

**UTILIZAÇÃO DE ESPECTROFOTÔMETRO INFRAVERMELHO PORTÁTIL  
PARA A AVALIAÇÃO PRELIMINAR RÁPIDA DE COMPOSTOS  
ORGÂNICOS VOLÁTEIS (BTEX) EM AMOSTRAS DE EFLUENTES  
LÍQUIDOS.**

**Paula Rosolino**

Engenheiro químico pela Faculdade de Engenharia da Universidade Mackenzie, pós-graduação em Engenharia de Controle da Poluição Ambiental pela Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo. Trabalhou com projetos industriais na Sertep Engenharia por seis anos, ingressando na Sabesp onde atuou nas áreas de controle sanitário, produção de água em poços tubulares profundos, tratamento de água superficial e esgotos. Atualmente na Intercepção de Esgotos da RMSP, no recebimento de efluentes não domésticos.

**Endereço:** Rua Afonso de Freitas, 504 apto. 41 - Paraíso - São Paulo - SP - CEP: 04006-052 - Brasil - Tel.: 55 (11) 3388-6473 - Fax: 55 (11) 3388-6985 - e-mail: prosolino@sabesp.com.br.

**RESUMO**

A avaliação rápida da presença de compostos orgânicos voláteis nos efluentes líquidos é importante para atendimento à legislação vigente, proteção do sistema de esgotamento sanitário e da saúde ocupacional. Os métodos atualmente utilizados não respondem com a agilidade necessária à tomada de medidas corretivas ou restritivas, nem permitem avaliação prévia adequada dos efluentes amostrados. Os critérios de monitoramento atuais priorizam a coleta baseada no histórico do efluente, experiência do operador ou aleatoriedade. A utilização de espectrofotômetro infravermelho portátil mostrou-se adequada ao propósito de agilizar ações, apresentando correlação de Pearson positiva muito forte para a presença desses compostos, permitindo avaliação rápida do efluente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Efluentes, BTEX, Infravermelho, Correlação.

## SUMÁRIO

Resumo	1
Lista de Figuras	3
Lista de Quadros	4
Lista de Tabelas	5
1 Introdução	6
2 Objetivos	6
3 Revisão da Literatura	6
3.1 Escolha dos Compostos Analisados	6
3.1.1 Benzeno	6
3.1.2 Tolueno	7
3.1.3 Etilbenzeno	8
3.1.4 Xileno	8
3.2 Técnicas Aplicáveis	9
3.2.1 Sensores Catalíticos	9
3.2.2 Detectores por Infravermelho	10
3.2.3 Detectores por Fotoionização	12
3.2.4 Detectores por Ionização de Chama	15
3.2.5 Outras Tecnologias	15
3.3 Seleção do Equipamento	16
3.4 Metodologia de Coleta dos Dados	18
4 Resultados e Discussão	19
4.1 Resultados	19
4.2 Análise Estatística	22
4.3 Aplicação dos Coeficientes	23
4.4 Discussão	24
5 Conclusões	25
6 Bibliografia	26
Glossário	29

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Espectro Eletromagnético	11
Figura 2 Diagrama Esquemático de um Detector por Fotoionização	12
Figura 3 Diagrama Esquemático de Detector de Infravermelho	17
Figura 4 Curvas Obtidas em Leituras de Espectrofotômetro	17
Figura 5 Metil Etil Cetona 200 ppm	18
Figura 6 Isopropanol 250 ppm	18
Figura 7 N,N-dimetil Formamida 10 ppm	18
Figura 8 N,N-dimetil Formamida 200 ppm	18
Figura 9 Distribuição Logarítmica dos Resultados das Análises de Benzeno	20
Figura 10 Distribuição Logarítmica dos Resultados das Análises de Tolueno	20
Figura 11 Distribuição Logarítmica dos Resultados das Análises de Etilbenzeno	21
Figura 12 Distribuição Logarítmica dos Resultados das Análises de Xileno	21

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 Potenciais de Ionização para Detector por Fotoionização	14
Quadro 2 Análise Comparativa para Seleção de Equipamento	16
Quadro 3 Descrição do Significado dos Coeficientes de Correlação	23

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 Resultados Analíticos	19
Tabela 2 Coeficientes de Correlação Calculados	24

## 1 INTRODUÇÃO

A possível presença de compostos orgânicos voláteis em efluentes industriais e domésticos representa um problema tanto para o bom desempenho de sistemas de tratamento biológicos<sup>19</sup> como para a integridade das redes coletoras de esgotos e para a saúde ocupacional dos trabalhadores. Portanto, o monitoramento da presença desses e de outros compostos orgânicos deve ser ágil o suficiente para que medidas corretivas e restritivas sejam tomadas de imediato, e não haja apenas medidas punitivas posteriores aos descartes inadequados.

Uma avaliação preliminar das emissões de VOCs dos efluentes a serem amostrados reduzirá substancialmente o custo com coleta e transporte para análise de amostras.

Atualmente os efluentes líquidos são coletados, preservados e enviados para análise em laboratórios certificados pelo Inmetro. Os equipamentos são de alta precisão, com mão de obra especializada. Não há uma triagem inicial que indique quais efluentes ou fontes de emissão devem ser prioritariamente amostrados. O tempo entre a coleta e a obtenção dos resultados abrange dias, às vezes semanas, o que restringe as ações a serem empreendidas.

## 2 OBJETIVOS

Avaliar a correlação existente entre a medida em campo da emissão de compostos orgânicos voláteis presentes em amostras de efluentes líquidos e os dados obtidos em análises desses efluentes realizadas em laboratório, visando ao estabelecimento de metodologia para avaliação preliminar da presença de VOCs que permita:

- Identificação imediata da presença desses compostos;
- Rastreamento das fontes de emissão;
- Triagem dos efluentes a serem coletados e analisados com conseqüente otimização dos recursos;
- Agilidade nas ações restritivas e corretivas;
- Utilização de equipamento portátil por profissional de campo.

## 3 REVISÃO DA LITERATURA

### 3.1 ESCOLHA DOS COMPOSTOS ANALISADOS

Por sua larga utilização em diversos ramos de atividades industriais, comerciais<sup>23</sup>, foram escolhidos os compostos Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno, conhecidos por BTEX. A presença desses solventes é bastante provável e deve ser monitorada em efluentes líquidos.

