

X-014 - ESTIMATIVA DE INCERTEZAS EM TAXAS DE AMOSTRAGEM PASSIVA DE COV

Édler Lins de Albuquerque⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela UFAL (1999), especializações em Eng. de Processos Químicos pela UFAL (1999) e Eng. Ambiental pela UNICAMP (2002), mestrado (2002) e doutorado (2007) em Engenharia Química pela UNICAMP. Atualmente atua como professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA), campus Salvador, desenvolvendo pesquisas na área de qualidade do ar, sendo o vice-líder do grupo de pesquisa BIOMA – Biotecnologia e Meio Ambiente.

Edson Tomaz

Professor Assistente da Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos da Faculdade de Eng. Química da Unicamp. Coordena o Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais - LPDTA, onde são desenvolvidos trabalhos abordando temas relacionados à prevenção e ao monitoramento da poluição atmosférica em regiões urbanas e industriais.

Endereço⁽¹⁾: Rua Emídio dos Santos, s/n, Barbalho, 40301-015, Salvador - BA, Brasil. Phone/fax: + 55 (71) 2102-9507. e-mail: edler@ifba.edu.br.

RESUMO

Nesta pesquisa, COV tiveram suas taxas de amostragem (uptake rates) determinadas em campo numa atmosfera urbana. Os compostos foram amostrados por meio de amostradores passivos tipo-tubo contendo TENAXTA como sólido adsorvente. Tais tubos foram analisados por dessorção térmica automática seguida de cromatografia gasosa e detecção por ionização em chama.

O presente trabalho traz considerações sobre a estimativa de incertezas em processos de amostragem passiva de COV. Para tanto são propostas simplificações que permitem as estimativas das incertezas provenientes do processo de amostragem de COV.

Uma vez que a concentração é uma grandeza medida indiretamente, verificou-se que sua incerteza é dependente da incerteza do método de referência, além de aspectos relacionados ao sistema de calibração.

Dentre os compostos analisados, verificou-se que a incerteza global nas taxas de amostragem variou de 9% para o m,p-xileno até cerca de 60% para o cicloexano. n- Heptano, metilcicloexano, tolueno, n-octano, etilbenzeno, m,p-xileno, n-nonano e 1,2,4 – TMB foram os que apresentaram as menores incertezas nas taxas de amostragem. Assim sendo, são aqueles que devem ter suas concentrações determinadas com mais confiabilidade pela técnica de amostragem passiva em amostradores tipo-tubo que empregam TENAX TA como sólido adsorvente.

PALAVRAS-CHAVE: Estimativa de incertezas, amostragem passiva de COV, taxas de amostragem, amostradores tipo-tubo.

INTRODUÇÃO

Tendo em vista o agravamento dos problemas causados pela poluição do ar, métodos de monitoramento ambiental que possibilitem avaliar a qualidade do ar se tornam cada vez mais relevantes por permitirem o conhecimento das concentrações ambientais e por gerarem dados que devem embasar os planos de desenvolvimento urbano na consecução de um desenvolvimento sustentado.

Os compostos orgânicos voláteis (COV) constituem-se uma classe de poluentes que reagem fotoquimicamente com os óxidos de nitrogênio para gerar, entre outros, ozônio troposférico. Os COV, embora possam apresentar toxicidade intrínseca e efeitos narcóticos, além de englobarem poluentes cancerígenos como o benzeno, ainda não fazem parte dos poluentes com padrões de qualidade do ar estabelecidos nacionalmente.

Baseados nas informações acima, o monitoramento ambiental destes compostos se faz necessário para a preservação da saúde da população. Dentre os métodos existentes estão os métodos passivos ou difusivos, nos quais nenhum tipo de dispositivo é empregado para promover a passagem de ar no amostrador. Como consequência, tem-se um procedimento de amostragem mais simples, mais barato, adequado em termos de resolução espacial para o monitoramento simultâneo de poluentes em áreas extensas sem grandes custos.

Este trabalho teve como finalidade estimar as incertezas inerentes ao processo de obtenção de taxas de amostragem passiva de COV em uma atmosfera urbana. Para tanto, foram avaliadas as diversas fontes de incertezas do processo e sua propagação para os valores obtidos para as taxas de amostragem.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os detalhes referentes aos procedimentos experimentais para determinação das concentrações de COV podem ser encontrados em Albuquerque et al. (2006). A seguir são descritos sucintamente os procedimentos empregados.

Local amostrado

O local empregado para realização da campanha de validação da amostragem passiva foi a sede do órgão de controle ambiental do Estado de São Paulo, a CETESB, situada na Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345, Alto de Pinheiro, na cidade de São Paulo, Brasil. Nesta localidade se encontra a estação Pinheiros de Avaliação da Qualidade do Ar (coordenadas UTM 23K 0326324 E 7393337 S, elevação de aproximadamente 720 m acima do nível do mar). Esta estação compõe a rede de monitoramento da qualidade do ar da cidade de São Paulo e nela são monitorados poluentes e parâmetros meteorológicos.

Período de campanha

A campanha de validação da amostragem passiva foi realizada no período de 1 a 13 de setembro de 2004. Este período correspondente ao inverno no Brasil, quando são normalmente registrados os maiores níveis de poluição na cidade de São Paulo (CETESB, 2007), ou seja, quando são medidas as maiores concentrações de poluentes atmosféricos.

Amostragem e análise de COV

Um conjunto de 10 tubos amostradores contendo o sólido adsorvente TENAX TA foi instalado para amostragem passiva. Estes amostradores foram montados em um suporte metálico localizado na parte superior da Estação Pinheiros de Avaliação da Qualidade do Ar. O suporte foi posicionado na mesma altura dos manifolds para amostragem dos demais poluentes gasosos naquela estação.

