	1,55 ± 1,92

Tabela 8 - Resultados 1ª Coleta – Método GC/MS SCAN – 14 dias
Concentração em µg/m³

	14 dias (01/04 a 14/04/2008)			
Compostos	Média (n = 5)	desvio padrão	coef. de variação (%)	intervalo de confiança (95%)
Benzeno	2,34	0,41	17,5	2,34 ± 0,51
Tolueno	10,44	2,13	20,44	10,44 ± 2,65
Etilbenzeno	5,42	4,82	88,8	5,42 ± 5,99
m,p - xileno	3,32	0,39	11,9	3,32 ± 0,49
o-xileno	2,06	1,2	58,4	2,06 ± 1,5

Estabeleceu-se, então, uma modificação e passou-se a utilizar o recurso oferecido pelo equipamento, cromatógrafo a gás Agilent 6890N acoplado ao espectrômetro de massas Agilent MSD 5973 Inert para uso do monitoramento de íons individuais (SIM). A partir disto, foi possível refazer a quantificação das coletas de 10 dias (n=5) e 14 dias (n=5) por este novo método, no qual, como se pode verificar pelas Tabelas 9 e 10, foram obtidos valores de coeficiente de variação inferiores a 20%, para a coleta de 10 dias (n=5), para todos os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, e para os compostos benzeno e o- xileno na coleta de 14 dias (n=5), mas, ainda assim, superiores a 20% para os compostos etilbenzeno e m, p- xileno, para a coleta de 14 dias (n=5). Portanto, a repetibilidade para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos foi boa, visto que o coeficiente de variação das coletas em quintuplicata durante as duas coletas foi abaixo de 20%.

Tabela 9 - Resultados de BTEX 1ª Campanha de Coleta 10 dias – Método GC/MS SIM Concentração em µg/m³

	10 dias (01/04 a 10/04/2008)			
Compostos	Média (n = 5)	desvio padrão	coeficiente de variação (%)	intervalo de confiança (95%)
Benzeno	2,46	0,28	11,2	2,46 ± 0,34
Tolueno	11,47	1,72	15	11,47 ± 2,14
Etilbenzeno	3,11	0,41	13,1	3,11 ± 0,51
m,p - xileno	2,74	0,36	13	2,74 ± 0,44
o-xilenó	1,95	0,23	11,7	1,95 ± 0,28

Tabela 10 - Resultados de BTEX 1ª Campanha de Coleta 14 dias – Método GC/MS SIM Concentração em µg/m³

	14 dias (01/04 a 14/04/2008)			
Compostos	Média (n = 5)	desvio padrão	coeficiente de variação (%)	intervalo de confiança (95%)
Benzeno	2,77	0,54	19,6	2,77 ± 0,68
Tolueno	14,1	3,22	22,8	14,1 ± 4
Etilbenzeno	3,36	0,76	22,5	3,36 ± 0,94
m,p - xileno	3,1	0,74	23,9	3,1 ± 0,92
o-xileno	2,14	0,43	20,1	2,14 ± 0,53

A Tabela 11 reúne todos os dados das coletas de 10 e 14 dias (n=10) somente pelo Método GC/MS/SIM.

Tabela 11 - Resultados Gerais da 1ª Campanha de coletas Concentração em µg/m³

	Resultados 1ª Campanha (coletas de 10 e 14 dias) – Método GC/MS SIM – (µg/m³)				
Compostos / **Estatistica**	**Benzeno**	**Tolueno**	**Etilbenzeno**	**m,p - xileno**	**o-xileno**
Média (n = 10)	2,61	12,78	3,23	2,92	2,04
Mediana	2,47	11,76	3,21	2,83	2,01
Mínimo	2,13	9,34	2,46	2,23	1,63
Máximo	3,30	16,62	3,94	3,40	2,07
Desvio padrão	0,44	2,80	0,59	0,58	0,34
Coeficiente de variação	16,8	21,9	18,2	19,9	16,6
Intervalo de confiança	2,61 ± 0,31	12,78 ± 1,97	3,23 ± 0,42	2,92 ± 0,41	2,04 ± 0,24

Para saber se haveria diferença entre os resultados obtidos entre os métodos GC/MS/SCAN e o GC/MS/SIM, aplicou-se o Teste t emparelhado para as médias dos valores de BTEX total das coletas de 10 dias para. Obteve-se como resultado que não há diferença significativa entre elas pelos valores de $t_{calculado} < t_{critico}$, conforme a Tabela 12.

Tabela 12 - Teste t-emparelhado para as coletas de 10 dias 1ª Campanha para os valores de BTEX total Concentração em µg/m³

	Variável 1 Método GC/MS/SCAN	Variável 2 Método GC/MS/SIM
Média	3, 906	4,346
Variância	13, 33783	16, 03903
Observações	5	5
Correlação de Pearson	0, 975933646	--
Hipótese da diferença de médias	0	--
Graus de liberdade	4	--
t Stat	-1, 080947316	--
P(T<=t) uni-caudal	0, 17026921	--
t Crítico uni-caudal	2, 131846486	--
P(T<=t) bi-caudal	0, 34053842	--
t Crítico bi-caudal	2, 776450856	--

Da mesma forma, foi aplicado o Teste t emparelhado para as médias dos valores de BTEX total das coletas de 14 dias e obteve-se como resultado que não há diferença significativa entre elas pelos valores de $t_{calculado} < t_{crítico}$, conforme a Tabela 13.

Tabela 13 - Teste t emparelhado para as coletas de 14 dias 1ª Campanha para os valores de BTEX total Concentração em µg/m³

	Variável 1 método GC/MS/SCAN	Variável 2 método GC/MS/SIM
Média	4, 716	5, 094
Variância	11, 97708	25, 55448
Observações	5	5
Correlação de Pearson	0, 950009108	--
Hipótese da diferença de médias	0	--
Graus de liberdade	4	--
t Stat	0, 408029415	--
P(T<=t) uni-caudal	0, 352074119	--
t Crítico uni-caudal	2, 131846486	--
P(T<=t) bi-caudal	0, 704148238	--
t Crítico bi-caudal	2, 776450856	--

Introduziu-se mais uma modificação na metodologia, visando melhorar este coeficiente de variação. Neste caso, foi utilizada a técnica por padronização interna com 2- fluorotolueno, método GC/MS/SIM/PI, conforme indicação do fabricante do coletor passivo Radiello, Fundação Salvatore Maugeri, e de Fuselli (2002) e Simon (2005).

Com a nova metodologia de análise definida, foi feita a segunda campanha de coletas durante 7 dias (n=5), 10 dias (n=5), 14 dias (n=5) e 21 dias (n=5) compreendendo os períodos de 7 dias (29/04 a 06/05/2008), 10 dias (29/04 a 09/05/2008), 14 dias 29/04 a 13/05/2008) e 21 dias (29/04 a 20/05/2008).

Os resultados obtidos encontram-se nas tabelas 14, 15, 16 e 17, pelas quais se verifica melhora dos coeficientes de variação para todos compostos, com resultados inferiores a 20% em cada uma das coletas de 7, 10, 14 e 21 dias que, portanto, poderiam ser utilizados como adequados para fins de comparação e monitoramento.

Tabela 14 - Resultados 2ª Campanha de Coleta 7 dias – Método GC/MS SIM/PI

	7 dias (29/04 a 06/05/2008)			
Compostos	**Média µg/m³** (n = 5)	desvio padrão	coeficiente de variação (%)	intervalo de confiança (95%)
Benzeno	2	0,14	6,8	2 ± 0,17
Tolueno	8,05	0,34	4,2	8,05 ± 0,42
Etilbenzeno	1,98	0,04	1,8	1,98 ± 0,05
m,p - xileno	2,13	0,03	1,3	2,13 ± 0,03
o-xileno	1,46	0,02	1,2	1,46 ± 0,02

Tabela 15 - Resultados 2ª Campanha de Coleta 10dias – Método GC/MS SIM/PI

	10 dias (29/04 a 09/05/2008)			
Compostos	**Média µg/m³** (n = 5)	desvio padrão	coeficiente de variação (%)	intervalo de confiança (95%)
Benzeno	3,1	0,19	6	3,1 ± 0,23
Tolueno	12,93	0,67	5,2	12,93 ± 0,83
Etilbenzeno	3,07	0,17	5,4	3,08 ± 0,21
m,p - xileno	3,03	0,15	5,1	3,03 ± 0,19
o-xileno	1,85	0,09	4,6	1,85 ± 0,11

Tabela 16 – Resultados 2ª Campanha de Coleta 14 dias Método GC/MS SIM/PI

	14 dias 29/04 (a 13/05/2008)			
Compostos	**Média µg/m³** (n = 5)	desvio padrão	coeficiente de variação (%)	intervalo de confiança (95%)
Benzeno	2,43	0,16	6,4	2,43 ± 0,19
Tolueno	11,19	0,63	5,7	11,19 ± 0,79
Etilbenzeno	2,82	0,15	5,2	2,82 ± 0,18
m,p - xileno	2,46	0,09	3,7	2,46 ± 0,11
o-xileno	1,59	0,08	5,3	1,59 ± 0,1

Tabela 17 - Resultados 2ª Campanha de Coleta 21 dias Método GC/MS SIM/PI

	21 dias (29/04 a 20/05/2008)			
Compostos	**Média µg/m³** (n = 5)	desvio padrão	coeficiente de variação (%)	intervalo de confiança (95%)
Benzeno	2,81	0,05	1,7	2,81 ± 0,06
Tolueno	15,67	0,77	4,9	15,67 ± 0,96
Etilbenzeno	3,64	0,24	6,5	3,64 ± 0,3
m,p - xileno	3,15	0,22	7	3,15 ± 0,28
o-xileno	1,93	0,1	5,4	1,93 ± 0,13

Na Tabela 18 estão reunidos todos os resultados da segunda campanha de coletas (n=20) obtidos pelo método GC/MS SIM/PI

Tabela 18 - Resultado geral 2ª Campanha de Coletas – Método GC/MS SIM/PI

	Resultados 2ª Coleta – Método GC/MS SIM – (µg/m³)				
Compostos Estatistica	**Benzeno**	**Tolueno**	**Etilbenzeno**	**m,p - xileno**	**o-xileno**
Média (n = 20)	2,59	11,96	2,88	2,69	1,71
Mediana	2,68	11,99	2,97	2,68	1,70
Mínimo	1,80	7,74	1,95	2,09	1,44
Máximo	3,30	16,62	3,94	3,40	2,07
Desvio padrão	0,44	2,90	0,63	0,45	0,21
Coeficiente de variação	17,12	24,22	21,94	16,61	12,1
Intervalo de confiança	2,59 ± 0,206	11,96 ± 1,351	2,88 ± 0,295	2,69 ± 0,209	1,71 ± ,096

Na Tabela 26 estão colocados todos os resultados das duas campanhas de coletas por coletor passivo (n=30) analisados utilizando os métodos GC/MS/SIM e GC/MS/SIM/PI, página 67.

Analisando separadamente cada período de 7, 10,14 e 21 dias da 2ª campanha de coletas para os valores de concentração obtidos com os coletores passivos radiais, não foram encontradas diferenças significativas entre as concentrações de cada um deles. As quatro figuras (Figura 12 - Boxplot de concentrações de BTEX 7 dias; Figura13 - Boxplot de concentrações de BTEX 10 dias; Figura 14 - Boxplot de concentrações de BTEX 14 dias; e Figura -15 - Boxplot de concentrações de BTEX 21 dias) ilustram este resultado. Cada diagrama resume a sua distribuição, sendo que os limites inferiores e superiores do retângulo representam respectivamente os percentis 25% e 75%, e o traço do meio a mediana (percentil 50%).