Abaixo um breve resumo das características de cada composto analisado, grau de toxicidade, precauções e recomendações.

#### 3.1.1 BENZENO

O benzeno é um hidrocarboneto aromático que se apresenta como um líquido incolor, lipossolúvel, volátil, inflamável, de odor característico, perceptível a concentrações da ordem de 12 ppm, cuja fórmula molecular é  $C_6H_6$  (Fundacentro 1993). Registro CAS n.71-43-2, registro ONU n.1114.<sup>26</sup>

A absorção do benzeno provoca efeitos tóxicos no sistema nervoso central, causando, de acordo com a quantidade absorvida, narcose e excitação seguidas de sonolência, tonturas, cefaléia, náuseas, taquicardia, dificuldade respiratória, tremores, convulsões, perda da consciência e morte.<sup>6</sup>

O conjunto de sinais, sintomas e complicações, decorrentes da exposição aguda ou crônica ao benzeno é chamada de benzenismo.<sup>24</sup>

Efeitos agudos: o benzeno é um irritante moderado das mucosas, e sua aspiração em altas concentrações pode provocar edema pulmonar. Os vapores são, também, irritantes para as mucosas oculares e respiratórias. A absorção do benzeno provoca efeitos tóxicos no sistema nervoso central, causando, de acordo com a quantidade absorvida, narcose e excitação seguida de sonolência, tonturas, cefaléia, náuseas, taquicardia, dificuldade respiratória, tremores, convulsões, perda da consciência e morte.<sup>5</sup>

Efeitos crônicos: alterações hematológicas: vários tipos de alterações sangüíneas, isoladas ou associadas, estão relacionados à exposição ao benzeno, devido à lesão do tecido da medula óssea (local de produção de células sangüíneas). Essas alterações correspondem, sobretudo a Hipoplasia, Displasia e Aplasia. Macrocitose, pontilhado basófilo, hipossegmentação dos neutrófilos, eosinofilia, linfocitopenia e macroplaquetas são alterações precocemente apreciadas na toxicidade benzênica. Foram observadas alterações cromossômicas numéricas e estruturais em linfócitos e células da medula óssea de trabalhadores expostos ao benzeno. É possível fazer avaliação de danos cromossômicos através de técnicas citogenéticas.<sup>3</sup>

Alterações neuropsicológicas e neurológicas: são observadas alterações de atenção, percepção, memória, habilidade motora, viso-espacial, viso-constructiva, função executiva, raciocínio lógico, linguagem, aprendizagem e humor.<sup>13</sup>

Na exposição ocupacional ao benzeno, a principal via de absorção é a via respiratória. Para monitoramento da exposição são utilizados indicadores biológicos de exposição no sangue e urina.<sup>5</sup>

No Anexo 13-A da NR 15 foi estabelecido o Valor de Referência Tecnológico (VRT) que se refere à concentração de benzeno no ar. O cumprimento do VRT é obrigatório e não exclui risco à saúde. Como informação adicional, o VRT-MPT corresponde à concentração média de benzeno no ar ponderada pelo tempo, para uma jornada de trabalho de 8 (oito) horas, conforme definido na Instrução Normativa nº 01.<sup>15,17</sup>

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

- 2,5 ppm para as empresas siderúrgicas;
- 1,0 ppm para as demais empresas abrangidas pelo Anexo.<sup>15</sup>

O Fator de Conversão da concentração de benzeno de ppm para mg/m<sup>3</sup> é: 1ppm = 3,19 mg/m<sup>3</sup> nas condições de 25° C, 101 kPa ou 1 atm.

No caso de efluentes, o Decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976, que Regulamenta a Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente no Estado de São Paulo, na SEÇÃO II - Dos Padrões de Emissão, em seu Artigo 19<sup>a</sup>, determina que em efluentes líquidos deve haver ausência de solventes, gasolina, óleos leves e substâncias explosivas ou inflamáveis em geral.<sup>16</sup>

O benzeno é, portanto, um composto cancerígeno de produção e descarte controlados, que causa grandes problemas de saúde ocupacional. Assim o monitoramento de efluentes<sup>10</sup>, redes de coleta de esgotos, interceptores, elevatórias e outras modalidades de recebimento (batelada) deve ser ampliado, deve-se monitorar o efluente líquido e as emissões gasosas geradas nessas atividades.

A Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, determina um limite máximo de benzeno em águas doces de 0,005 mg/l para águas doces classes 1, 2 e 3, ainda que não permita seu lançamento.<sup>14</sup>

### 3.1.2 TOLUENO

O tolueno é um solvente aromático, aquoso, sem coloração, imiscível, de odor agradável e densidade menor que a da água, que produz vapores irritantes e é inflamável. Uma de suas características principais é a rápida evaporação, que se combina a um excelente poder de solvência, com ponto de fulgor ao redor de 6°C. Deve ser mantido distante de fontes de ignição, é classificado como um produto que altera o comportamento e pode causar dependência química.

Deve-se evitar a inalação de seus vapores e um contato prolongado do líquido com a pele.

Provoca irritação no olho humano e sintomas de mal-estar em concentrações acima de 300 ppm no ar; provoca efeitos tóxicos severos acima de 1000 ppm.<sup>26</sup>

De acordo com o Anexo nº 11, o limite de tolerância (LT) e inspeção no local de trabalho é de 78 ppm no ar, 48 horas por semana.<sup>15,17</sup>

Fator de conversão no ar:

1 ppm tolueno = 3,83 mg/m<sup>3</sup> nas condições de 25° C, 101 kPa ou 1 atm.

O tolueno possui uma toxicidade aguda mais intensa que a do benzeno. Em altas concentrações, maiores que 1000 ppm, ocorrem vertigens, dificuldade em manter o equilíbrio e intensa cefaléia na região frontal. Concentrações mais elevadas podem determinar o aparecimento de coma narcótico.<sup>6</sup>

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

O tolueno não atua sobre a medula óssea. Os casos registrados têm sido atribuídos a uma exposição conjunta tolueno-benzeno. Em tese, é possível que o tolueno possa produzir um quadro hepatotóxico. Até o presente momento, não foi demonstrada a presença de efeitos cancerígenos, mutagênicos e nem teratogênicos.<sup>5</sup>

### 3.1.3 ETILBENZENO

O etilbenzeno é um líquido sem coloração, imiscível, inflamável, com odor de gasolina e densidade menor que a da água e que produz vapores irritantes para os olhos, nariz e garganta. Se inalado, causa tonturas ou dificuldade respiratória.<sup>25</sup>

LT: Valor Médio 48h: 78 ppm

LT: Valor Teto: 117 ppm<sup>15</sup>

### 3.1.4 XILENO

O xileno é um líquido aquoso, sem coloração, imiscível, inflamável, de odor doce e densidade menor que a da água, que produz vapor irritante e é constituído por uma mistura de isômeros, com uma proporção maior do isômero meta. O produto não purificado pode conter misturas de etilbenzeno, tiofenol, pseudocumeno e outros.