A amostragem passiva foi efetuada em duplicata, cada par de amostras sendo representativo da composição atmosférica do local monitorado para períodos que variaram de 8 a 12 dias, resultando num total de 10 amostras coletadas.

O procedimento de determinação das taxas de amostragem foi realizado por meio de um processo que consiste em monitorar simultaneamente um dado ambiente com a técnica passiva e uma segunda técnica tomada como referência.

No caso deste trabalho, foi tomada como referência a amostragem ativa em amostrador sequencial. Assim sendo, foi realizada simultaneamente a amostragem ativa dos COV com o mesmo tipo de tubos adsorventes. Para realização da amostragem ativa, numa das saídas do manifold da estação, acoplou-se uma tubulação em Teflon®, a qual esteve ligada a um amostrador sequencial de tubos (modelo PERKIN-ELMER STS-25). Os tubos amostrados foram dotados de tampas limitadoras, a fim de minimizar os efeitos da difusão no processo de amostragem ativa. Uma bomba diafragma com controle de fluxo e compensação para alterações da perda de carga (AMETEK ALPHA-2 AIR SAMPLER) foi empregada na sucção do ar ambiente para o amostrador sequencial. Ao todo, foram coletadas por amostragem ativa 72 amostras em intervalos de quatro horas por tubo adsorvente. A vazão média de amostragem em cada tubo foi estimada a partir de dez medidas de vazão, efetuadas tanto no início e como no final do processo de amostragem (colocação dos tubos e sua retirada após 48 horas de operação). As medidas de vazão foram conseguidas com o emprego de um medidor de fluxo (DryCal® DC-Lite Primary Flow Meter M). Os valores de vazão estiveram compreendidos entre 43,0 a 45,5 mL min⁻¹.

Ao término dos intervalos de amostragem, as amostras coletadas foram levadas a laboratório e analisadas por dessorção térmica automática acoplada a um cromatógrafo gasoso com detecção por ionização em chama (ATD/GC/FID, Modelos ATD-400 e Autosystem XL, PERKIN-ELMER). O sistema de análise foi calibrado por meio do método de injeção direta, um dos recomendados pelo compêndio TO-17 da USEPA - U. S. Environmental Protection Agency (USEPA, 1999). Neste método de calibração, volumes fixos de soluções-

padrão líquidas, contendo quantidades conhecidas dos compostos de interesse, foram introduzidos em seringas cromatográficas e injetados diretamente dentro de um tubo adsorvente. Metanol foi o solvente empregado na obtenção das soluções-padrão por não ficar retido no TENAX TA nem interagir com fases estacionárias apolares, empregadas nas análises dos COV de interesse nesta pesquisa (USEPA, 1998).

Por meio do método acima citado foram analisados os seguintes compostos: 3-metilpentano, n-hexano, metilciclopentano, benzeno, cicloexano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 2,2,4-TMP, n-heptano, metilcicloexano, tolueno, n-octano, etilbenzeno, m,p-xileno, estireno, o-xileno, n-nonano, cumeno, 1,3,5-TMB, 1,2,4-TMB e n-decano.

O processo de preparação dos tubos para a amostragem incluiu a limpeza dos mesmos e o armazenamento em condições adequadas. O processo de limpeza (condicionamento) foi conseguido empregando o método de análise em condições mais drásticas de temperatura. Para tanto, empregou-se uma temperatura de dessorção de 330°C por 60 minutos e uma programação de temperatura no cromatógrafo começando a 35°C e indo até 300°C, a 10°C min-1. Estes tubos foram fechados por meio de tampas SEAGELOCK e enrolados em lâminas de papel alumínio. Enquanto estiveram armazenados, os tubos foram mantidos a temperatura ambiente em recipientes contendo carvão ativado.

Controle de contaminantes – Brancos de campo e de laboratório

A fim de medir as interferências analíticas dos processos de amostragem, transporte e manuseio das amostras dentro do laboratório, brancos de laboratório e brancos de campo foram efetuados.

Os brancos de laboratório consistiram de tubos analisados imediatamente após o processo de condicionamento. Estes brancos de laboratório corresponderam a 10% do total de tubos condicionados para o processo de validação. As massas dos compostos presentes nos brancos de laboratório foram desprezíveis para a grande maioria dos compostos (< 1 ng).

Os brancos de campo foram concebidos por processos diferentes para as amostragens passiva ou ativa. Para a amostragem passiva, os brancos de campo foram tubos condicionados levados a campo, ou seja, porém não instalados e levados a laboratório e analisados imediatamente. Neste processo, neste processo os brancos de campo acabam sendo submetidos a todas as fontes contaminantes decorrentes dos processos de transporte e instalação das amostras em campo.

Os brancos de campo para o processo de amostragem ativa foram obtidos deixando-se um tubo sem ser amostrado dentro do amostrador STS-25. Os brancos de campo permaneceram dentro do amostrador STS-25 o mesmo em que os demais tubos estiveram sendo amostrados. Os tubos coletados como brancos de campo também foram dotados de tampas limitadoras de difusão, a fim de que estes passassem rigorosamente pelas mesmas condições antes de sua análise em laboratório.

Determinação das taxas de amostragem (uptake rates) dos COV

Como resultado da amostragem ativa, foram efetuadas as determinações das massas presentes nas amostras, brancos de campo, e vazões médias de amostragem. Com tais dados, as concentrações médias puderam ser calculadas por meio da equação 1:

$$C_{i,at} = \frac{10^3 \cdot (m_{i,at} - m_{bi,at})}{\left(\frac{Q_{inicial} + Q_{final}}{2} \right) \cdot t_{at}} \quad \text{Equação (1)}$$

Sendo:

$Q_{inicial}$: vazão (mL min-1) medida inicialmente na instalação de um lote de tubos;

Q_{final} : vazão (mL min-1) medida no final da amostragem de um lote de tubos;

$C_{i,at}$: concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$) do composto i, determinada por amostragem ativa;

$m_{i,at}$: massa adsorvida (ng) do composto i no tubo amostrado;

$m_{bi,at}$: massa adsorvida (ng) do composto i no branco da amostragem ativa;

t_{at} : tempo total (minutos) de exposição dos tubos adsorventes durante a amostragem ativa.