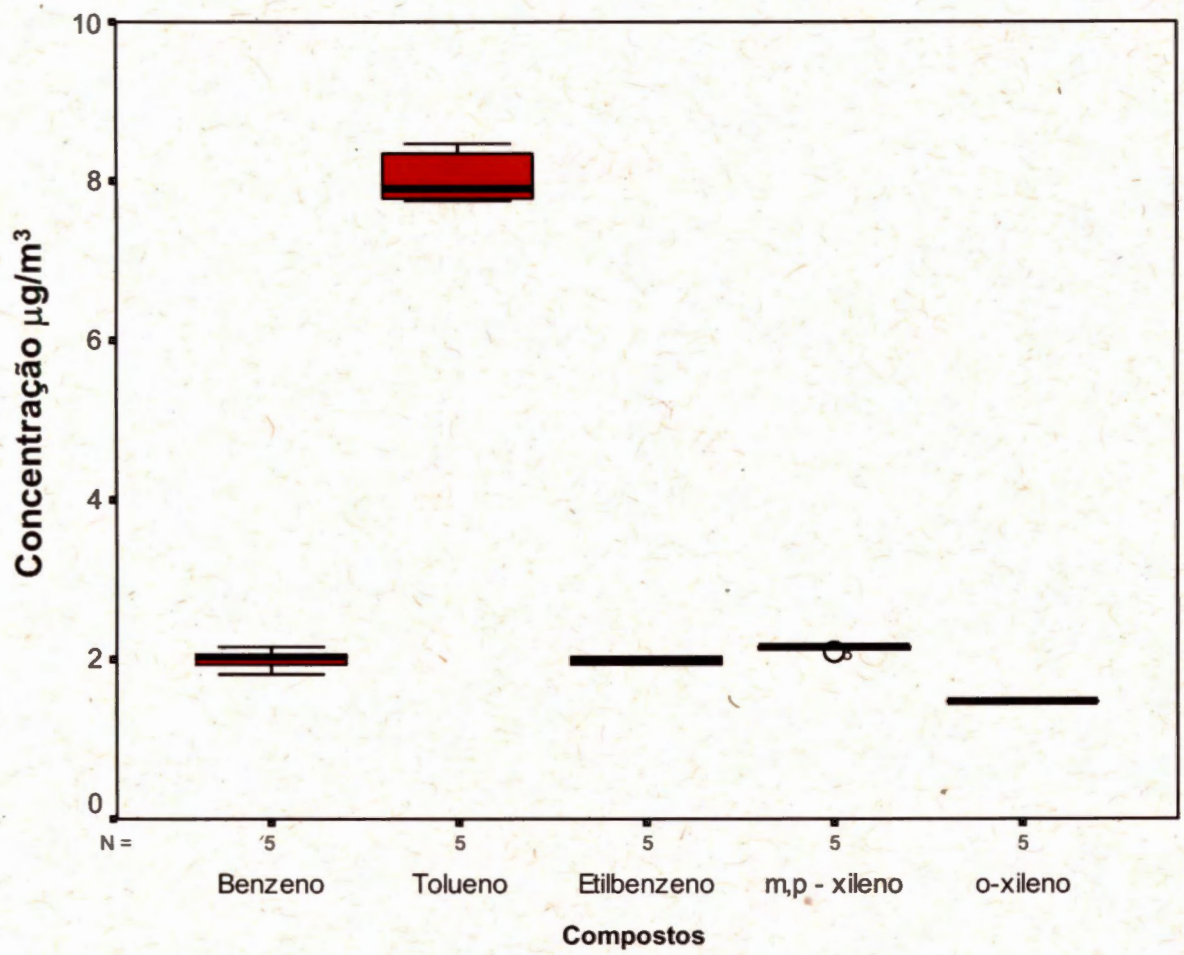


Figura 15 - Boxplot de concentrações de BTEX 7 dias da 2ª Campanha com coletores passivos radiais

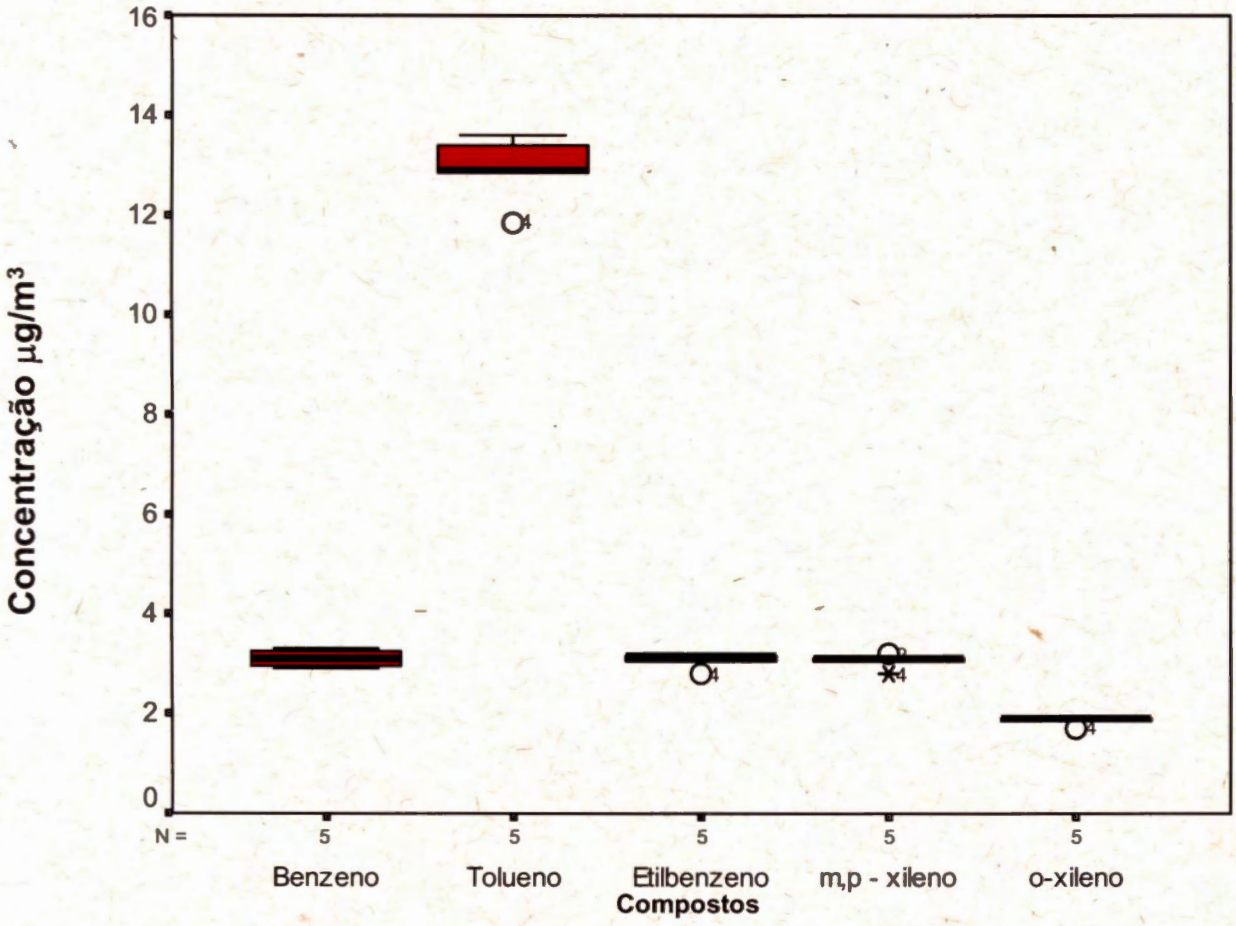


Figura16 - Boxplot de concentrações de BTEX 10dias da 2ª Campanha com coletores passivos radiais

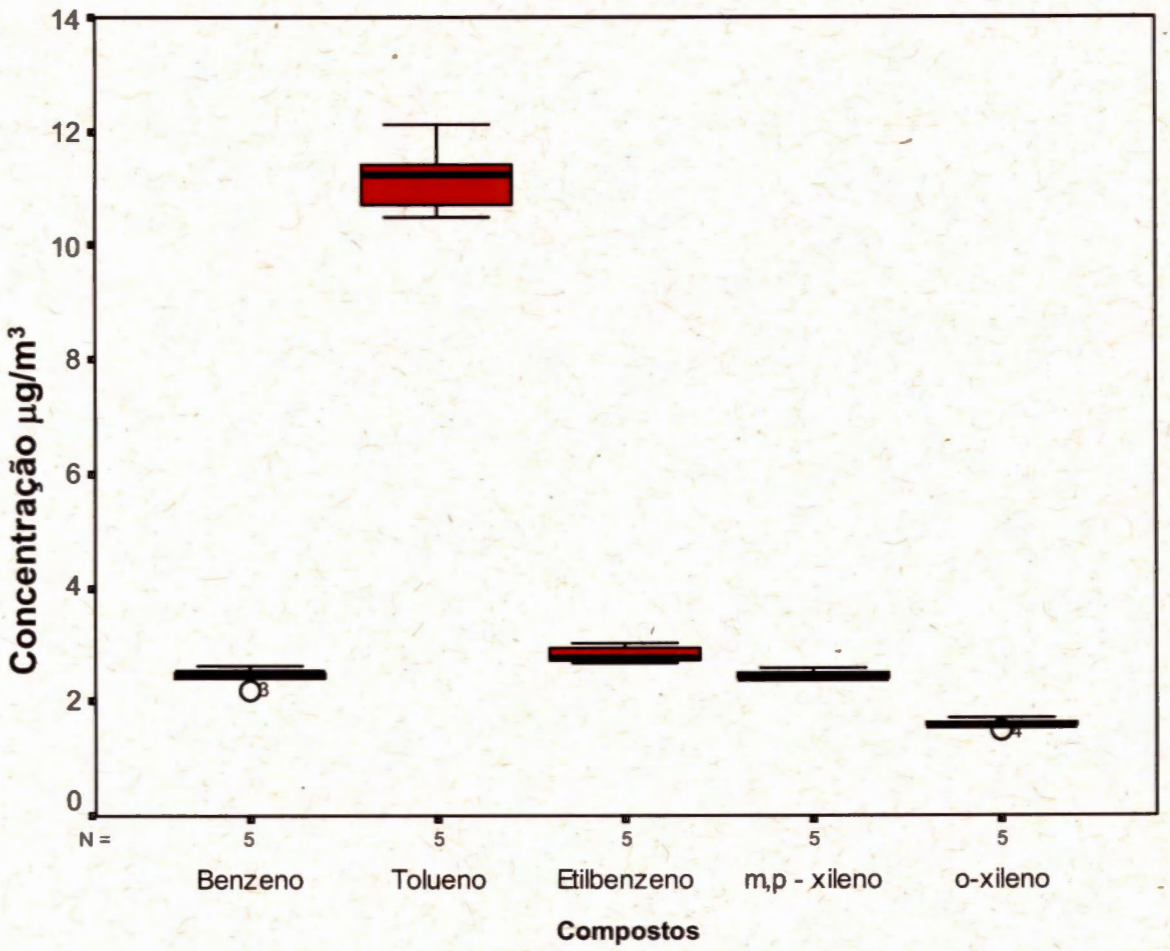


Figura 17 - Boxplot de concentrações de BTEX 14 dias da 2ª Campanha com coletores passivos radiais