Assim como o benzeno, o xileno é um narcótico, razão pela qual uma exposição prolongada ao mesmo provoca alterações dos órgãos hematopoéticos e do sistema nervoso. O quadro de intoxicação aguda por xileno é similar ao da intoxicação por benzeno. Os sintomas são: fadiga, vertigens, sensação de embriaguez, calafrios, dispnéia e, em certas ocasiões, náuseas, vômitos, tontura, irritação das mucosas oculares, das vias respiratórias superiores e dos rins. Nos casos mais graves pode haver perda da consciência.<sup>5</sup>

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

O isômero mais crítico é o orto-xileno, que provoca sintomas de mal-estar em concentrações acima de 300 ppm e efeitos tóxicos em concentrações acima de 1000 ppm.<sup>25</sup>

Fator de conversão no ar: 1 ppm = 1,323 mg/m<sup>3</sup> nas condições de 25° C, 101 kPa ou 1 atm.

LT: - Valor Médio 48h: 78 ppm.<sup>15</sup>

LT: - Valor Teto: 117 ppm.<sup>15</sup>

### 3.2 TÉCNICAS APLICÁVEIS

Há várias metodologias para determinação e identificação de COVs. Os sensores de emissões gasosas são aparelhos capazes de detectar moléculas de diferentes substâncias em um ambiente, enviando um sinal elétrico com uma magnitude proporcional à concentração dessas substâncias no local. Essa leitura da concentração de um ou mais compostos é feita de acordo com a necessidade do local, ou seja, o equipamento pode medir quantitativa e qualitativamente a concentração de um único ou de diversos compostos ao mesmo tempo.

Os detectores possuem algumas características que permitem sua classificação:

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

A seguir, o detalhamento das técnicas aplicáveis de acordo com os manuais disponíveis na literatura<sup>4,7</sup>, bem como suas características, limitações e aplicações<sup>22</sup>:

#### 3.2.1 SENSORES CATALÍTICOS

Emissões gasosas de compostos combustíveis não queimam até que alcancem sua temperatura de ignição. Porém, na presença de certas condições químicas, o gás começa a queimar a temperaturas mais baixas. Este fenômeno é conhecido como combustão catalítica.

A maioria dos óxidos de metal e suas combinações têm essa propriedade, como, por exemplo, platina e paládio. Este tipo de sensor de gás é feito com base no princípio catalítico, e por isso é chamado de sensor catalítico de gás.<sup>4</sup>

Os sensores catalíticos medem a concentração de gás pela elevação de temperatura, produzida pelo calor da combustão na superfície catalítica do sensor, ou seja, quando o gás queima na superfície do sensor, o calor da combustão causa um aumento de temperatura, que muda a resistência do sensor, de forma proporcional à concentração de gás existente no ambiente.<sup>22</sup>

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

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

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

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

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

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

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

- Inibidores do sensor: substâncias químicas como combinações de halogênios (hidrocarbonetos halogenados, Freons®, tricloroetileno, cloreto de metileno, etc.) e/ou utilizadas em extintores de incêndio, inibem o sensor catalítico e causam a interrupção temporária de funcionamento do sensor. Normalmente, depois de 24 ou 48 horas de exposição ao ar ambiente, o sensor volta a funcionar normalmente.

- Deterioração do sensor: o sensor, quando exposto a uma concentração excessiva de gás, calor e processos de oxidação na sua superfície, pode ser deteriorado.

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

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

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

### 3.2.2 DETECTORES POR INFRAVERMELHO

Atualmente existem no mercado equipamentos que utilizam detectores ou sensores infravermelhos portáteis e de fácil manuseio, com projetos simples e seguros, porém até pouco tempo era uma técnica difícil e dispendiosa, o que limitava seu uso.<sup>22</sup>

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

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

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

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

O princípio de detecção por infravermelho incorpora somente uma pequena porção de um amplo espectro eletromagnético. A porção usada é a que nós podemos sentir como calor. Esta é a região próxima da região visível do espectro, para a qual nossos olhos são sensíveis. A luz infravermelha está logo abaixo da luz visível, e isto explica por que nós sentimos, mas não vemos a temperatura (vide Figura 1).

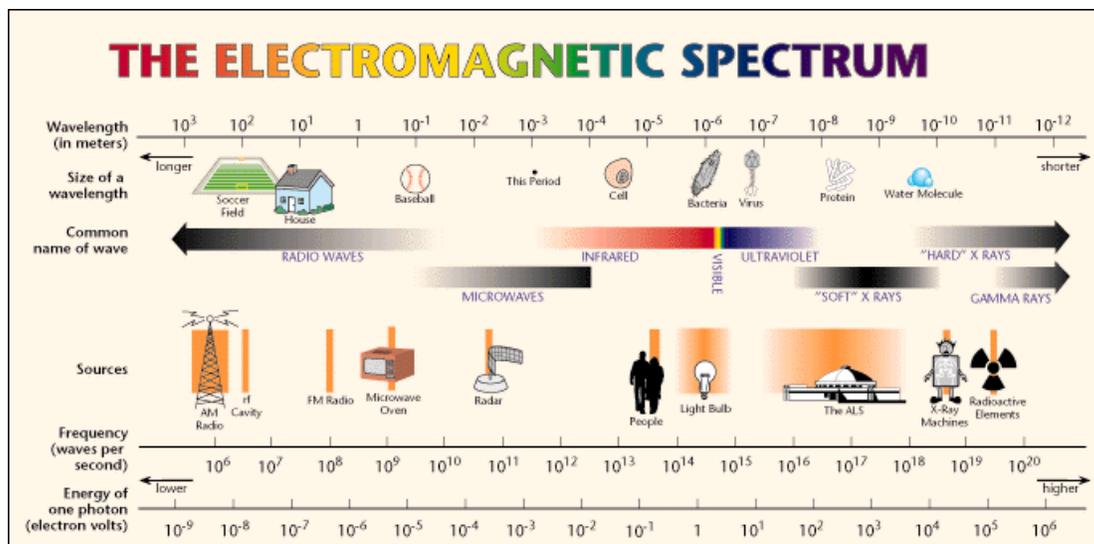


Figura 1 - Espectro Eletromagnético<sup>32</sup>

A região infravermelha é muito útil para análise de gases porque a absorção das moléculas de cada gás é **única e seletiva** nessa região.<sup>1</sup>

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

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

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

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

Como as moléculas de gás absorvem essa radiação, elas ganham energia e vibram mais vigorosamente. Essa vibração resulta em uma elevação na temperatura das moléculas de gás. A temperatura aumenta em proporção à concentração do gás, e é então detectada pelo detector.