A partir dos resultados da amostragem passiva, foram determinadas as massas adsorvidas de cada composto coletado. Tais massas foram então confrontadas com as concentrações médias obtidas para os respectivos compostos nos dias de amostragem ativa. As taxas de amostragem de cada poluente foram calculadas pela equação 2, na qual os três últimos termos foram introduzidos a fim de introduzir a unidade e ppm na taxa determinada. Para tanto, empregou-se que o volume molar do ar vale 24,5 (L mol⁻¹) a 298 K e 101 kPa.

$$U_{i,j,r} = \frac{1000 \cdot (m_{i,j,r} - m_{bi})}{C_{i,j,at} \cdot t} \cdot \left(\frac{Mm_i}{24,5} \right) \cdot \left(\frac{298}{T_j} \right) \cdot \left(\frac{P_j}{101} \right) \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo:

$U_{i,j,r}$: taxa de amostragem (ng ppm⁻¹ min⁻¹) do composto i, obtida para um tempo t de exposição do amostrador no ambiente;

$m_{i,j,r}$: massa média (ng) do composto i, obtida da análise das replicatas para um tempo t de exposição do amostrador passivo no ambiente;

m_{bi} : massa média (ng) do composto i, obtida da análise dos brancos de campo (blank tubes);

$C_{i,j,at}$: concentração média ($\mu\text{g m}^{-3}$) do composto i, obtida na amostragem ativa para um tempo de coleta t;

t : tempo total (minutos) de exposição dos tubos adsorventes no ambiente externo durante a amostragem passiva;

Mm_i : massa molar (g mol⁻¹) do composto i;

T_j : temperatura média (K) do ar amostrado no período j;

P_j : pressão atmosférica média (kPa) do ar amostrado no período j.

Por fim, uma taxa de amostragem média foi obtida para cada composto a partir da média aritmética dos valores calculados para as taxas de amostragem obtidas para cada intervalo de tempo de 8 a 12 dias, segundo a equação (3).

$$U_{i,global} = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{r=1}^m U_{i,j,r}}{n \cdot m} \quad \text{Equação (3)}$$

Sendo:

$U_{i,global}$ é a taxa de amostragem média global obtida para o COV i;

$U_{i,j,r}$ é a taxa de amostragem obtida para o composto i referente ao período de amostragem j e na replicata r; j é o período de amostragem (8, 9, 10 11 ou 12 dias);

n é número de períodos de amostragem, neste caso 5 (8 a 12 dias);

r é a identificação da replicata realizada em cada período de amostragem;

m é número de réplicas por período de amostragem, neste caso 2 (primeira ou segunda réplica).

Determinação das incertezas presentes nas taxas de amostragem

Para a estimativa das incertezas presentes nas taxas de amostragem, deve-se primeiramente analisar o mensurando taxa de amostragem passiva. Como este é obtido a partir de medições indiretas, ou seja, é calculado por equações como 2 e 3, vê-se que sua incerteza deve ser determinada a partir das incertezas das parcelas eleitas como as mais significativas dentre aquelas que influenciaram no cálculo das taxas de amostragem.

Levando-se em conta as grandezas existentes nas equações 1 a 3, as incertezas foram estimadas considerando-se procedimentos para a determinação das incertezas tipo A (variância aleatória de medições diretas) e/ou tipo B (variância proveniente de erros sistemáticos, incertezas de calibração etc).

Como há diversos tipos de fatores empregados para a determinação, por meio de consultas a metodologias consagradas na literatura técnico-científica, bancos de dados sobre os equipamentos empregados, obteve-se cada incerteza necessária para a determinação da incerteza global de cada taxa de amostragem.

A incerteza global existente na taxa de amostragem global foi determinada a partir da lei de propagação de incertezas, levando-se em consideração as incertezas presentes em cada taxa de amostragem calculada para

cada um dos períodos de amostragem. As incertezas presentes nestas, por sua vez, foram determinadas a partir das incertezas associadas a cada grandeza de entrada.

De acordo com Albertazzi e Sousa (2010), quando as grandezas de entrada de uma medição indireta não estão correlacionadas, a expressão geral para estimativa da incerteza global é mostrada na equação 4 abaixo. Nesta, pode se notar que a estimativa da incerteza global é dada a partir das incertezas das grandezas de entrada X_i :

$$u^2(G) = \left(\frac{\partial f}{\partial X_1} u(X_1) \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial X_2} u(X_2) \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial X_n} u(X_n) \right)^2 \quad \text{Equação (4)}$$

Sendo:

G é uma grandeza a ser determinada por uma medição indireta e cuja combinação em termos das grandezas X_i é dada pela função f , $G = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$;

X_i é a i -ésima grandeza de entrada que está sendo combinada;

f é uma função contínua e derivável que expressa a relação entre as grandezas X_1, X_2, \dots, X_n e G ;

$u(X_i)$ é a incerteza padrão para cada grandeza X_i ;

$u(G)$ é a incerteza padrão para a grandeza G .

Considerações para composição das incertezas presentes nas grandezas de entrada

Com o objetivo de obter as incertezas de cada grandeza de entrada, suposições e simplificações foram efetuadas a fim de possibilitar uma estimativa das mesmas.

Incertezas associadas à determinação das massas dos analitos nas amostras por cromatografia gasosa

Foram consideradas somente as incertezas associadas à curva analítica (curva de calibração), as quais envolvem incertezas quanto à repetitividade na quantificação das massas, as incertezas provenientes da pureza de padrões, as incertezas provenientes da injeção das soluções e a linearidade da reta de calibração. Desprezou-se, portanto, erros provenientes de erros sistemáticos no preparo das soluções, alterações das condições ambientais no laboratório etc.