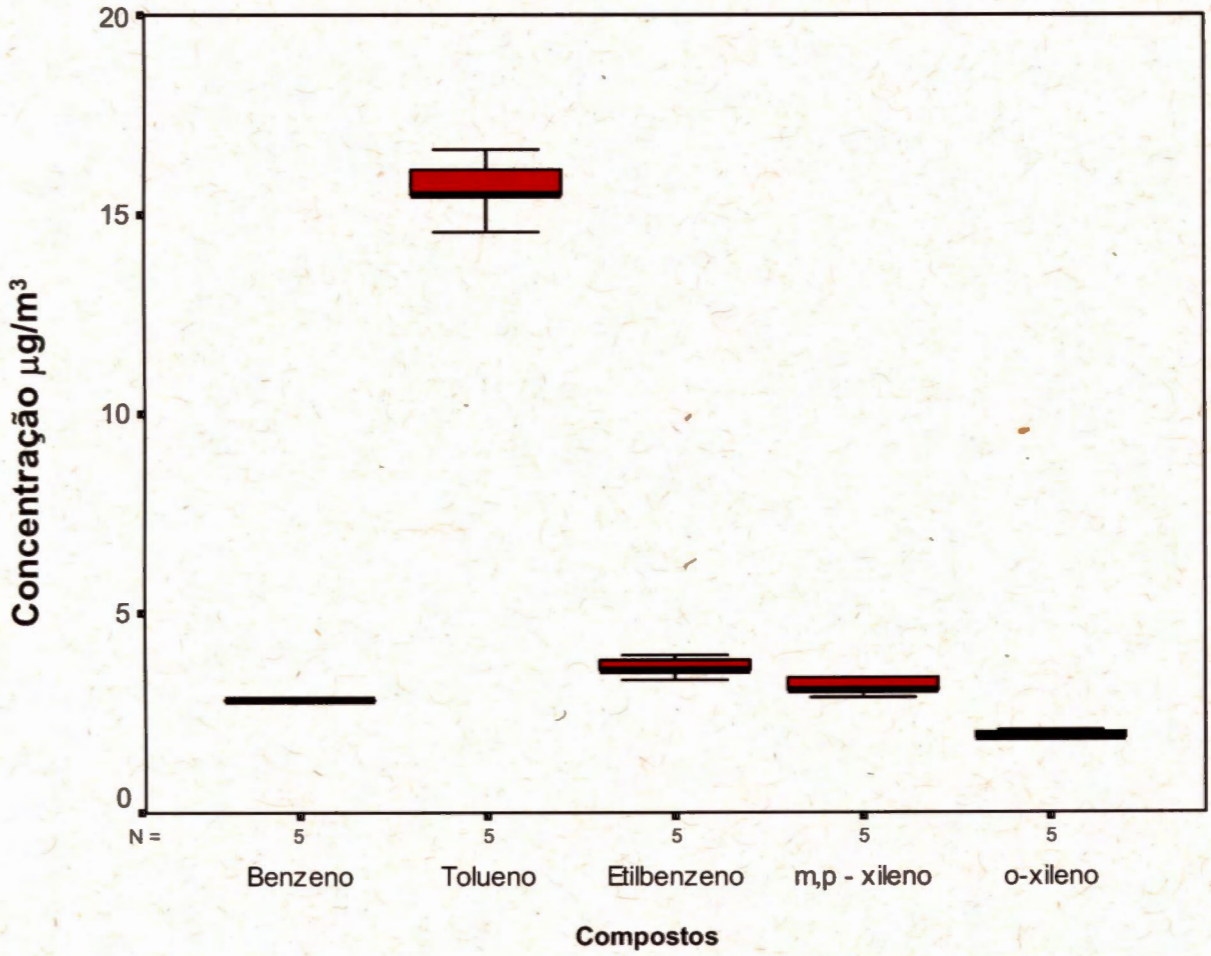


Figura -18 - Boxplot de concentrações de BTEX 21 dias da 2ª Campanha com coletores passivos radiais

A fim de saber se haveria diferença entre os resultados obtidos da 2ª campanha de coletas, realizada com coletores passivos radiais de 7 dias (n=5), 10 dias (n=5) e 14 dias (n=5), compreendendo os períodos de 7 dias (29/04 a 06/05/2008), 10 dias (29/04 a 09/05/2008), 14 dias (29/04 a 13/05/2008) e 21 dias (29/04 a 20/05/2008) quantificados pelo método GC/MS/SIM/PI, foi aplicado o método estatístico Anova para as médias dos resultados de concentrações de BTEX total destas coletas. Obteve-se, como resultado que não há diferença significativa entre elas pelos valores de $F_{calculado} < F_{crítico}$ conforme, a Tabela 19, na qual a variável (coluna) são os resultados das concentrações de BTEX total para cada período de coletas (7,10, 14 e 21 dias).

Tabela 19 - Anova: fator único para os valores de concentrações de BTEX total, em µg/m³, obtidos da 2ª campanha de com coletores passivos radiais de 7 dias (n=5), 10 dias (n=5) e 14 dias (n=5)

Grupos	Contagem	Soma	Média	Variância
BTEX 7 dias	5	15,62	3,124	7,64863
BTEX 10 dias	5	23,98	4,796	20,95378
BTEX 14 dias	5	20,49	4,098	15,92127
BTEX 21 dias	5	27,2	5,44	33,0935

ANOVA

Fonte de Variação	SS	gl	MS	$F_{calculado}$	Valor-P	$F_{crítico}$
Entre Grupos	14,76378	3	4,921258333	0,253616961	0,857612612	3,23886695
Dentro dos Grupos	310,4687	16	19,404295	--	--	--
Total	325,2325	19	--	--	--	--

4.2 Comparação dos resultados dos testes dos coletores passivos radiais com os obtidos pelo analisador automático Syntech Spectras GC955 série 600 BTEX analyser

Os resultados da 1ª e 2ª Campanhas de coletas automáticas analisadas pelo método GC/PID encontram-se nas Tabelas 20 e 21.

Tabela 20 - Resultados da 1ª Campanha de coletas automáticas - Método GC/PID

Compostos	Média ($\mu g/m^3$) 7 dias (01/04 a 08/04/2008) (n=5)	Média ($\mu g/m^3$) 10 dias (01/04 a 11/04/2008) (n=5)	Média ($\mu g/m^3$) 14 dias (01/04 a 15/04/2008) (n=5)
Benzeno	1,31	1,4	1,4
Tolueno	9,99	11,13	11,27
Etilbenzeno	2,8	3,05	2,88
m,p – xileno	5,3	5,62	5,57
o-xileno	2,18	2,4	2,4

Tabela 21 - Resultados da 2ª Campanha de coletas automáticas de 7, 10, 14 e 21 dias – Método GC/PID

Compostos	Média ($\mu g/m^3$) 7 dias (29/04 a 06/05/2008) (n=5)	Média ($\mu g/m^3$) 10 dias (29/04 a 09/05/2008) (n=5)	Média ($\mu g/m^3$) 14 dias (29/04 a 13/05/2008) (n=5)	Média ($\mu g/m^3$) 21 dias (29/04 a 20/05/2008) (n=5)
Benzeno	0,97	1,38	1,21	1,53
Tolueno	7,25	11,2	9,67	13,49
Etilbenzeno	1,54	3,01	2,49	3,46
m,p – xileno	3,65	5,7	4,98	6,49
o-xileno	1,28	2,15	1,79	2,4

Para saber se haveria diferença entre os resultados obtidos pelos métodos GC/MS/SIM/PI, com coleta passiva, e GC/PID, com coleta automática, aplicou-se o Teste t emparelhado para os valores de médias de concentração de BTEX total das coletas de 7 dias (2ª campanha). Obteve-se, como resultado, que não há diferença significativa entre elas, como se verifica pelos valores de $t_{calculado} < t_{crítico}$, pelo valor do coeficiente de correlação de Pearson de 0,93 e hipótese para diferença entre as médias, conforme a Tabela 22.

Tabela 22 - Teste t emparelhado para os valores de médias de concentração de BTEX total das coletas passiva e automática de 7 dias (29/04 a 06/05/2008)

	Variável 1 método GC/PID	**Variável 2 método GC/MS/SIM/PI**
Média	2, 938	3, 124
Variância	6, 91917	7, 64863
Observações	5	5
Correlação de Pearson	0, 931420082	--
Hipótese da Diferença de médias	0	--
Graus de liberdade	4	--
t Stat	-0, 412604533	--
P(T<=t) uni-caudal	0, 350526478	--
t Crítico uni-caudal	2, 131846486	--
P(T<=t) bi-caudal	0, 701052957	--
t Crítico bi-caudal	2, 776450856	--

Da mesma forma, aplicou-se o Teste t emparelhado para os valores de médias de concentração de BTEX total das coletas de 10 dias (2ª campanha). Obteve-se o resultado de que não há diferença significativa entre a coleta passiva quantificada pelo método GC/MS/SIM/PI e a coleta automática quantificada pelo método GC/PID como se verifica pelos valores de $t_{calculado} < t_{crítico}$, do coeficiente de correlação de Pearson e da hipótese para diferença entre as médias, conforme Tabela 23.

Tabela 23 - Teste t emparelhado para os valores de médias de concentração de BTEX total das coletas passiva e automática de 10 dias (29/04 a 09/05/2008)

	Variável 1 método GC/PID	**Variável 2 método GC/MS/ SIM/PI**
Média	4, 688	4, 796
Variância	15, 90757	20, 95378
Observações	5	5
Correlação de Pearson	0, 919707	--
Hipótese da diferença de médias	0	--
Graus de liberdade	4	--
t Stat	-0, 13337	--
P(T<=t) uni-caudal	0, 450172	--
t Crítico uni-caudal	2, 131846	--
P(T<=t) bi-caudal	0, 900344	--
t Crítico bi-caudal	2, 776451	--

Da mesma forma, aplicou-se o Teste t emparelhado para os valores de médias de concentração de BTEX total das coletas passiva e automática de 14 dias (2ª campanha) e obteve-se como resultado, que não há diferença significativa entre elas ao serem quantificadas pelos os métodos GC/MS/SIM/PI e GC/PID, como se verifica pelos valores de $t_{calculado} < t_{crítico}$, pelo coeficiente de correlação de Pearson que é de 0, 92 e hipótese para diferença entre as médias, conforme Tabela 24

Tabela 24 - Teste t emparelhado para os valores de médias de concentração de BTEX total das coletas passiva e automática de 14 dias (29/04 a 09/05/2008)

	Variável 1 método GC/PID	**Variável 2 método GC/MS/ SIM/PI**
Média	4, 028	4, 098
Variância	12, 0134	15, 9213
Observações	5	5
Correlação de Pearson	0, 91707	--
Hipótese da diferença de médias	0	--
Graus de liberdade	4	--
t Stat	-0, 0977	--
P(T<=t) uni-caudal	0, 46345	--
t Crítico uni-caudal	2, 13185	--
P(T<=t) bi-caudal	0, 92689	--
t Crítico bi-caudal	2, 77645	--

BIBLIOTECA / CIR
FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Da mesma forma, aplicou-se o Teste t emparelhado para os valores de médias de concentração de BTEX total das coletas passiva e automática de 14 dias (2ª campanha) e obteve-se, como resultado, que não há diferença significativa entre elas ao serem quantificadas pelos métodos GC/MS/SIM/PI e GC/PID, como se verifica pelos valores de $t_{calculado} < t_{crítico}$, pelo coeficiente de correlação de Pearson e hipótese para diferença entre as médias, conforme a Tabela 25.

Tabela 25 - Teste t emparelhado para os valores de médias de concentração de BTEX total das coletas passiva e automática de 21 dias (29/04 a 20/05/2008)

	Variável 1 método GC/PID	**Variável 2 método GC/MS/ SIM/PI**
Média	5, 474	5,44
Variância	23, 58733	33,0935
Observações	5	5
Correlação de Pearson	0, 9364708	--
Hipótese da diferença de médias	0	--
Graus de liberdade	4	--
t Stat	0, 0364404	--
P(T<=t) uni-caudal	0, 4863386	--
t Crítico uni-caudal	2, 1318465	--
P(T<=t) bi-caudal	0, 9726773	--
t Crítico bi-caudal	2, 7764509	--

Na Tabela 26 estão colocados todos os resultados das duas campanhas de coletas por coletor passivo (n=30) analisados utilizando os métodos GC/MS/SIM e GC/MS/SIM/PI.