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

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

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

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

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

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

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

- Célula de gás / caminho da luz: as células de gás são frequentemente projetadas de tal modo que permitem a passagem da luz para interagir com o gás da amostra.<sup>22</sup>

### 3.2.3 DETECTORES POR FOTOIONIZAÇÃO

Os detectores por fotoionização (PID) utilizam iluminação ultravioleta (Figura 1) para ionizar moléculas de gás, e são normalmente empregados na detecção de VOCs. O coração do detector por fotoionização é a fonte ultravioleta, que é essencialmente um lâmpada.

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

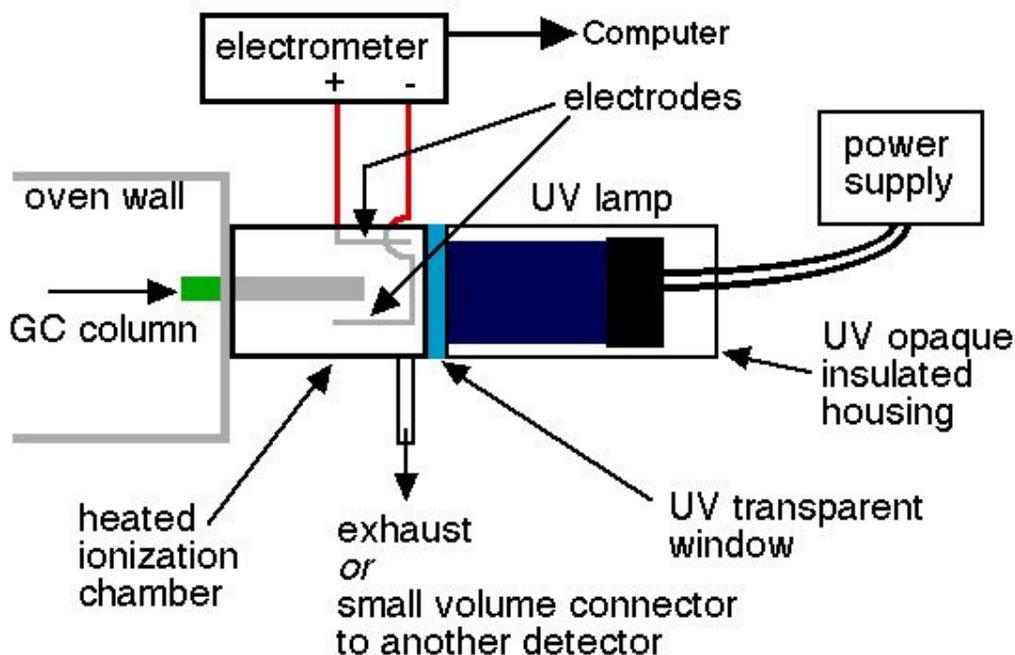


Figura 2 Diagrama Esquemático de um Detector por Fotoionização<sup>27</sup>

A limpeza influenciará diretamente na leitura do sensor, ou seja, os resultados obtidos num sensor com a lâmpada suja serão muito diferentes dos obtidos em outro com ela limpa. Devido a isso e ainda por terem uma expectativa de vida relativamente pequena (aproximadamente 6000 horas), esses sensores não são utilizados no monitoramento de gases que exigem uma leitura constante. Normalmente eles são utilizados em aplicações que requerem leituras periódicas, apresentando a vantagem de serem portáteis e muito compactos.

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

A luz ultravioleta (UV) é o grupo de radiação que tem freqüências imediatamente superiores às da luz visível no espectro de radiação eletromagnético. Os comprimentos de onda ultravioleta são muito menores que os da

radiação infravermelha. Por ter comprimentos de onda mais curtos, tem frequências mais altas e, conseqüentemente, a radiação ultravioleta tem mais energia que a infravermelha. Vide Figura 1

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

A resposta do sensor é relativamente linear à concentrações de gás abaixo de 200 ppm, em concentrações acima de 2000 ppm a resposta do sensor permanece quase estável, por maior que seja a concentração do gás.

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

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

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

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

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

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

Quando os gases presentes no ambiente são desconhecidos, não há possibilidade de identificá-los individualmente, apenas por blocos (vide Quadro 1).

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

Utiliza-se o PID prioritariamente para detecção de COVs pois os potenciais de ionização dessas substâncias (IP) estão dentro do alcance de lâmpadas UV comercialmente disponíveis. As energias disponíveis das lâmpadas variam de 8,3eV a 11eV. Embora a maioria dos PIDs tenha somente uma lâmpada, as lâmpadas no PID são trocadas dependendo da seletividade do composto a ser analisado.

A Cetesb<sup>25</sup> recomenda o uso de PID ou FID para detecção de gases em locais de armazenamento de combustíveis (postos de gasolina), em triagem para coleta de amostras a serem analisadas em laboratório, pois previamente sabe quais as substâncias passíveis de estar presentes nesses locais e que devem ser monitoradas: BTEX, PAH (hidrocarbonetos aromáticos polinucleados) e TPH (hidrocarbonetos totais de petróleo).

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

#### Quadro 1 - Potenciais de Ionização para Detector por Fotoionização<sup>20</sup>

A lâmpada só detecta gases com potencial de ionização abaixo do valor emitido por ela em elétron-volt. É importante observar que a soma de todos os compostos BTEX, além dos demais possivelmente presentes, com valores de IP abaixo de 9,8 eV, teriam uma leitura única neste equipamento.