Para o cálculo da incerteza total associada às massas quantificadas na amostragem ativa, determinou-se o desvio padrão associado às variações das massas obtidas em cada período de coleta e adicionou a esta as incertezas provenientes da curva analítica.

Incertezas associadas às massas encontradas nos brancos de campo

Foram consideradas as incertezas provenientes das curvas analíticas, como citado anteriormente para as amostras.

Incertezas associadas às medidas das vazões volumétricas médias durante a amostragem

A incerteza de cada vazão foi determinada pelo desvio padrão das dez medidas efetuadas para o cálculo de cada vazão média.

Incertezas provenientes dos tempos de amostragem no amostrador sequencial de tubos

Foi considerada uma incerteza máxima de 5 minutos no tempo de amostragem programado para cada tubo, a qual foi determinada pela comparação do tempo programado com o tempo determinado em cronômetros.

Incertezas associadas à concentração média de COV em um dado período de tempo

A partir da equação 1 e da expressão geral para a estimativa de incertezas em medições indiretas (equação 4), as incertezas nas concentrações médias foram determinadas para cada período de coleta.

Incertezas nas taxas de amostragem obtidas nos diversos períodos de tempo

Sendo conhecidas as incertezas associadas ao processo de amostragem ativa (concentrações médias), além da incerteza existente no tempo de amostragem passiva, o qual foi tomado como possuindo um valor máximo de 30 minutos (atraso máximo para a troca de tubos amostradores), chegou-se a estas incertezas aplicando-se a equação 4 para as taxas de amostragem determinadas pela equação 2.

RESULTADOS

Os resultados obtidos para as incertezas das taxas de amostragem de cada COV são plotados nas figuras mostradas a seguir. São mostrados nas figuras apresentadas a seguir gráficos de variação das “uptake rates” dos COV monitorados em função do tempo de amostragem passiva. Trabalhos científicos, tais como TOLNAI (2001) e GHELERI (2003), tem observado uma queda rápida na taxa de amostragem de alguns poluentes com o tempo, especialmente nos primeiros dias de exposição do amostrador, atingindo-se um valor constante por volta de 10 a 12 dias. Perfis de variação exponencial ou leis de potência negativas com o tempo têm sido propostos para modelar esta variação.

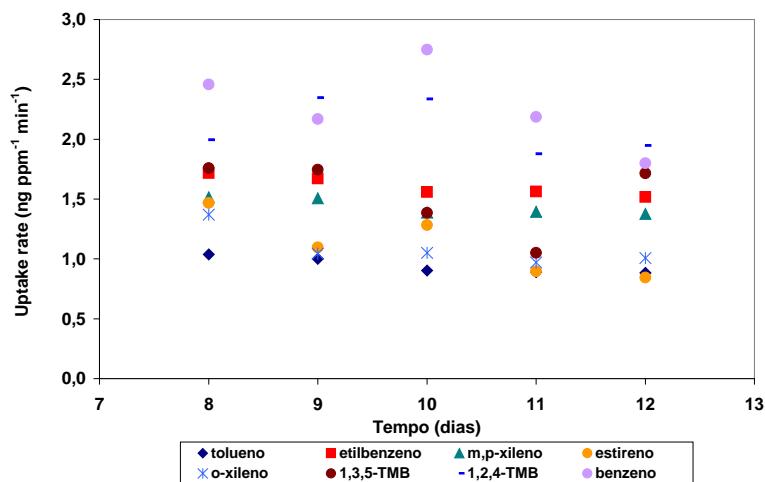


Figura 1 – Variação da taxa de amostragem (uptake rate) com o tempo de coleta para compostos aromáticos.

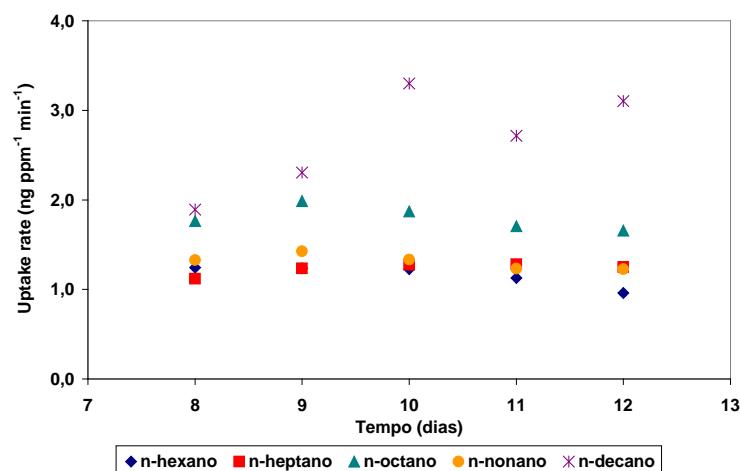


Figura 2 – Variação da taxa de amostragem com o tempo de coleta para n-alkanos.