Tabela 26 - Resultado Geral de Concentração por Coletores Passivos 1ª e 2ª campanha

	Resultado geral de concentração Métodos GC/MS/SIM e GC/MS/SIM/PI ($\mu g/m^3$)				
Compostos Estatistica	**Benzeno**	**Tolueno**	**Etilbenzeno**	**m,p - xileno**	**o-xileno**
Média (n = 30)	2,59	12,23	3,00	2,77	1,82
Mediana	2,56	11,82	3,06	2,73	1,81
Mínimo	1,80	7,74	1,95	2,09	1,44
Máximo	3,32	17,23	4,06	3,80	2,52
Desvio padrão	0,43	2,84	0,63	0,50	0,30
Coeficiente de variação	16,72	23,24	21,04	17,98	16,42
Intervalo de confiança	2,59 ± 0,16	12,23 ± 1,06	3,00 ± 0,24	2,77 ± 0,19	1,82 ± 0,11

4.3 Regressão linear para os valores de médias de concentração de BTEX total obtidos com coleta passiva e automática com os métodos GC/MS/SIM/PI e GC/PID

Os valores do coeficiente de correlação de Pearson obtidos no item anterior (Tabelas 22 a 25) sugerem que a probabilidade desta relação ser linear é alta. Desse modo, a etapa seguinte foi determinar a melhor reta que passa pelos valores de médias de concentração de BTEX total das coletas passiva e automática de 7, 10, 14 e 21 dias (2ª campanha) quantificados com os métodos GC/MS/SIM/PI e GC/PID, conforme as Figuras 16 a 19.

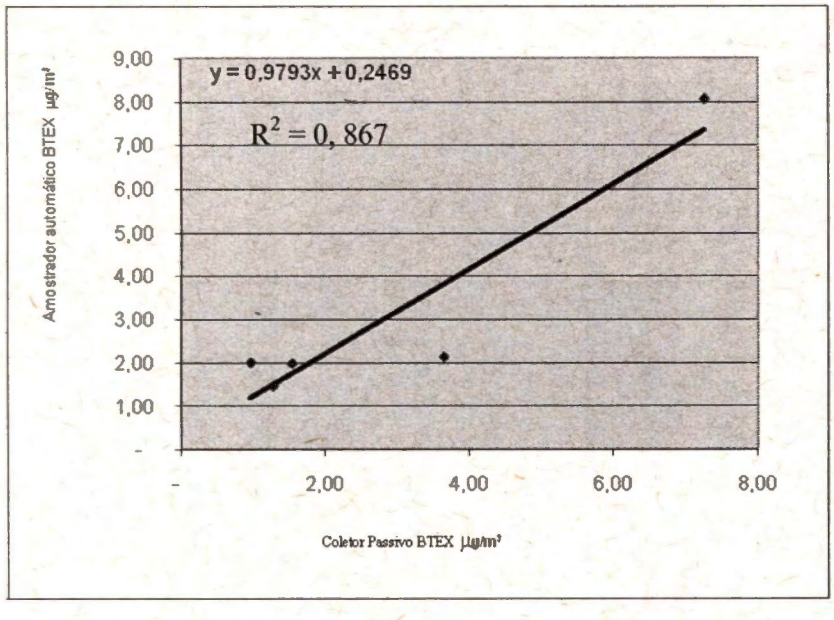


Figura 19 - Gráfico da regressão linear para os valores de médias de concentração de BTEX total em (µg/m³) para coleta de 7 dias (2ª campanha) obtidos com os métodos GC/MS/SIM/PI e GC/PID (R= 0, 931)

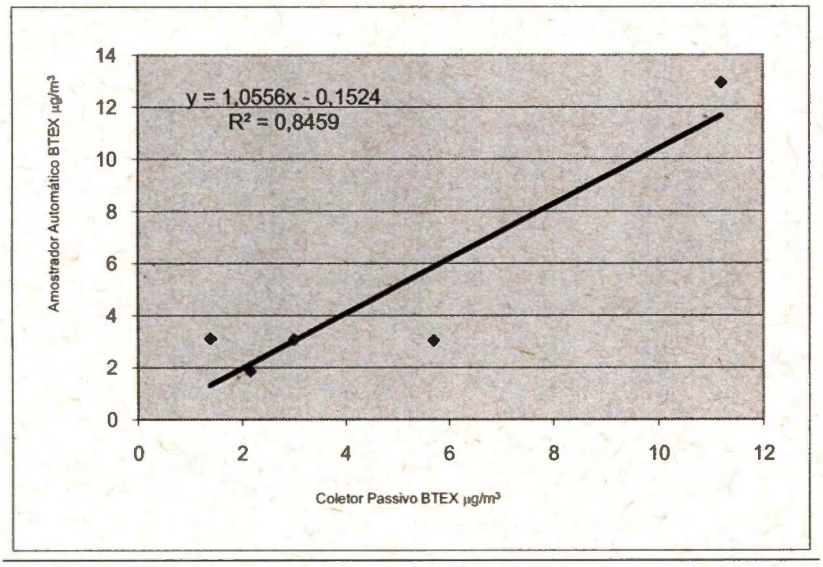


Figura 20 - Gráfico da regressão linear para os valores de médias de concentração de BTEX total em (µg/m³) para coleta de 10 dias (2ª campanha) obtidos com os métodos GC/MS/SIM/PI e GC/PID (R= 0,917)

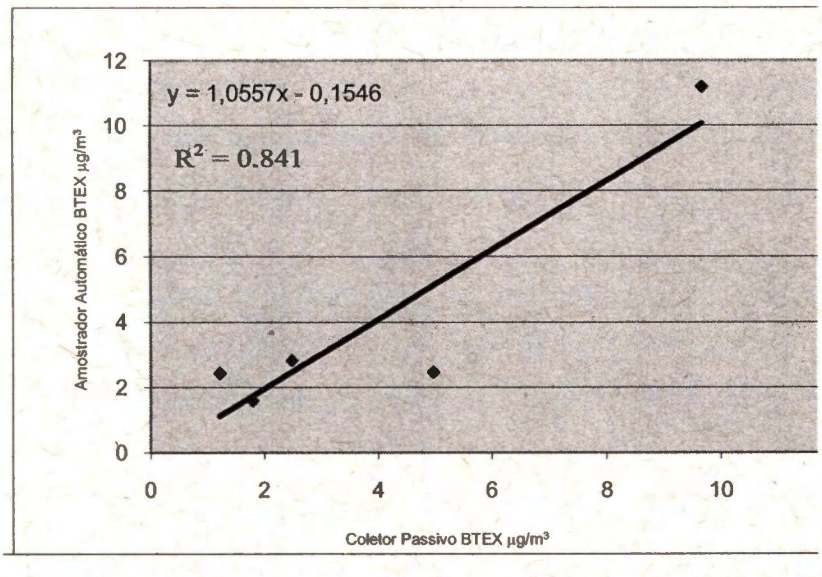


Figura 21 - Gráfico da regressão linear para os valores de médias de concentração de BTEX total em (µg/m³) para coleta de 14 dias (2ª campanha) obtidos com os métodos GC/MS/SIM/PI e GC/PID (R= 0,917)

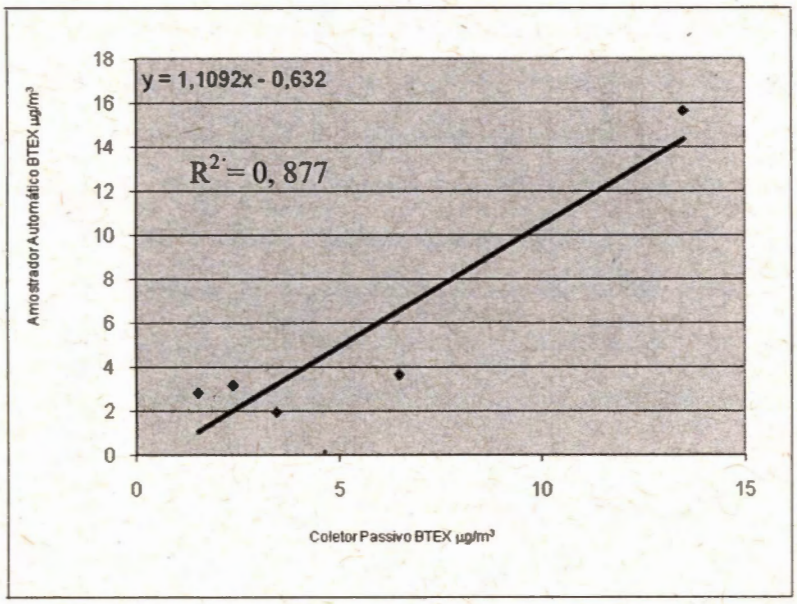


Figura 22 - Gráfico da regressão linear para os valores de médias de concentração de BTEX total em (µg/m3) para coleta de 21 dias (2ª campanha) obtidos com os métodos GC/MS/SIM/PI e GC/PID(R= 0, 936)

Os coeficientes de correlação linear encontrados, (R) de 0, 931 (7dias), de 0, 917 (10 dias), de 0, 917 (14 dias) e de 0, 936 (21 dias), demonstram que os valores obtidos pelos coletores passivos estão fortemente correlacionados com os respectivos valores obtidos pelos monitores automáticos na faixa de aproximadamente 0,5 a 15 $\mu g/m^3$.

As comparações das médias dos valores provenientes do analisador de BTEX com os correspondentes valores provenientes dos coletores passivos foram apresentadas nas figuras anteriores. Como o analisador de BTEX coleta amostras discretas e os coletores passivos são expostos continuamente, os dois métodos não podem ser comparados em senso estrito. Contudo, durante os períodos de 7, 10, 14 e 21 dias, o número de análises, aproximadamente 700, 1.000, 1.400 e 2.100, respectivamente efetuadas pelo analisador automático de BTEX é suficientemente grande para dar uma boa aproximação da concentração média.

Na Tabela 27, encontram-se os resultados das campanhas de coleta passiva de BTEX na atmosfera urbana da cidade de São Paulo, obtidos por Albuquerque (2007), em coletor tipo tubo de aço inoxidável, preenchido com o adsorvente TENAX TA e analisadas por dessorção térmica acoplada a um cromatógrafo a gás com detecção por ionização de chama. Ao lado encontram-se os resultados obtidos neste trabalho.

Na Tabela 28, encontram-se os resultados das campanhas de coleta automática de BTEX na atmosfera urbana da cidade de São Paulo obtidos pelo aparelho BTEX Syntech Spectra GC 995, com coletor adsorvente TENAX GR, e analisados por dessorção térmica acoplada a um cromatógrafo a gás com detecção por ionização fotométrica GC/PID. Ao lado, encontram-se os resultados obtidos neste trabalho por coletor passivo radial e dessorção química e quantificação por GS/MS no mesmo ponto de coletas, Estação Pinheiros de Avaliação da Qualidade do Ar.