### 3.2.4 DETECTORES DE IONIZAÇÃO DE CHAMA

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

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

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

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

Ele é muito mais sensível que o DCT (detector por condutividade térmica) pois, dependendo do composto, podem ser detectados entre 10 pg e 400 pg.<sup>2</sup>

### 3.2.5 OUTRAS TECNOLOGIAS

As tecnologias de detecção de gases acima apresentadas são as mais amplamente divulgadas e utilizadas até então. Entretanto, além delas existem diversas outras tecnologias conhecidas, porém sua utilização fica condicionada a certas restrições, como alto custo, difícil operacionalização, aplicações a gases específicos, etc. Entre essas tecnologias menos difundidas, podemos destacar as seguintes, que serão brevemente apresentadas<sup>22</sup>:

- Detectores baseados na luminescência do gás: as moléculas de gás emitem uma luz quando excitadas com uma quantidade de energia suficiente. A isto denominamos luminescência.
- Detectores de ionização radioativa: são usados isótopos radioativos para ionizar as moléculas do gás.
- Analisadores paramagnéticos para oxigênio: a maioria das moléculas, quando submetidas a um campo magnético, serão repelidas por ele, embora algumas sejam atraídas pelo mesmo, e o oxigênio pode ser detectado por esta característica.
- Detectores por condutividade térmica: seu funcionamento é baseado nos princípios da física, condução, convecção e radiação.
- Método colorimétrico: este método é utilizado em laboratório, onde o gás reage com o reagente produzindo uma cor característica.
- Espectrômetros de massa: para análise química, quantitativa e qualitativa do gás, este método fornece o melhor resultado.
- Cromatógrafo de gás: é um aparelho que pode separar fisicamente os componentes de um gás ou mistura de gases.

Os sensores necessitam ser calibrados e checados periodicamente para que sua precisão possa ser assegurada.. O intervalo de manutenção é determinado pelo fabricante e varia de aparelho para aparelho.

Deste modo, para quase todos os gases conhecidos, há um modelo ou tecnologia de sensor adequado à sua detecção e aos propósitos do monitoramento.

### 3.3 SELEÇÃO DO EQUIPAMENTO

De acordo com o objetivo proposto, foram estabelecidas as seguintes premissas para escolha do equipamento:

- portabilidade;
- facilidade de uso;
- permitir leitura direta, sem necessidade de uso de fatores de correção externos;
- seletividade;
- especificidade;
- ausência de interferência de compostos que alterem a leitura real do parâmetro;
- flexibilidade nos limites de detecção;
- sensibilidade;
- linearidade;
- resultados quantitativos individuais;
- análise multiparâmetros de forma individual.

No quadro seguinte apresentamos a comparação entre os equipamentos e suas características:

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

#### Quadro 2 Análise Comparativa para Seleção de Equipamento.

Legenda: S Atende as premissas

N Não atende as premissas

Assim, em atendimento às premissas acima, para a realização dos testes foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho de campo modelo MIRAN Sapphire fabricado pela Thermo Fischer (catálogo com as especificações do equipamento e fotos no Anexo 1).

O equipamento foi escolhido por se tratar de um instrumento portátil que permite medição quantitativa de substâncias conhecidas e identificação e medição quantitativa de substâncias desconhecidas. Possui limite de detecção variável de acordo com o tipo ou grupo de compostos, e pode ser ajustada de acordo com os limites desejados.<sup>7,21</sup>

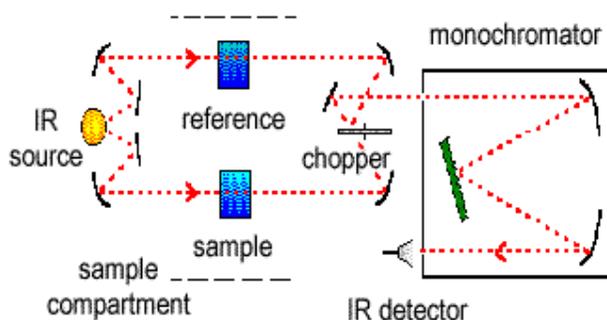
As medições se baseiam na leitura de emissões de infravermelho, ou seja, nos conceitos de absorção de energia infravermelha em comprimentos de ondas específicos e na proporção inversa entre energia absorvida e aumento na concentração, que vem a ser a medida da absorbância diferencial.

Calibração: ajuste de espelhos a cada 12 meses no fabricante. O equipamento é intrinsecamente seguro.

A aferição é feita com gases de calibração ultrapuros, com 99% de pureza. É feita a leitura, que deve resultar no mesmo valor de 99%. Em caso de discordância, pode ser aplicado um fator de correção, até que o equipamento possa ser calibrado.

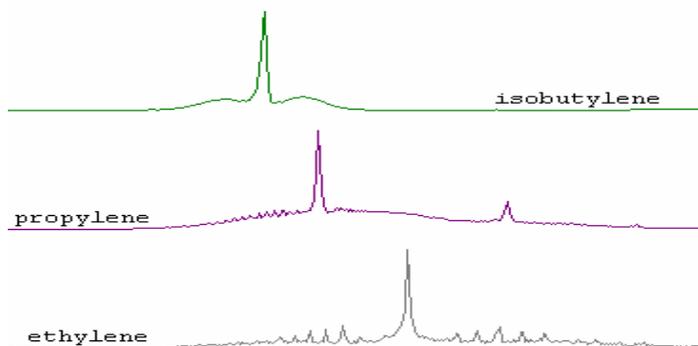
Somente compostos que absorvem energia infravermelha a um comprimento de onda específico são mostrados pelo analisador, e é o caso dos BTEX.