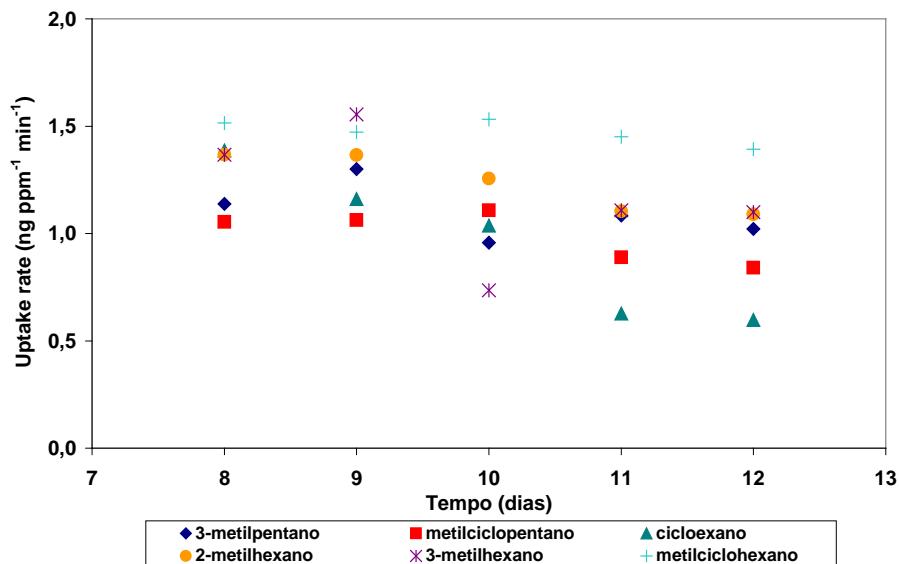


Figura 3 – Variação da taxa de amostragem com o tempo de coleta para cicloalcanos e alcanos ramificados.

Conforme proposto em UK HSE (1994) e efetuado por ROCHE et al. (1999) e GHELERI (2003), plotou-se a variação das “uptake rates” em função da dose resposta (produto da concentração média multiplicada pelo tempo de amostragem passiva). Acredita-se que a análise em função da dose resposta fornece uma informação mais valiosa em termos das variações das taxas de amostragem, pois considera efeitos conjuntos do tempo de amostragem e das variações na concentração média ambiente.

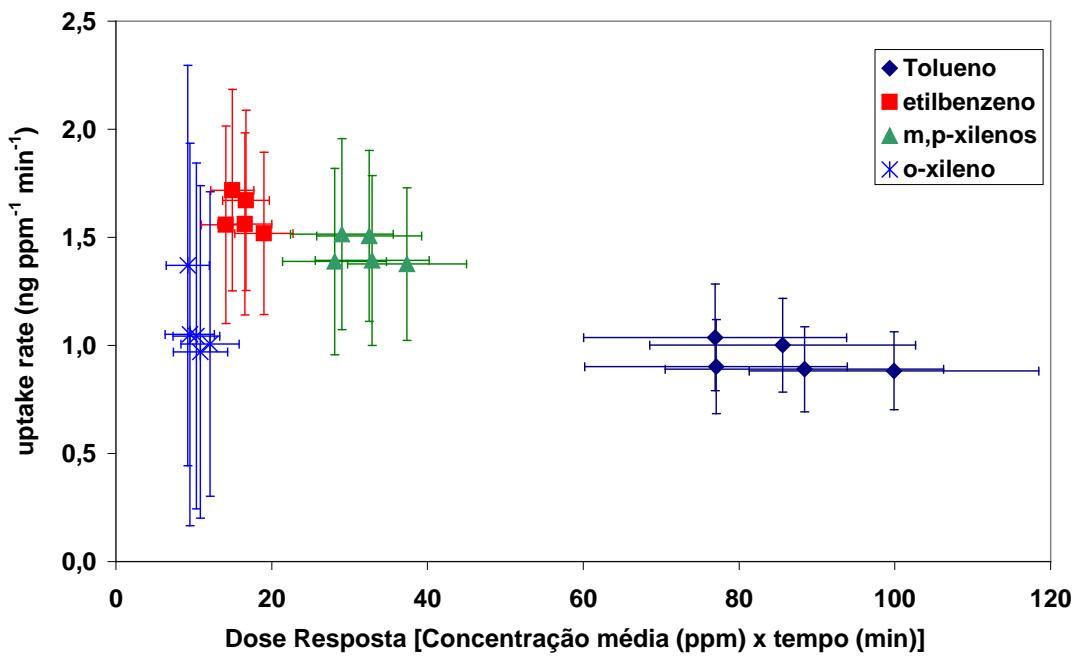


Figura 4 – Variação da taxa de amostragem com a dose resposta para compostos aromáticos. Parte 1.

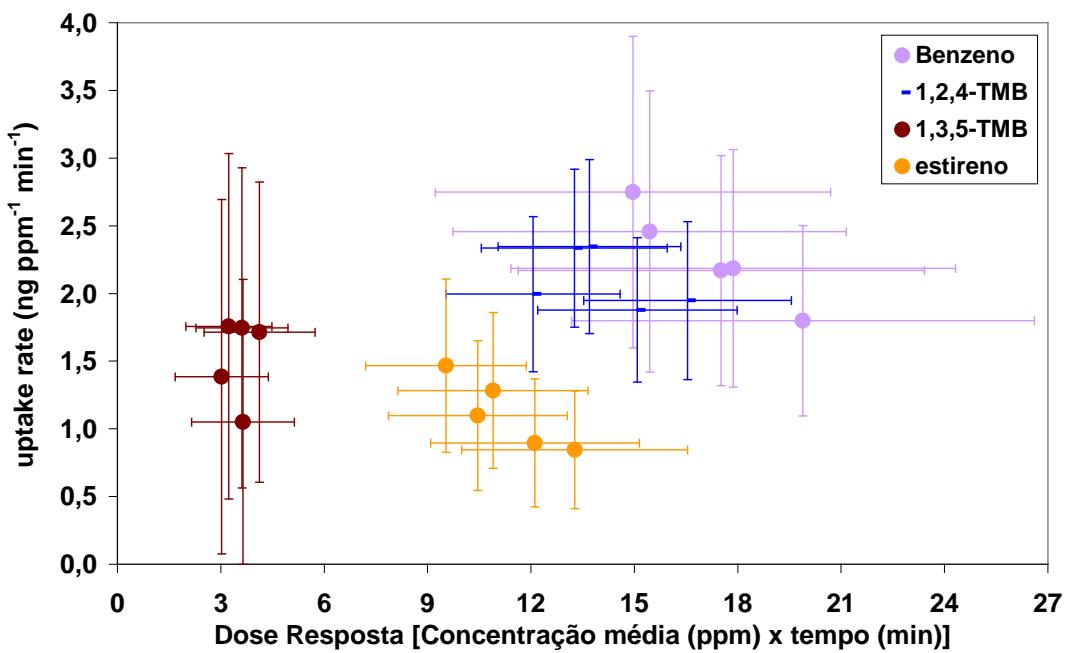


Figura 5 – Variação da taxa de amostragem com a dose resposta para compostos aromáticos. Parte 2.