Tabela 27 - Resultados das campanhas de coleta passiva de BTEX na atmosfera de São Paulo encontrados por Albuquerque (2007) e neste trabalho no mesmo ponto de coletas

	Concentração Média ($\mu g/m^{-3}$)							
Compostos	Monitoramento Passivo Primavera -verão 2004-2005 Albuquerque	Monitoramento Passivo outono -inverno 2004-2005 Albuquerque	Monitoramento Passivo Radial Estação Pinheiros 1ª Campanha abril 2008 01/04 a 15/04			Monitoramento Passivo Radial Estação Pinheiros 2ª Campanha maio 2008 29/04 a 20/05		
			10 dias	14 dias	7 dias	10 dias	14 dias	21 dias
Benzeno	1,5	2,7	2,46	2,77	2,00	3,10	2,43	2,81
Tolueno	12,1	22,4	11,47	14,10	8,05	12,93	11,19	15,67
Etilbenzeno	3,2	5,2	3,11	3,36	1,98	3,07	2,82	3,64
m,p-Xileno	6,3	9,7	2,74	3,10	2,13	3,03	2,46	3,15
o- Xileno	2,1	3,6	1,95	2,14	1,46	1,85	1,59	1,93

Tabela 28 - Resultados das campanhas de coleta automática pelo aparelho BTEX Syntech Spectra GC 995 na atmosfera de São Paulo e por este trabalho no mesmo ponto de coletas por coletor passivo radial

	Concentração Média BTEX (μg/m³)											
Compostos	Coleta Automática BTEX - Syntech Spectra GC 995 1ª Campanha/abril 2008 01/04 a 15/04			Coleta Automática BTEX - Syntech Spectra GC 995 2ª Campanha/maio 2008 29/04 a 20/05			Coleta Passiva Radial e GC/MS 1ª Campanha/abril 2008 01/04 a 15/04			Coleta Passiva Radial e GC/MS 2ª Campanha/maio 2008 29/04 a 20/05		
	10 dias	14 dias	7 dias	10 dias	14 dias	21 dias	10 dias	14 dias	7 dias	10 dias	14 dias	21 dias
Benzeno	1,4	1,4	0,97	1,38	1,21	1,53	2,46	2,77	2	3,1	2,43	2,81
Tolueno	11,13	11,27	7,25	11,20	9,67	13,49	11,47	14,1	8,05	12,93	11,19	15,67
Etilbenzeno	3,05	2,88	1,54	3,01	12,49	3,46	3,11	3,36	1,98	3,07	2,82	3,64
m,p- Xileno	5,62	5,57	3,65	5,70	4,98	6,49	2,74	3,1	2,13	3,03	2,46	3,15
o- Xileno	2,40	2,40	1,28	2,15	1,79	7,40	1,95	2,14	1,46	1,85	1,59	1,93

Tabela 29 - Resultados de Análise do material BTEX certificado Radiello através do método GC/MS/SIM/PI

Concentrações em µg/mL

	Tubo A		Tubo B		Tubo C	
	Valor Certificado	Média (n = 3)	Valor Certificado	Media (n = 3)	Valor Certificado	Media (n = 3)
Benzeno	0,811	1,24	8,23	9,53	41,6	44,02
Tolueno	1,56	1,79	15,7	18,24	78,1	99,01
Etilbenzeno	0,731	1,27	7,46	7,82	37,3	45,35
m,p - xileno	0,742	1,14	7,51	7,39	37,7	45,16
o-xileno	0,656	0,99	6,79	6,58	34,2	37,36

Acima estão apresentados, na Tabela 29, os resultados de análise do material BTEX certificado Radiello através do método GC/MS/SIM/PI.

Além disso, a capacidade e a eficiência da extração dos cartuchos dos BTEX foram testadas (Anexo 3).

A seguir, estão apresentados, nas Tabelas 30 e 31, os dados de outras variáveis medidas nos períodos das 1ª e 2ª campanhas de coletas como umidade, velocidade do vento e temperatura, visto que são parâmetros determinantes para o emprego dos coletores passivos radiais Radiello. Durante o período de estudos, estes parâmetros apresentaram valores dentro da faixa permitida para uso. A taxa de amostragem para cada composto orgânico volátil tem um valor de referência a 298 K que comporta uma variação de ± 5% para cada variação de10° C (acima ou abaixo) da temperatura de 25° C. A taxa de amostragem é invariante com a umidade na faixa 15-90% e com a velocidade do vento entre 0,1 e 10 m/s.

Tabela 30 – Parâmetros meteorológicos médios, ano 2008 - Estação Pinheiros - 1ª Campanha de coletas

Dados Metereológicos – 1ª Campanha de coletas				
		Velocidade do vento m/s	**Umidade** %	**Temperatura** °C
7 dias (01/04 a 07/04)	Média	0,99	73,08	20,58
	Máx	2,07	90,14	25,03
	Min	0,00	53,57	17,59
	Mediana	1,20	73,00	20,90
10 dias (01/04 a 10/04)	Média	0,94	73,04	21,26
	Máx	2,11	88,80	26,28
	Min	0,00	52,50	18,11
	Mediana	1,10	74,00	20,60
14 dias (01/04 a 14/04)	Média	0,98	71,05	21,74
	Máx	2,20	88,57	27,02
	Min	0,00	49,71	18,10
	Mediana	1,20	73,00	20,90

FONTE: CETESB (dados brutos)

Tabela 31 - Parâmetros meteorológicos médios, ano 2008 - Estação Pinheiros - 2ª Campanha de coletas

Dados Metereológicos – 2ª Campanha de coletas				
		Velocidade do vento m/s	**Umidade** %	**Temperatura** °C
7 dias (29/04 a 05/05)	Média	1,3	79,0	15,7
	Máx	1,7	81,7	16,5
	Min	0,9	73,0	14,5
	Mediana	1,7	72,0	16,5
10 dias (29/04 a 08/05)	Média	1,0	78,4	14,9
	Máx	1,2	79,8	15,3
	Min	0,7	74,1	13,9
	Mediana	1,5	70,0	16,5
14 dias (29/04 a 12/05)	Média	1,2	76,7	14,9
	Máx	1,2	77,9	15,1
	Min	0,8	73,8	14,1
	Mediana	1,5	69,0	16,4
21 dias (29/04 a 19/05)	Média	1,1	66,2	17,5
	Máx	2,3	83,2	22,9
	Min	0,3	43,7	13,9
	Mediana	1,3	69,0	16,6

FONTE: CETESB (dados brutos)

A seguir, são apresentados os valores dos parâmetros de qualidade do ar para os poluentes CO, NO_2 e O_3. Estes valores revelaram condições de qualidade do ar de boa à regular nos períodos das campanhas estudadas.

Tabela 32 - Parâmetros de qualidade do ar, ano 2008, 1ª campanha de coletas

Estação Pinheiros de Avaliação de Qualidade do Ar

	Qualidade do Ar – 1ª Campanha de coletas			
	CO ppm		**NO_2** µg/m³	**O_3** µg/m³
	Média horária	Média 8 h	Média horária	Média horária
		7 dias		
Média	1,0	1,0	49,2	8,5
Máx	2,9	2,3	103	69
Min	0,3	0,4	17	0
Mediana	0,9	0,9	44	1
		10 dias		
Média	1,1	1,1	51,1	8,0
Máx	3,9	2,9	112	69
Min	0,3	0,4	17	0
Mediana	1	1	47	1
		14 dias		
Média	1,1	1,1	48,7	8,6
Máx	3,9	3	112	69
Min	1	1	45	1
Mediana	0,2	0,3	16	0

FONTE: CETESB (dados brutos)

Tabela 33 - Parâmetros de qualidade do ar, ano 2008, 2ª campanha de coletas

Estação Pinheiros de Avaliação de Qualidade do Ar

Qualidade do Ar – 2ª Campanha de coletas				
	CO ppm		**NO_2** µg/m³	**O_3** µg/m³
	Média horária	Média 8 h	Média horária	Média Horária
		7 dias		
Média	0,9	0,9	40,7	8,0
Máx	3,3	2,5	85	34
Min	0,2	0,3	2	0
Mediana	0,7	0,7	40	4
		10 dias		
Média	1,1	1,1	41,1	9,1
Máx	3,3	3	143	71
Min	0,2	0,3	1	0
Mediana	0,9	1	40	1
		14 dias		
Média	1,0	1,0	41,1	9,4
Máx	3,3	3	143	71
Min	0,75	0,7	40	4
Mediana	0,2	0,3	1	0
		21 DIAS		
Média	1,2	1,2	41,1	9,2
Máx	7,4	6,2	143	87
Min	0,9	0,9	40	2
Mediana	0,2	0,3	1	0

FONTE: CETESB (dados brutos)

5 CONCLUSÕES

Os BTEX foram detectados e quantificados nas duas campanhas de coleta por meio de coletores passivos radiais e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa.

- Os resultados, obtidos em duas campanhas de 7, 10 e 14 dias apresentaram coeficientes de variação nem sempre dentro de valores aceitáveis, mas próximos ao aceitável para análise de traços que é de 20%, quando utilizado o método GC/MS/SIM. (HORWITZ 1982 citado por WOOD 1999 e BRITO 2003).
- O método GC/MS/SCAN não se mostrou adequado para etilbenzeno e xilenos, pois apresentou coeficientes de variação acima do aceitável para análise de traços que é de 20%.
- O método que utiliza o padrão interno (GC/MS/SIM/PI) mostrou-se como o mais adequado, com coeficientes de variação menores que 10% em coletas de 7, 10, 14 e 21 dias para todos os compostos.
- Os valores médios de benzeno da segunda campanha em coleta passiva (20 coletas em quatro períodos), pelo método GC/MS/SIM/PI, variaram de 2 $\mu g/m^3$ a 3,1 $\mu g/m^3$; os valores de tolueno variaram de 8,05 $\mu g/m^3$ a 15,67 $\mu g/m^3$; os valores de etilbenzeno variaram de 1,98 $\mu g/m^3$ a 3,64 $\mu g/m^3$; os valores de m,p-xilenos variaram de 2,13 $\mu g/m^3$ a 3,15 $\mu g/m^3$ e os valores de o-xileno variaram de 1,46 a 1,93 $\mu g/m^3$.

Os valores médios acima citados em cada período de coleta (7, 10, 14 e 21 dias) pelo método GC/MS/SIM/PI demonstraram não ser estatisticamente diferentes ao nível de 95% (método ANOVA), quando estes dados foram analisados na forma de BTEX total.

Os valores médios acima citados em cada período de coleta (7, 10, 14 e 21 dias) pelo método GC/MS/SIM/PI, não diferiram significativamente daqueles obtidos pelo amostrador automático Syntech Spectras GC955 serie 600 BTEX analyser, ao nível de 95% (Teste t emparelhado), quando estes dados foram analisados na forma de BTEX total.

Os coeficientes de correlação linear (R) da regressão linear aplicada aos valores médios acima citados em cada período de coleta (7, 10, 14 e 21 dias) pelo método GC/MS/SIM/PI, em torno de 0,93, nos quatro períodos analisados na 2ª campanha, demonstram que os valores obtidos pelos coletores passivos estão fortemente correlacionados aos respectivos valores obtidos pelo amostrador/analisador automáticoSyntech Spectras GC955 serie 600 BTEX analyser para os valores de BTEX total.

O conhecimento destes valores propicia embasamento para o planejamento de ações para minimizar a exposição aos BTEX, principalmente ao benzeno,revelando que o método passivo com coletor radial é uma alternativa de menor custo que o método automático, podendo ser de extrema utilidade no monitoramento da concentração desses poluentes em locais sem suprimento de energia elétrica.

Este trabalho de pesquisa realizado foi o primeiro a ser desenvolvido sobre compostos orgânicos voláteis na região de estudo, com a utilização de coleta passiva por meio de coletores radiais, trazendo, assim, informações importantes sobre a aplicação desses coletores práticos, de fácil aplicação e de menor custo para medida das exposições aos compostos BTEX presentes na atmosfera urbana de São Paulo.

6. SUGESTÕES

Ações de gerenciamento devem ser propostas no sentido de medir amplamente os BTEX em ambiente urbanos com o uso dos equipamentos e métodos estudados para coleta passiva radial, dessorção química e quantificação por GC/MS.

Sugere-se que a sua aplicação prática seja precedida por testes de validação completa.