O equipamento utiliza infravermelho não dispersivo. Veja figura abaixo:



**Figura 3 Diagrama Esquemático de Detector de Infravermelho.**<sup>18</sup>

Um raio modular de energia infravermelha (IR) é emitido através de filtro de bloqueio ótico, onde cada composto, quando submetido a um raio infravermelho, apresenta uma única “impressão digital” e um pico potencial, como na figura abaixo:



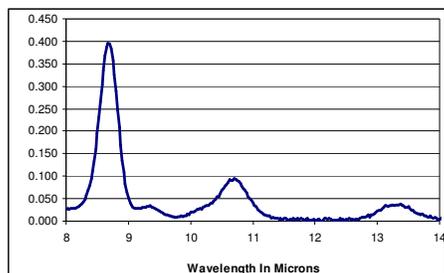
**Figura 4 Composição de Curvas Obtidas em Leituras de Espectrofotômetro de Infravermelho (modelo MIRAN Sapphire da Thermo Fischer)**

As curvas são apresentadas de acordo com a Lei de Beer-Lambert, que define a relação entre absorção e concentração: a porção de uma energia absorvida a certo comprimento de onda é diretamente proporcional à concentração de uma amostra e o comprimento para a energia ou  $A=kCL$ , onde:

- A é a absorbância da amostra de gás (o quanto absorve)

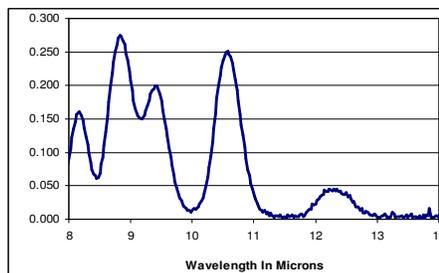
- $k$  é a constante de absorvidade proporcional (absorção a um comprimento de onda específico)
- $C$  é a medida da concentração (porção na célula)
- $L$  é o comprimento medido da distância percorrida pelo raio de infravermelho

Capacidade de identificar substâncias diferentes:



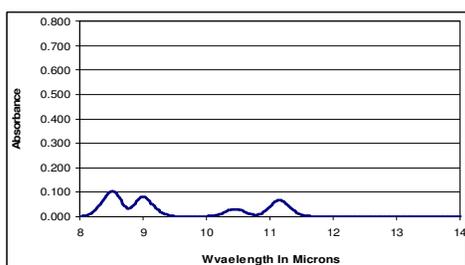
**Figura 5 Metil Etil Cetona 200 ppm**

(Curvas obtidas pelo detector de IR, modelo MIRAN Saphire da Thermo Fischer)



**Figura 6 - Isopropanol 250 ppm**

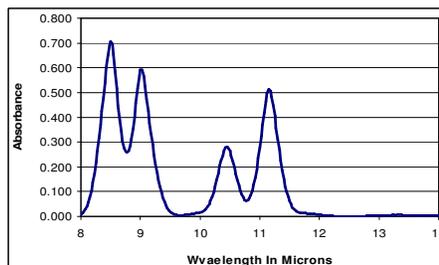
Capacidade de mensurar diferentes concentrações da mesma substância:



**Figura 7**

**N,N-dimetil Formamida 10 ppm**

(Curvas obtidas pelo detector de IR, modelo MIRAN Saphire da Thermo Fischer)



**Figura 8**

**N,N-dimetil Formamida 200 ppm**

### 3.4 METODOLOGIA DE COLETA DOS DADOS

Os testes foram realizados na cidade de São Paulo no dia 17/01/07, no período entre as 12:30 e as 20:30 horas.

Foram selecionadas, de forma aleatória, vinte cargas de efluentes para a tomada de amostras ao longo do período de testes. Foram tomadas alíquotas de aproximadamente dois litros de cada amostra e acondicionadas em recipientes plásticos de 10 litros.

As amostras foram levemente agitadas de forma a permitir a liberação dos compostos voláteis nelas dissolvidos. Na seqüência foi imediatamente introduzida a sonda do equipamento no espaço aéreo do recipiente, de forma a se succionarem os vapores emanados. O procedimento foi repetido para cada gás analisado.

Após as leituras das emissões, foram coletadas amostras em frascos (*vials*) de 40 ml, as quais foram mantidas refrigeradas a 4°C, até o envio para o laboratório<sup>9</sup>. As análises foram realizadas conforme EPA SW 846 – 8260B, pelo laboratório Bioagri Ambiental.

As amostras estavam em temperatura ambiente, variando entre 22 e 25 °C. Esse fator não foi considerado, exatamente para simular situações de campo onde não serão feitas coletas de amostra líquida, apenas amostragem das emissões gasosas. Também foi desprezada eventual reatividade entre as substâncias presentes nas amostras e os recipientes de coleta (plástico).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 RESULTADOS

Na Tabela 1 são apresentados os resultados das análises, que foram planilhados e tratados. Foram adotadas as seguintes premissas:

- Valores obtidos em campo ou laboratório convertidos para  $\mu\text{g/litro}$  de ar no caso das emissões gasosas e  $\mu\text{g/litro}$  de efluente líquido no caso das análises das amostras de efluentes.
- Os resultados do composto xileno nas amostras líquidas (orto, meta e para-xileno) foram somados para efeito de comparação com os dados de campo.
- Os resultados  $<1$  foram planilhados como 0,5 para efeito estatístico.

Foram produzidos gráficos em escala logarítmica para cada um dos compostos analisados, organizados em ordem crescente de concentração dos compostos identificados nas emissões gasosas e seu correspondente identificado na amostra líquida. Esses gráficos são mostrados nas Figuras 9, 10, 11 e 12.