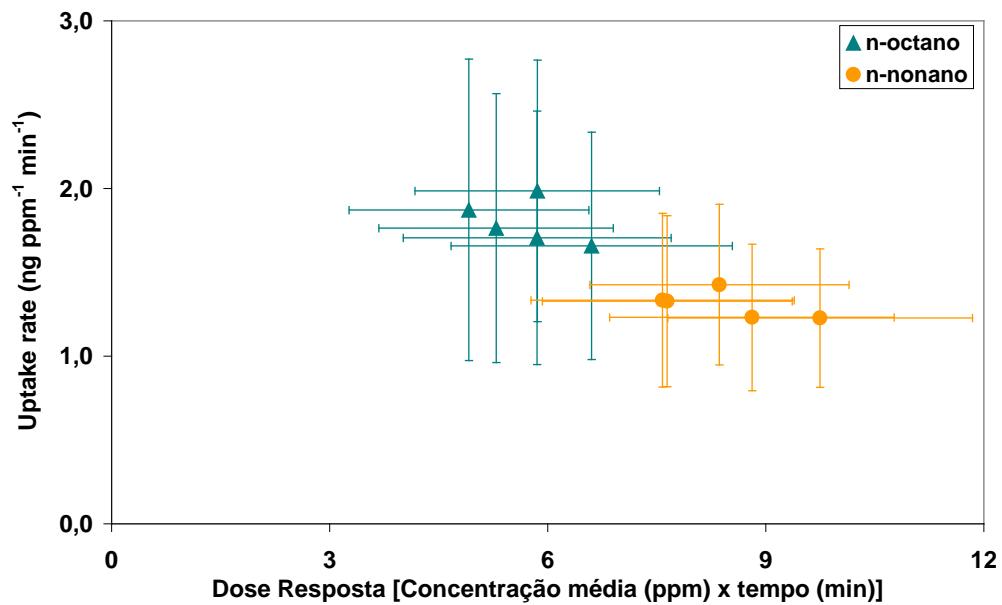


Figura 6 – Variação da taxa de amostragem com a dose resposta para n-alcanos. Parte 1.

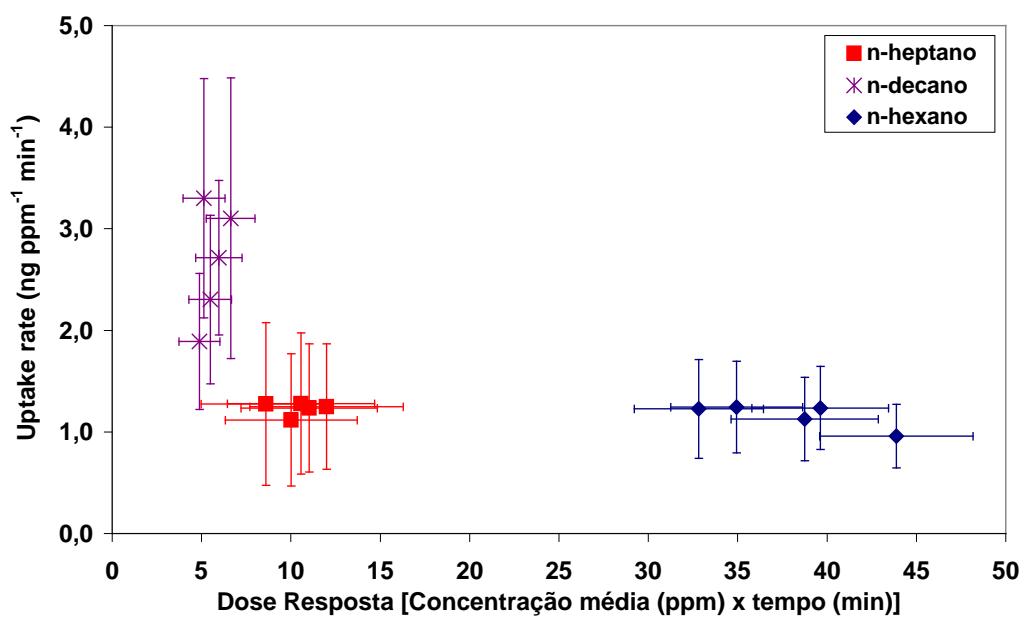


Figura 7 – Variação da taxa de amostragem com a dose resposta para n-alcanos. Parte 2.