7. REFERÊNCIAS

Abrantes R, Assunção J V, Hirai. EY. Caracterização das emissões de aldeídos de veículos do ciclo diesel. Revista de Saúde Pública. 2005; 39 (3): 479-485

Abrantes R, Assunção J.A,. Pesquero C.R. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust. Atmospheric Environment. 2004; 38: 1631-1640.

Albuquerque E L. Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da região metropolitana de São Paulo. [tese de doutorado]. Campinas: Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas; 2007.

Angiuli LA, Bruno PA, Caputi MA, Caselli MA, Gennaro GAB, Rienzo, MA. Radial passive amostradors for air quality monitoring in field. Comparison with a BTEX automatic analyser. Preliminary results. Fresenius Environmental Bulletin. 2003; 12 (10):1167-1172

Assunção JV, Pesquero CR, Bruns RE, Carvalho LRF. Dioxins and Furans in the atmosphere of Sao Paulo city, Brazil. Chemosphere. 2005; 58(10):1391-1398.

Baldan A, Perez Ballesta P, Cancelinha J, De Saeger E. Laboratory test for the validation of the Radiello diffusive sampler. In: Cocheo V, De Saeger E, Kotzias D.(editores). Proceedings of International Conference Air Quality in Europe Challenges for the 2000s. Venice 19 - 21 May 1999. p. 212.

Ballach, J., Greuter, B., Schultz, E., Jaeschke, W. Variations of uptake rates in benzene diffusive sampling as function of ambient conditions. The Science of Total Environment. 1999; 243 - 244: 203-217.

Begerow J, Jermann E, Keles T. Passive sampling for volatile organic compounds in air at environmentally relevant concentration levels. Fresenius J Anal Chem. 1995; 351: 549 - 554

Bloemen H, Burn J. Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment. London: Blackie Academic; 1995.

Brasil. Resolução CONAMA n. ° 003/1990. Estabelece Padrões de Qualidade do Ar e Amplia o Número de Poluentes Atmosféricos Passíveis de Monitoramento e Controle. Coletânea de Legislação Ambiental.

Brito N M, Ribeiro ML. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. Pesticidas: Rev. Ecotox. Meio Amb. 2003,13, 129 – 146.

Brocco D, Fratarcangeli R, Lepore R, Petricca M, Ventrone I. Determination of aromatic hydrocarbons inn urban air of Rome. Atmospheric Environment. 1997; 31 (4): 557 - 566.

Brown RH. The use of diffusive samplers for monitoring of ambient air. Pure Appl Chem. 1993;65:1859 - 1874.

Brown R H. Monitoring volatile organic compounds in air - the development of ISO standards and a critical appraisal of the methods. J Environ Monit. 2002 Dec;4(6):112N-118N.

Bruno PA, Caputi MA, Caselli MA, De Gennaro GAB, De Rienzo MA. Reliability of a BTEX radial diffusive sampler for thermal desorption: field measurements. Atmospheric Environment. 2005; 39:1347 – 1355

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment. Benzene Canada-Wide Standard. Phase 1. National Summary. Annual Progress Report. - December 2001. Winnipeg; 2002.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório da Qualidade do ar no Estado de São Paulo 2005. São Paulo; 2005

CDC - Centers for Disease Control and Prevention Glossary of Volatile Organic Compounds. Disponível em http://www.cdc.gov/nceh/clusters/fallon/Glossary-VOC.pdf. Acesso em: 8 out. 2007

Ciccioli P, Cecinato A, Brancaleoni E, Frattoni M. Use of carbon adsorption traps combined with high resolution gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of polar and non-polar C_4-C_{14} hydrocarbons involved in photochemical smog formation. Journal of High Resolution Chromatography. 1992; 15(2): 75-84.

Ciccioli P. VOCs and air pollution. In: Bloemen HJT, Burn J. (Coord.). Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment. Glasgow: Blackie Academic & Professional; 1995.

Cocheo V, Boaretto C, Sacco P. High uptake rate radial diffusive sampler suitable for both solvent and thermal desorption. Am Industrial Hyg Assoc J. 1996; 57: 897-904.

Batesa M, Gonzalez-Flesca N, Cocheo V, Sokhib R. Ambient volatile organic compound monitoring by diffusive sampling. Compatibility of high uptake rate samplers with thermal desorption. Analyst. 1997, 122: 1481-1484.

Colón M, Pleil JD, Hartlage TA, Guardani ML, Martins MH. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of Sao Paulo, Brazil. Atmospheric Environment. 2001; 35: 4017 - 4031.

Crump DR. Volatile Organic Compounds in Indoor Air. In: Hester RE, Harrison RM. (Org.). Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 1995. v. 4, cap. 7, p. 109-124.

Cruz LPS, Campos V P. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos. Aplicação ao SO_2. Quim. Nova. 2002; 25(3): 406-411.

Derwent R.G. Sources, Distributions, and Fates of VOC in Atmosphere. In: Hester, RE, Harrison RM. (Org.). Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 1995. v. 4, cap.1, p.1-16.

Dettmer K, Engewald W. Ambient air analysis of volatile organic compounds using adsorptive enrichment. Chromatographia. 2003; 57 Suppl: 339-346

Fernandes MB, Brickus LSR, Moreira JC, Cardoso JN. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. Chemosphere. 2002; 47: 417-425.

Fuselli S, Paduano S, Soriero A. Andamenti stagionali di alcuni composti organici volatili all'interno ed all'esterno di abitazioni situate in zone caratterizzate da differenti intensità di traffico veicolare nella città di Roma. Ann Inst Super Sanità. 2002; 38(2):175-185.

Gioda A, et al. Evaluation of air quality in Volta Redonda, the main metallurgical industrial city in Brazil. J. Braz. Chem. Soc. 2004; 15(6): 856-864

Gioda A, Aquino Neto FR. Análise do teor de BTEX em amostras de ar coletadas no município de Volta Redonda. In: XXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ; 2000. Poços de Caldas,(MG). Livro de Resumos da XXIII RA SBQ. São Paulo. 2000, 1, AB-87.

Grob K, Grob J. Gas-Liquid Chromatographic-Mass Spectrometric investigation of C_6-C_{20} organic compounds in an urban atmosphere. Journal of Chromatography.1971; 62:1-13.

Gouveia N et al. Respiratory and cardiovascular hospitalizations associated with air pollution in the city of São Paulo. Brazil. Cad. Saúde Pública. 2006; 22 (12):2669-2677

Grosjean E, Grosjean D, Rasmussen RA. Ambient Concentrations. Sources. Emission Rates. and Photochemical Reactivity of C_2-C_{10} Hydrocarbons in Porto Alegre. Brazil. Environ. Sci. Technol. 1998a; 32(14):2061-2069.

Grosjean E, Rasmussen RA, Grosjean D. Ambient levels of gas phase pollutants. in Porto Alegre, Brasil. Atmospheric Environment. 1998b; 32(20):3371-3379.

Kelessis AG, Petrakakis MJ, Zoumakis NM. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in urban air of Thessaloniki, Greece. Environmental Toxicology. 2006; 21(4): 440-443.

Kozdron-Zabiegala B, Namiesnik N, Przyjazny A. Use of passive dosimeters for evaluation of the quality of indoor and outdoor air. Indoor Environ. 1995; 4:189.-203.

Health and Safety Executive. Volatile organic compounds in air. MDHS 88 Laboratory method using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography. HSE Books; 1997

IARC - International Agency for Research on Cancer. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Suppl 7: Overall Evaluations of Carcinogenecity.

an Updating of IARC Monographs. Lyon. France: International Agency for Research on Cancer. pp 1-42. 1987

Ioffe BV, Isidorov VA, Zenkevich IG. Gas Chromatographic-Mass Spectrometric determination of volatile organic compounds in an urban atmosphere. Journal of Chromatography.1977; 142: 787-795.

Jones G, Gonzales-Flesca N, Sokhi RS, Mcdonald T, MA M. Mesurament and interpretation of concentration of urban atmospheric organis compounds. Environmetal Monitoring and Assessment.1998; 52: 107-121.

Lonneman WA. Aromatic hydrocarbons in the atmosphere of the Los Angeles basin. Environ. Sci. Technol.1968; 2: 1017 - 1020.

Martins EM. et al. Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship

with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. Chemosphere.2007; 67: 2096 - 2103.

The Merck Index - an Encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. New Jersey: Merck and Co; 2006.

Mohamed MF, Kang D, Aneja VP. Volatile organic compounds in some urban locations in United States. Chemosphere. 2002; 47: 863 – 882.

Mowrer J. Diffusive Monitoring of C_6-C_9 Hydrocarbons in Urban Air in Sweden. Analyst. 1996; 121:1295-1300.

OPS - Organización Panamericana de la Salud. Plan regional sobre calidad del aire urbano y salud para el período 2000-2009. Disponível em: http://www.cepis.ops-oms.org/bvsci/e/fulltext/planreg/planes05.pdf. Acesso em: 10 maio 2008

Pretto A. O Estudo do Comportamento dos gases-traço O_3, NOx, CO, SO_2 e de COVs na atmosfera da cidade de São Paulo [tese de doutorado]. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN; 2005

Fondazione Salvatore Maugeri IRCCS. Radiello's manual full version. Capítulo VOCs chemically desorbed with CS2. Disponível em:

http://www.radiello.com/english/download_en.htm. Acesso em 20 dez. 2006

Rank J, Folke J, Jespersen PH. Differences in cyclists and car drivers exposure to air pollution from traffic in the city of Copenhagen. Sci Total Environ. 2001 Nov 12; 279(1-3):131-6

Rocha A, Cesar CLG. Saúde Pública Bases Conceituais. São Paulo: Atheneu; 2008.

Rodrigues F, Milas I, Martins EM, Arbilla G, Bauerfeldt GF, Paula M. Experimental and theorical study of the air quality in a suburban industrial-residential area in Rio de Janeiro, Brazil. J. Braz. Chem. Soc. 2007. 18(2) 342-351.

Russo, PR. Poluição atmosférica: Refletindo sobre a qualidade ambiental em áreas urbanas. Disponível em:

http://www.educacaopublica.rj.gov.br/biblioteca/geografia/geo05f.htm.
Acesso em: 20 março 2007

SOUSA KRP. Estudo sabre compostos orgânicos voláteis presentes no ar do município de Paulínia. [dissertação de mestrado]. Campinas: Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas; 2002.

Cuenca AMB, Andrade MTD, Noronha DP, Ferraz MLE. Guia de Apresentação de Teses. 2ª ed. São Paulo: A Biblioteca, 2006. v. 1. 109 p.

U.S. Environmental Protection Agency. Office of Air Quality Planning and Standards. National Ambient Air Quality Standards. USA: 1990. Disponível em http://www.usepa.gov/airs/criteria. Acesso em:08 ago 2007.

U.S. Environmental Protection Agency. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air (2ª ed). 1999. Compendium method TO-17: Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes. Disponível em:

http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17.pdf . Acesso em: 08 ago 2007.

WHO - World Health Organization. Air Quality Guidelines. 2ªed. Regional Office for Europe. 2000. Disponível em: http://www.euro.who.int/air/Activities. Acesso em: 11 agosto de 2006.

WOOD R. How to validate analytical methods. Trends Anal. Chem. 1999, 18, 624-632.

Woolfenden E. Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by thermal desorption-capillary GC analysis.Summary of data and practical guidelines. Journal of the Air & Waste Management Association. 1997, 47, 20-36.

Zabiegala B, Gorecki T, Przyk E, Namiesnik J. Permeation passive sampling as a tool for the evaluation of indoor air quality. Atmos Environ. 2002; 36: 2907 - 2916.