**Tabela 1 Resultados Analíticos**

RESULTADOS ANALITICOS												
	BENZENO			TOLUENO			XILENO			ETIL-BENZENO		
Identificação das amostras	HORA DA COLETA	gasosa ug/l	líquida ug/l	HORA DA COLETA	gasosa ug/l	líquida ug/l	HORA DA COLETA	gasosa ug/l	líquida ug/l	HORA DA COLETA	gasosa ug/l	líquida ug/l
PQ1	15:48	32.700	0,5	16:06	78.000	91	16:18	30.000	69	16:33	3.800	88
PQ2	15:52	44.700	7	16:20	74.000	228	16:20	29.000	10	16:34	3.200	17
PQ3	15:53	58.000	0,5	16:08	80.000	33	16:22	76.000	10.498	16:35	3.700	10.328
PQ4	15:54	38.200	3	16:10	84.000	148	16:23	34.000	11	16:37	11.300	10
PQ5	15:56	2.000.000	82	16:11	4.780.000	68.449	16:24	1.629.000	89.749	16:37	1.370.000	29.722
PQ6	16:02	62.000	0,5	16:19	0,5	178	16:27	34.000	28	16:30	11.000	15
PQ7	17:00	4.478.000	450	17:20	29.000	226	17:35	780.000	141	17:40	75.000	44
PQ8	17:08	3.840.000	168	17:22	0,5	188	17:38	102.000	164	17:50	12.900	36
PQ9	17:14	52.000	0,5	17:24	5.000	21	17:39	22.000	9	17:52	5.300	4
PQ10	17:15	185.000	3	17:25	111.000	4.999	17:40	138.000	352	17:58	106.500	110
PQ11	18:26	12.800	0,5	18:50	9.000	22	19:05	22.000	117	19:20	9.200	39
PQ12	18:28	7.300	2	18:51	0,5	14	19:08	23.000	3	19:23	3.800	1
PQ13	18:30	364.000	0,5	19:57	23.000	92	19:09	35.000	40	19:24	10.900	27
PQ14	18:33	245.000	0,5	18:55	120.000	1.818	19:11	103.000	283	19:25	32.000	75
PQ15	18:40	17.000	0,5	18:56	2.000	12	19:15	22.000	21	19:23	5.600	9
PQ16	19:44	30.000	1	19:57	28.000	21	20:09	47.000	31	20:18	27.000	9
PQ17	19:45	555.000	120	19:57	33.000	2.772	20:07	169.000	6.641	20:19	50.700	1.662
PQ18	19:46	41.800	0,5	19:58	17.000	37	20:09	23.000	16	20:20	10.900	11
PQ19	19:47	15.000	0,5	20:00	8.000	34	20:10	19.000	1	20:21	6.000	0,5
PQ20	19:49	1.852.000	0,5	20:21	12.000	29	20:12	86.000	416	20:22	15.100	383