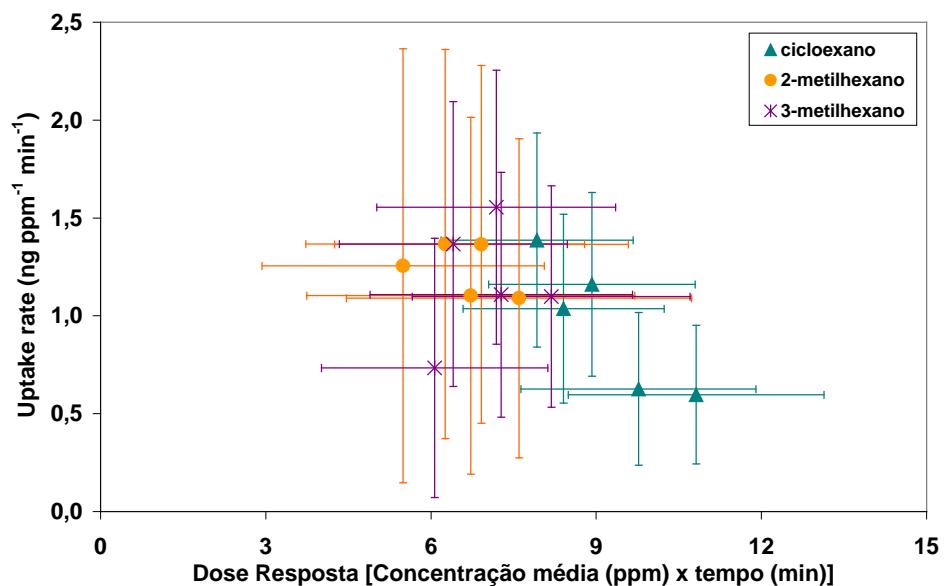


Figura 8 – Variação da taxa de amostragem com a dose resposta para cicloalcanos e alcanos ramificados. Parte 1.

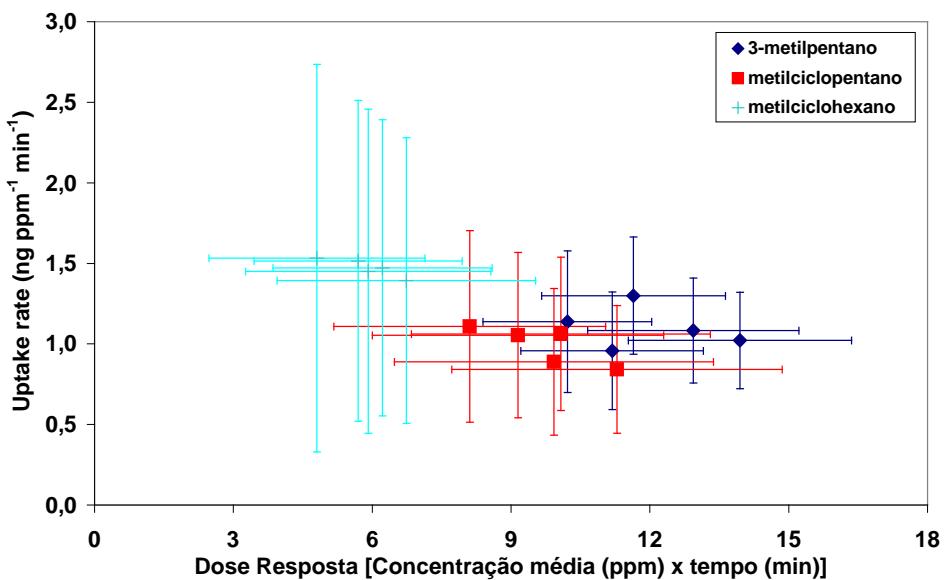


Figura 9 – Variação da taxa de amostragem com a dose resposta para cicloalcanos e alcanos ramificados. Parte 2.

Verificou-se que a maioria dos compostos apresentou uma taxa de amostragem que oscilou em torno de um valor intermediário, não demonstrando nenhuma tendência de aumento ou diminuição nos valores registrados. No entanto, para compostos tais como benzeno, estireno e cicloexano, fica mais clara uma tendência de queda na taxa de amostragem com o aumento da dose resposta.

As barras de erro apresentadas indicam as incertezas globais estimadas para cada taxa de amostragem a partir das equações 2 e 4, de acordo com as recomendações existentes em EURACHEM/CITAC (2000). Comparando-se os intervalos obtidos com valores observados na literatura, nota-se que as incertezas observadas nesta pesquisa são da mesma ordem de grandeza das observadas em trabalhos como ROCHE et al. (1999), embora sejam maiores que as encontradas em outros trabalhos efetuados em laboratório (TOLNAI et al., 1999 e 2000).

Na tabela 1, estão destacados em azul os COV cujas incertezas de medição foram as menores obtidas e, portanto, possuem as maiores exatidões na quantificação a partir do processo de amostragem passiva em tubos adsorventes.

Como pode ter sido notado, a incerteza de medição variou de 9% para o m, p-xileno até cerca de 60% para o cicloexano. No caso o cicloexano e também para benzeno e estireno, o aumento da incerteza foi influenciado pela variação apresentada nas próprias taxas de amostragem, as quais diminuíram durante o período de coleta.

Isto é um indicativo de uma interação mais fraco destes compostos com o sólido adsorvente. Um tempo de amostragem maior que doze dias pode ainda ser necessário para estabilizar as taxas de amostragem passiva destes compostos. No entanto, maiores tempos de coleta aumentam a saturação do amostrador levando a fenômenos como a dessorção reversa, na qual os compostos saturam o leito dos amostradores e acabam retornando de volta ao ambiente. Por conta disso, pode-se afirmar que os experimentos realizados (em função das incertezas estimadas) não recomendam a amostragem passiva destes compostos em amostradores passivos tipo-tubo contendo o sólido TENAX TA.