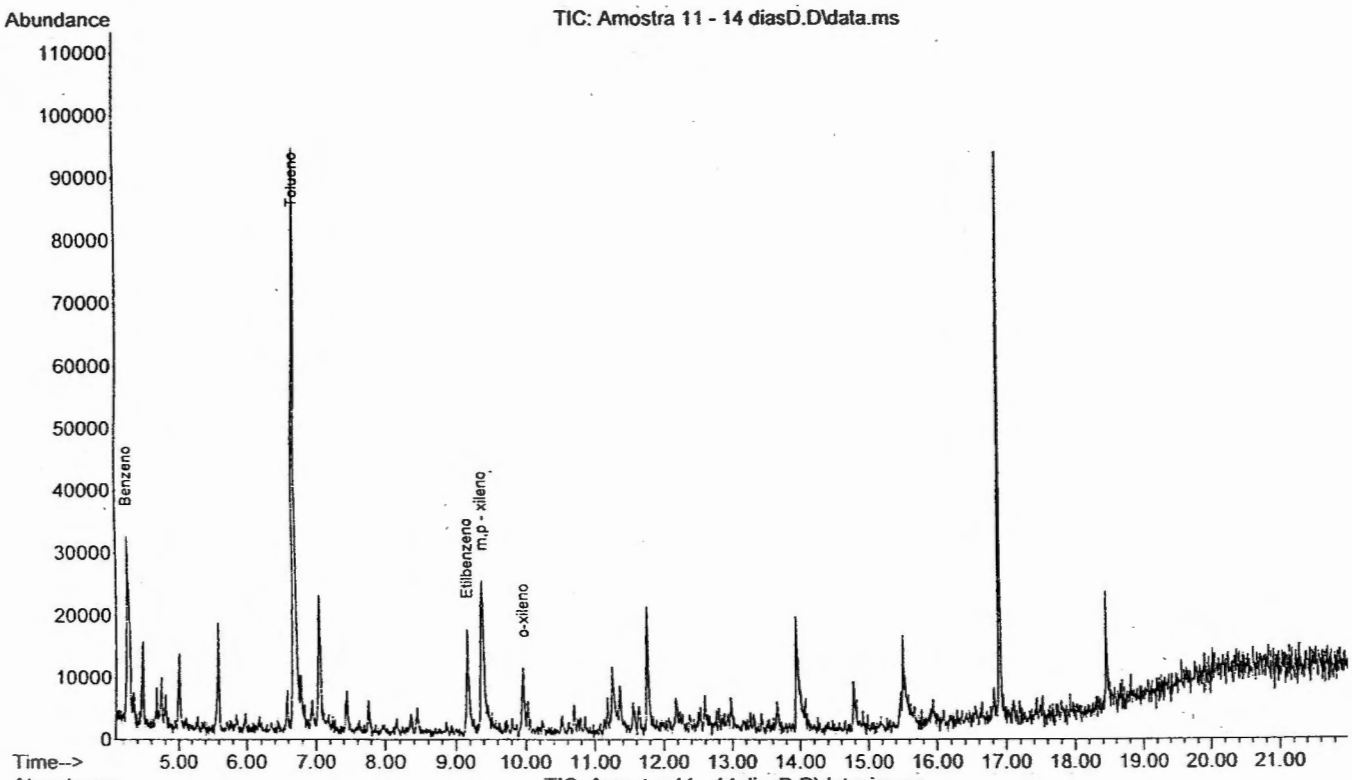
Zielinska, B., Sagebiel, J.C., Gregory, H., Gertler, A.W., Pierson, W.R. Volatile organic compounds up to C20 emitted from motor vehicles: measurement methods. Atmospheric Environment. 1996; 30(12): 2269-2286.

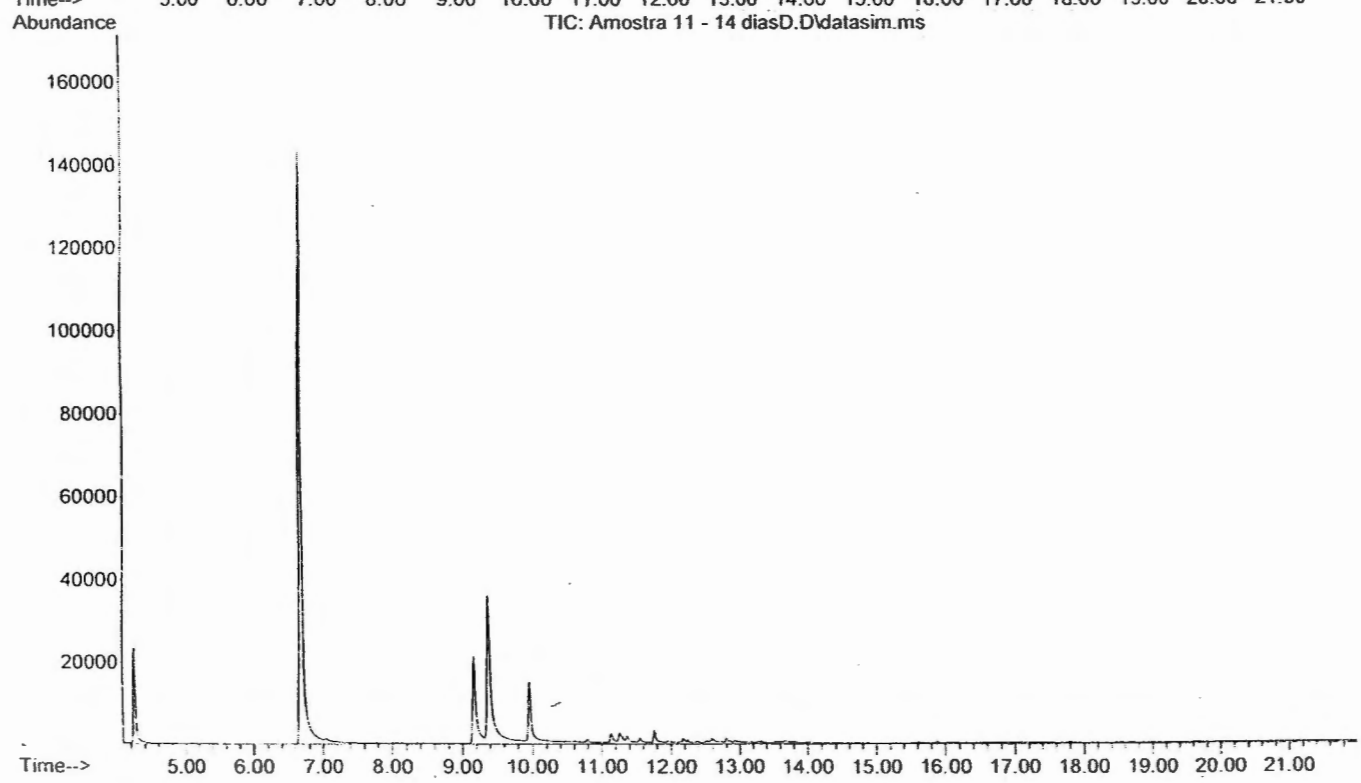
Anexo 1 - (Exemplo) Cromatograma obtido de análise de BTEX, (amostra 11 - 14 dias, abril 2008) e resultado da quantificação. Método GC/MS/SIM/PI

Quantitation Report (Not Reviewed)

Data Path : D:\Celeste\1ª coleta BTEX abril 2008\10 e 14 dias\
Data File : Amostra 11 - 14 diasD.D
Acq On : 18 Apr 2008 3:56
Operator : Regiane/Celeste
Sample : Amostra 11 - 14 dias
Misc : Amostra 11 - 14 dias
ALS Vial : 7 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Aug 01 21:09:54 2008
Quant Method : C:\msdchem\1\METHODS\BTEX Celeste 5 SIM.M
Quant Title : Curva BTEX SIM 22 04 08
QLast Update : Tue Apr 22 19:23:48 2008
Response via : Initial Calibration





Quantitation Report (Not Reviewed)

Data Path : D:\Celeste\1ª coleta BTEX abril 2008\10 e 14 dias\
Data File : Amostra 11 - 14 diasD.D
Acq On : 18 Apr 2008 3:56
Operator : Regiane/Celeste
Sample : Amostra 11 - 14 dias
Misc : Amostra 11 - 14 dias
ALS Vial : 7 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Aug 01 21:09:54 2008
Quant Method : C:\msdchem\1\METHODS\BTEX Celeste 5 SIM.M
Quant Title : Curva BTEX SIM 22 04 08
QLast Update : Tue Apr 22 19:23:48 2008
Response via : Initial Calibration

Internal Standards	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)
Target Compounds						Qvalue
1) Benzeno	4.254	78	461635	2.97	#	72
2) Tolueno	6.678	91	2389740	14.57	#	82
3) Etilbenzeno	9.167	91	511831	3.21		89
4) m,p - xileno	9.376	91	807607	3.09	#	79
5) o-xileno	9.958	91	234872	1.90		91

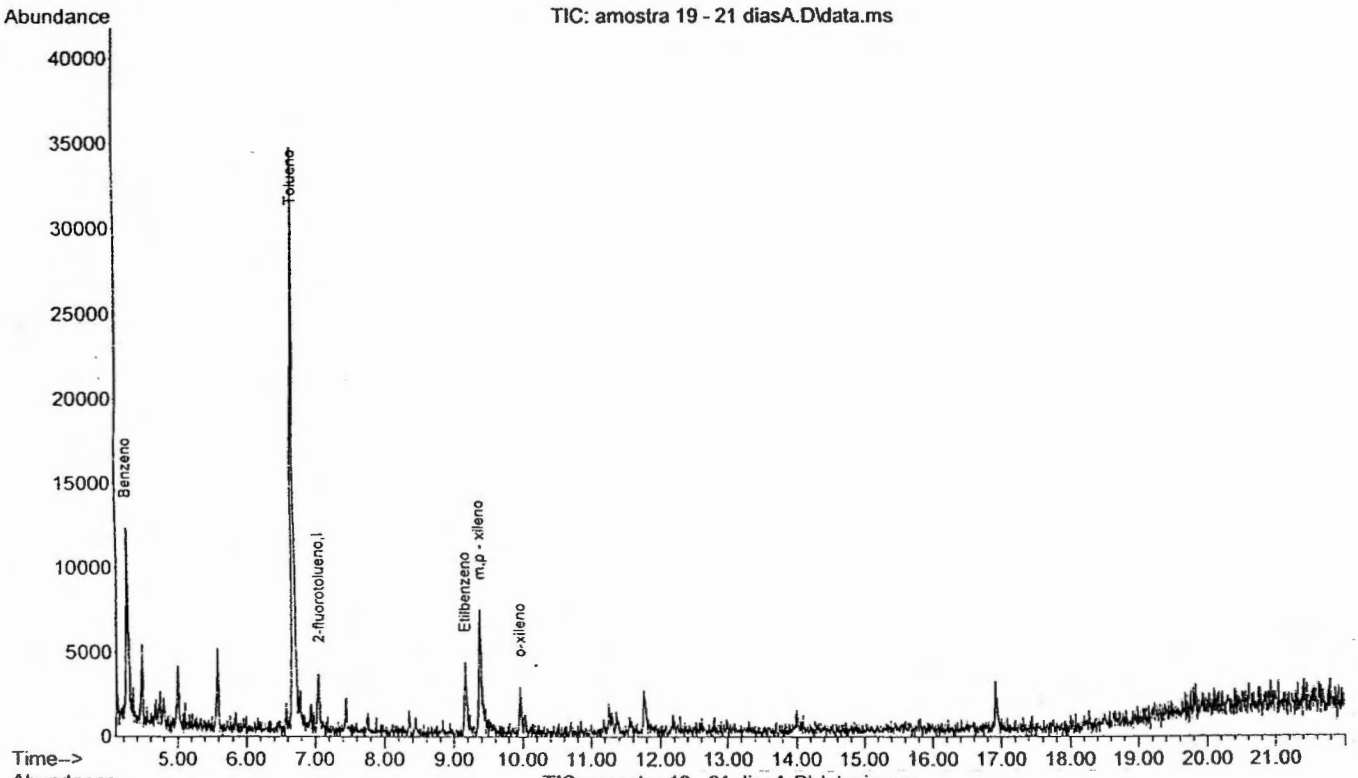
(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

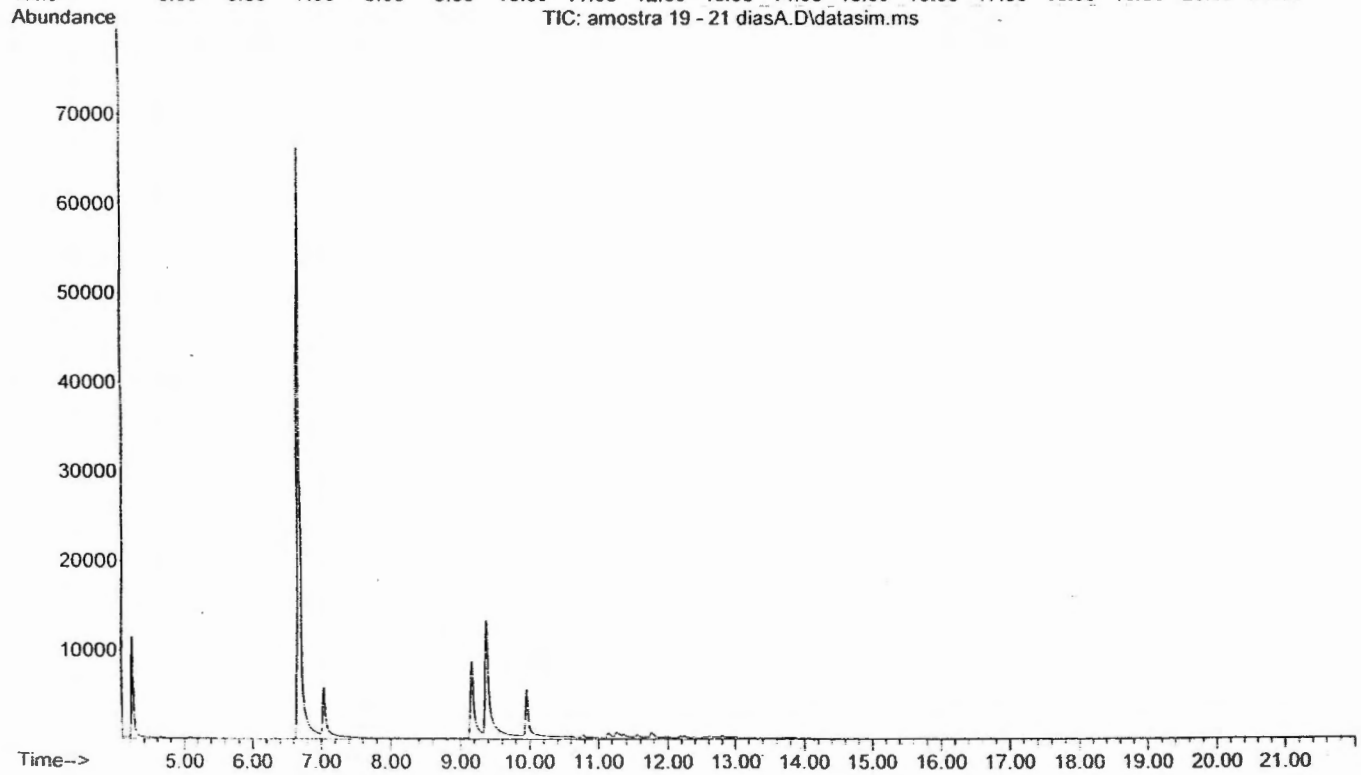
Anexo 2 - (Exemplo) Cromatograma obtido de análise de BTEX (amostra 19 - 21 dias, maio 2008) e resultado da quantificação. Método GC/MS/SIM/PI

Quantitation Report (Not Reviewed)

Data Path : D:\Celeste\2ª COLETA\
Data File : amostra 19 - 21 diasA.D
Acq On : 20 May 2008 21:54
Operator : Regiane
Sample : amostra 19 - 21 dias
Misc : amostra 19 - 21 dias
ALS Vial : 4 Sample Multiplier: 1

Quant Time: May 21 15:48:35 2008
Quant Method : C:\msdchem\1\METHODS\BTEX CELESTE 9 SIM.M
Quant Title : Curva BTEX SIM10052008
QLast Update : Thu May 15 16:31:17 2008
Response via : Initial Calibration





Quantitation Report (Not Reviewed)

Data Path : D:\Celeste\2ª COLETA\
Data File : amostra 19 - 21 diasA.D
Acq On : 20 May 2008 21:54
Operator : Regiane
Sample : amostra 19 - 21 dias
Misc : amostra 19 - 21 dias
ALS Vial : 4 Sample Multiplier: 1

Quant Time: May 21 15:48:35 2008
Quant Method : C:\msdchem\1\METHODS\BTEX CELESTE 9 SIM.M
Quant Title : Curva BTEX SIM10052008
QLast Update : Thu May 15 16:31:17 2008
Response via : Initial Calibration

Internal Standards	R.T.	QIon	Response	Conc Units		Dev(Min)
1) 2-fluorotolueno	7.038	109	148797	2.50		0.00
Target Compounds						Qvalue
2) Benzeno	4.243	78	216827	3.51	#	72
3) Tolueno	6.671	91	1082471	17.40	#	83
4) Etilbenzeno	9.164	91	216961	3.58		90
5) m,p - xileno	9.374	91	303084	3.17	#	83
6) o-xileno	9.957	91	85112	1.82		97

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

Anexo 3 - Recuperação em % das médias das concentrações adicionadas em, µg/mL, em cada cartucho de carvão. Método GC/MS/SIM/PI

Anexo 3 - Recuperação em % das médias das concentrações adicionadas em, µg/mL, em cada cartucho de carvão.

Método GC/MS/SIM/PI

% de Recuperação das concentrações adicionadas em µg/mL em cada cartucho de carvão

	0,25 A	0,25 B	% Rec	0,50 A	0,50 B	% Rec	1,00 A	1,00 B	% Rec	2,00 A	2,00 B	% Rec	5,00 A	5,00 B	% Rec
Benzeno	0,27	0,245	104	0,4	0,47	87	0,855	0,83	84	1,45	1,455	72	3,985	4,11	81
Tolueno	0,33	0,31	128	0,51	0,565	107	0,96	1,02	99	1,805	1,875	92	4,7	5,02	97,2
Etilbenzeno	0,235	0,255	100	0,555	0,58	113,5	0,93	0,9	95	1,785	1,975	94	4,24	4,53	87,8
m,p - xileno	nd	0,21	84	0,635	0,655	129	1,135	1,09	111	1,96	2,07	100	4,05	4,33	83
o-xileno	nd	0,18	72	0,475	0,495	97	0,845	0,85	85	1,65	1,77	85	3,74	3,97	77

Maria Celeste Cardeal de Oliveira

Bacharelado, licenciatura e atribuições tecnológicas em Química pelos Instituto de Química, Faculdade de Educação e Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Especialização em Engenharia de Controle da Poluição Ambiental pela Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo. Especialização em Tecnologia de Saneantes pelo Conselho Regional de Química. Pesquisador Científico do Instituto Adolfo Lutz - Seção de Aditivos e Pesticidas Resíduais, com experiência em cromatografia e análise de Formulações de Pesticidas e Resíduos de Pesticidas. Full Member do CIPAC Collaborative Pesticides Analytical Council. Email:celestecardeal@yahoo.com.br e moliveir@ial.sp.gov.br

(Texto informado pelo autor)

Última atualização em 23/11/2008

Endereço para acessar este CV:
http://lattes.cnpq.br/1617406697139084

João Vicente de Assunção

Links para Outras Bases:
Diretório de grupos de pesquisa
SciELO - artigos em texto completo

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, e orientador de pós-graduação do Instituto Mauá de Tecnologia. Tem experiência na área da Engenharia Ambiental, com ênfase em Qualidade do Ar, atuando principalmente nos seguintes temas: controle da poluição do ar, poluentes tóxicos, monitoramento do ar, ventilação industrial e gestão ambiental.
(Texto informado pelo autor)

Última atualização do currículo em 21/10/2008
Endereço para acessar este CV:
http://lattes.cnpq.br/4890053336024335

Certificado pelo autor em 21/10/08

Dados pessoais

Nome João Vicente de Assunção

Nome em citações bibliográficas ASSUNÇÃO, J. V. de

Sexo Masculino

Endereço profissional Universidade de São Paulo, Faculdade de Saúde Publica, Departamento de Saúde Ambiental.
Av. Dr. Arnaldo 715
Cerqueira César
01246-904 - Sao Paulo, SP - Brasil
Telefone: (11) 30667712 Ramal: 210 Fax: (11) 30850681
URL da Homepage: http://www.fsp.usp.br

Formação acadêmica/Titulação

2006 Livre-docência.
Faculdade de Saúde Pública Usp, FSP/USP, Brasil.
Título: Poluentes tóxicos: importância e viabilidade do estabelecimento de programa de redução das emissões de dioxinas e furanos no Brasil, *Ano de obtenção:* 2006.
Palavras-chave: Poluição atmosférica; Dioxinas e furanos; emissões atmosféricas.
Grande área: Ciências da Saúde / *Área:* Saúde Coletiva / *Subárea:* Saúde Pública / *Especialidade:* Saúde Ambiental.
Setores de atividade: Outro; Desenvolvimento Urbano.

1988 - 1993 Doutorado em Saúde Pública.
Universidade de São Paulo, USP, Brasil.
Título: Viabilidade e importância da redução da emissão de cloroflurocarbonos (CFCs) por reciclagem e controle no uso, *Ano de Obtenção:* 1993.
Orientador: Diogo Pupo Nogueira.
Palavras-chave: clorofluorcarbonos; CFC; Poluição do ar; camada de ozônio; controle da poluição do ar; poluição global.
Grande área: Engenharias / *Área:* Engenharia Sanitária / *Subárea:* Saneamento Ambiental / *Especialidade:* Controle da Poluição.
Grande área: Engenharias / *Área:* Engenharia Sanitária / *Subárea:* Saneamento Ambiental / *Especialidade:* Ecologia Aplicada a Engenharia Sanitária.
Grande área: Engenharias / *Área:* Engenharia Sanitária / *Subárea:* Saneamento Ambiental / *Especialidade:* Qualidade do Ar, das Águas e do Solo.
Setores de atividade: Produtos e serviços voltados para a defesa e proteção do meio ambiente, incluindo o desenvolvimento sustentado; Captação, tratamento e distribuição de água, limpeza urbana, esgoto e atividades conexas; Saúde humana.

1973 - 1974 Mestrado em Industrial Hygiene Air Pollution.
University of Pittsburgh, U.P., Estados Unidos.
Título: The effects of milling on diameters and lengths of fibrous glass and asbestos fibers, *Ano de Obtenção:* 1974.
Orientador: Morton Corn.
Bolsista do(a): Organização Mundial da Saúde, OMS, Estados Unidos.
Grande área: Engenharias / *Área:* Engenharia Sanitária / *Subárea:* Saneamento Ambiental.

1975 - 1975 Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho. (Carga Horária: 360h).
Universidade de São Paulo, USP, Brasil.

1975 - 1977 Graduação em Engenharia Sanitária. Universidade de São Paulo, USP, Brasil.
Bolsista do(a): Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, CETESB, Brasil.

1966 - 1970 Graduação em Engenharia Industrial Modalidade Química. Centro Universitário da FEI, FEI, Brasil.

Formação complementar

2004 - 2004 SPSS Base Conceitos e recursos. (Carga horária: 18h).
SPSS Brasil, SPSS BRASIL, Brasil.