Tabela 1 - Taxas de amostragens (uptake rate) e incerteza da taxa de amostragem média global.

| Composto | uptake rate 8 dias | uptake rate 9 dias | uptake rate 10 dias | uptake rate 11 dias | uptake rate 12 dias | *uptake rate média global | Incerteza relativa (%) |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 3-metilpentano | 1,14 | 1,30 | 0,96 | 1,08 | 1,02 | $1,1 \pm 0,2$ | 22 |
| n-hexano | 1,24 | 1,24 | 1,23 | 1,13 | 0,96 | $1,2 \pm 0,2$ | 21 |
| Metilciclopentano | 1,05 | 1,06 | 1,11 | 0,89 | 0,84 | $1,0 \pm 0,2$ | 25 |
| Benzeno | 2,46 | 2,17 | 2,75 | 2,19 | 1,80 | $2,3 \pm 0,6$ | 30 |
| Cicloexano | 1,39 | 1,16 | 1,04 | 0,63 | 0,60 | $1,0 \pm 0,5$ | 59 |
| 2-metilhexano | 1,37 | 1,37 | 1,26 | 1,10 | 1,09 | $1,2 \pm 0,3$ | 26 |
| 3-metilhexano | 1,37 | 1,56 | 0,73 | 1,11 | 1,10 | $1,2 \pm 0,4$ | 44 |
| n-heptano | 1,12 | 1,24 | 1,28 | 1,28 | 1,25 | $1,2 \pm 0,2$ | 16 |
| Metilcicloexano | 1,52 | 1,47 | 1,53 | 1,45 | 1,39 | $1,5 \pm 0,2$ | 20 |
| Tolueno | 1,04 | 1,00 | 0,90 | 0,89 | 0,88 | $0,9 \pm 0,1$ | 13 |
| n-octano | 1,76 | 1,99 | 1,87 | 1,71 | 1,66 | $1,8 \pm 0,2$ | 15 |
| Etilbenzeno | 1,72 | 1,67 | 1,56 | 1,56 | 1,52 | $1,6 \pm 0,1$ | 10 |
| m,p-xileno | 1,51 | 1,51 | 1,39 | 1,39 | 1,38 | $1,4 \pm 0,1$ | 9 |
| Estireno | 1,47 | 1,10 | 1,28 | 0,90 | 0,85 | $1,1 \pm 0,4$ | 40 |
| o-xileno | 1,37 | 1,04 | 1,05 | 0,97 | 1,01 | $1,1 \pm 0,3$ | 30 |
| n-nonano | 1,33 | 1,43 | 1,33 | 1,23 | 1,23 | $1,3 \pm 0,1$ | 13 |
| 1,3,5-TMB | 1,76 | 1,75 | 1,38 | 1,05 | 1,71 | $1,5 \pm 0,5$ | 36 |
| 1,2,4-TMB | 1,99 | 2,35 | 2,33 | 1,88 | 1,95 | $2,1 \pm 0,3$ | 17 |
| n-decano | 1,89 | 2,30 | 3,30 | 2,72 | 3,10 | 3 ± 1 | 43 |

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, conclui-se que:

Neste trabalho foram apresentadas as incertezas associadas a taxas de amostragem dos compostos orgânicos voláteis, as quais foram determinadas experimentalmente numa atmosfera urbana real;

As incertezas estimadas para o processo obtenção de amostragem passiva de COV dependeram das incertezas do método de referência, além de incertezas relacionadas ao tempo de amostragem e à calibração do sistema de análise (pureza de padrões, injeção de amostras etc.);

As incertezas obtidas neste trabalho são da mesma ordem de grandeza de outros trabalhos encontrados na literatura técnico-científica.

Dentre os compostos quantificados, verificou-se que os COV n- heptano, metilcicloexano, tolueno, n-octano, etilbenzeno, m,p-xileno, n-nonano e 1,2,4 – TMB foram os que apresentaram as menores incertezas de medição nas taxas de amostragem. Assim sendo, são aqueles que devem ter suas concentrações determinadas com mais confiabilidade pela técnica de amostragem passiva em amostradores tipo-tubo, empregando-se TENAX TA como sólido adsorvente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBERTAZZI G. Jr., A. e SOUSA, A. R. de. Fundamentos de Metrologia Científica e Industrial. 1^a reimpressão, Barueri, SP: Manole, 2010;
2. ALBUQUERQUE, E. L. DE; TOMAZ, E.; MARTINS, M. H. et al. “Validação da amostragem passiva de BTEX na atmosfera de São Paulo, Brasil.” XXX Congresso da Associação Interamericana de Engenharia Sanitária e Ambiental – AIDIS 2006. Anais. Punta del Este, Uruguai, 2006. ISBN: 9974-8002-0-X.

3. CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2006. São Paulo, Brasil, 2007.
4. EURACHEM/CITAC. Guide CG 4 – QUAM – Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. EURACHEM/CITAC Working Group, 2nd edition, 2000.
5. GHELERI, L. C.. Amostragem Passiva de Benzeno na Atmosfera. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, 2003.
6. ROCHE, A.; THEVENET, R.; JACOB, V. et al.. Performance of a thermally desorbable type-tube diffusive sampler for very low air concentrations monitoring. *Atm. Env.* v. 33, p. 1905-1912, 1999.
7. TOLNAI, B., GELENCSÉR, A. and HLAVAY, J.. Theoretical approach to non-constant uptake rates for tube-type diffusive samplers. *Talanta*, v. 54, p. 703-713, 2001.
8. TOLNAI, B., GELENCSÉR, A., BARKÓ, G. et al.. Evaluation of Carbopack B adsorbent for the tube-type diffusive sampling of volatile organic compounds at ambient concentration. *The Analyst*, v. 124, p. 1859-1863, 1999.
9. TOLNAI, B., GELENCSÉR, A., GÁL, C. and HLAVAY, J.. Evaluation of the reliability of diffusive sampling in environmental monitoring. *Analytica Chimica Acta*, v. 408, p. 117-122, 2000.
10. UK HSE - Health and Safety Executive; Occupational Medicine and Hygiene Laboratory. Methods for the Determination of Hazardous Substances MDHS 27 - Methods for the Determination of Hazardous Substances: Protocol for assessing the performance of a diffusive sampler; Feb., 1994.
11. USEPA - U. S. Environmental Protection Agency. Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Ozone Precursors, EPA/600-R-98/161; National Exposure Laboratory, Human Exposure and Atmospheric Sciences Division, Research Triangle Park, North Carolina, NC 27711, USA, September, 1998.