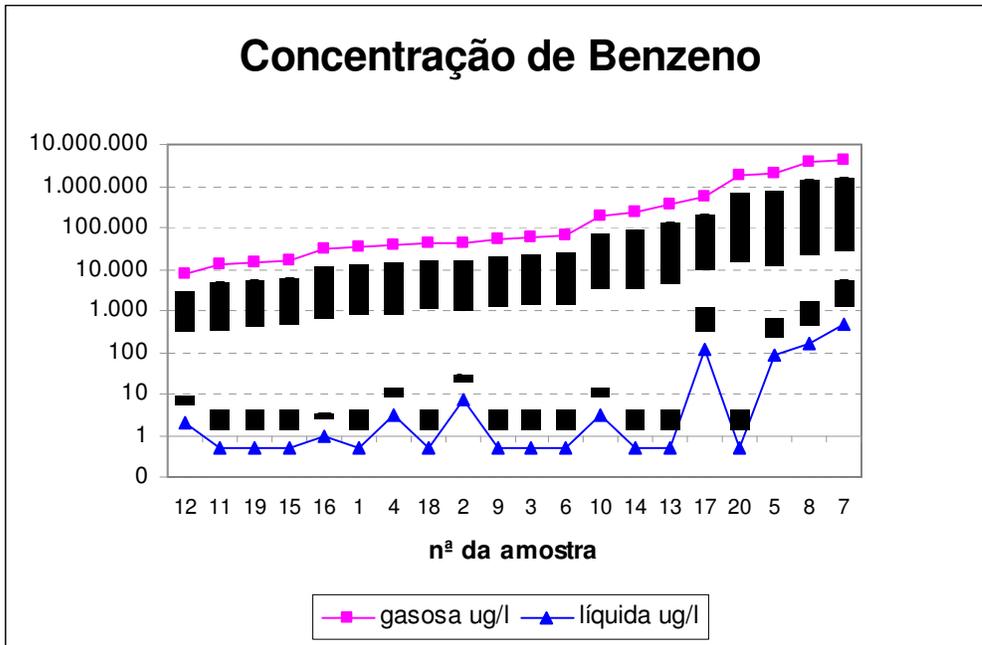


Figura 9 Distribuição Logarítmica dos Resultados das Análises de Benzeno

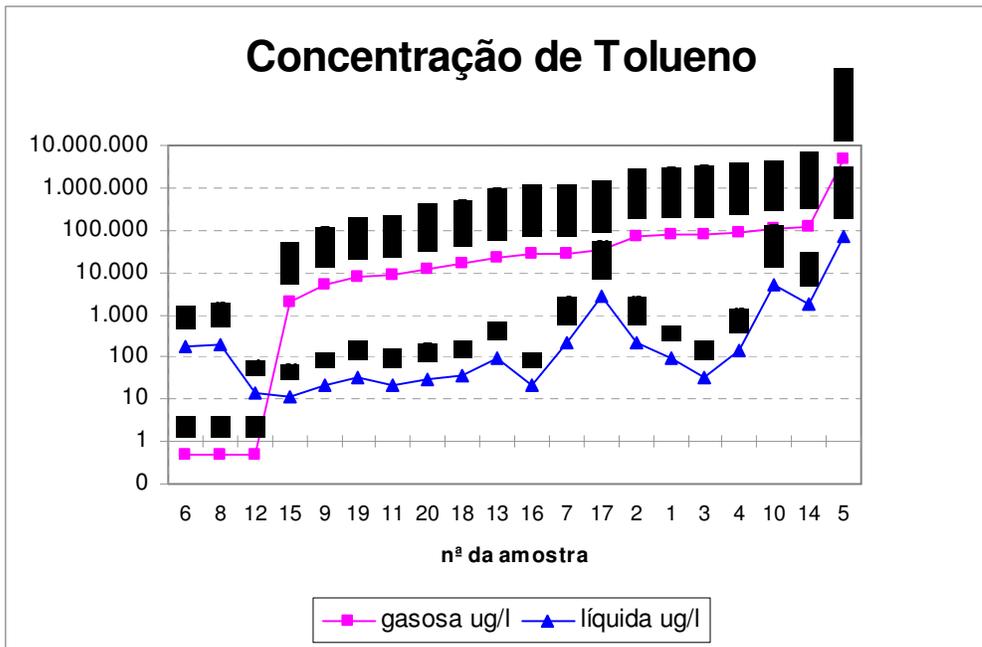


Figura 10 Distribuição Logarítmica dos Resultados das Análises de Tolueno

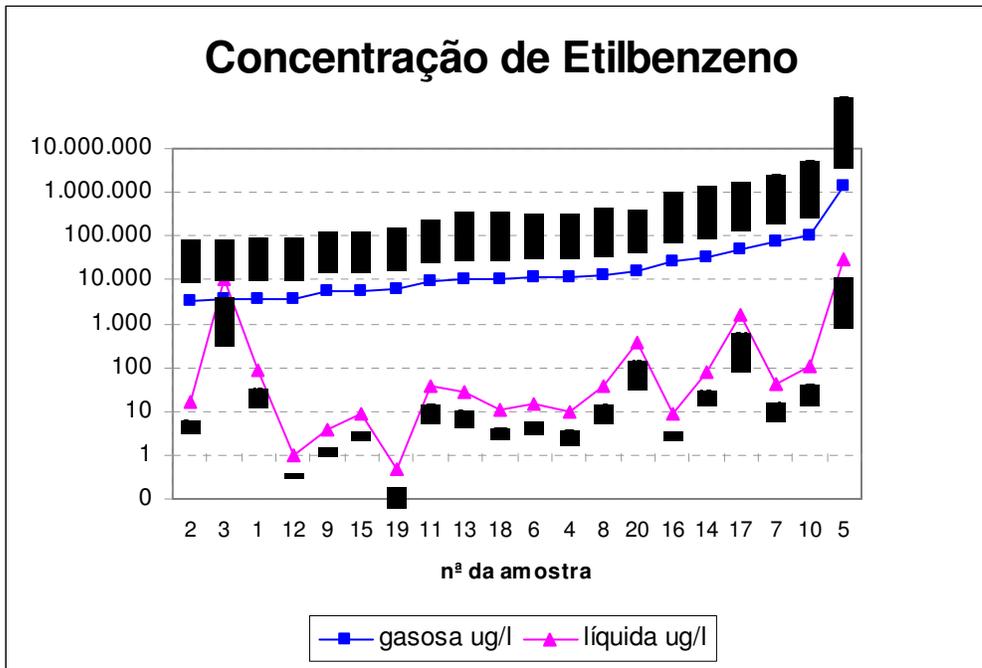


Figura 11 Distribuição Logarítmica dos Resultados das Análises de Etilbenzeno

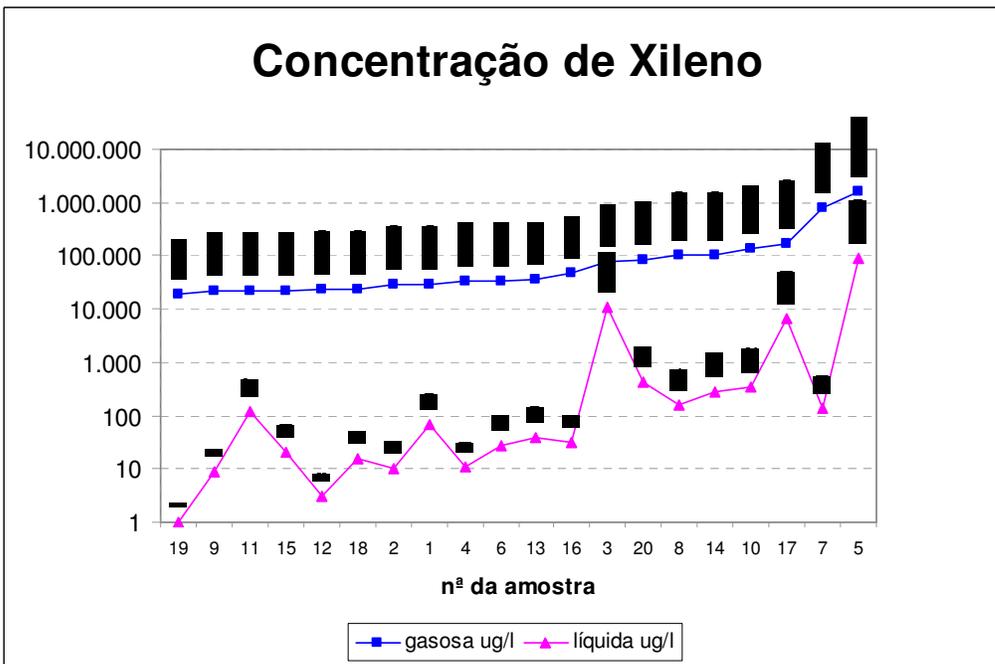


Figura 12 Distribuição Logarítmica dos Resultados das Análises de Xileno

## 4.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para analisar os resultados obtidos com profundidade é necessária uma análise estatística deles.

O objetivo desta análise estatística é estabelecer uma associação entre as leituras obtidas nas emissões gasosas e as análises dos compostos nos efluentes líquidos.

Assim foram calculados dois coeficientes de correlação, de Pearson e de Spearman, e a consistência no uso foi verificada por teste de hipóteses.

Uma das alternativas mais comuns aplicadas em estatística para se determinar a associação entre duas variáveis é o cálculo do coeficiente de correlação de Pearson. Muitas vezes esse coeficiente é inclusive aplicado e interpretado com pouco rigor científico/estatístico. Usualmente, o termo genérico “coeficiente de correlação” refere-se ao “coeficiente linear de correlação de Pearson”, obtido entre duas variáveis  $x$  e  $y$ . O coeficiente de correlação de Pearson pode ser visto como a razão entre a covariância de duas variáveis, pelo produto dos desvios-padrão de cada uma delas.

Entretanto, o coeficiente de correlação de Pearson não é robusto nem resistente. Não é robusto porque relações fortes que não forem lineares entre as duas variáveis  $x$  e  $y$  podem não ser reconhecidas. Não é resistente porque é extremamente sensível a um ou a poucos pares de dados aberrantes.

Um método alternativo robusto e resistente para o coeficiente de correlação de Pearson é conhecido como coeficiente de correlação ordenada de Spearman (*Spearman Rank Correlation Coefficient*). Trata-se simplesmente do cálculo do coeficiente de Pearson só que considerando a ordem (*ranks*) dos dados.<sup>28</sup>

O coeficiente de correlação de Pearson é definido como:

$$r = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \sum_i (y_i - \bar{y})^2}}$$

Ele quantifica a força de associação linear entre duas variáveis e, portanto, descreve quão bem uma linha reta se ajustaria através de uma nuvem de pontos.

Se os pontos caem exatamente sobre uma linha crescente, então  $r = 1$ , e se eles caem exatamente sobre uma linha decrescente,  $r = -1$ .<sup>30</sup>

Para o coeficiente de Spearman, utiliza-se o seguinte cálculo:

$$\rho = 1 - \frac{6 \sum D^2}{N(N^2 - 1)}$$

Onde  $D_i$  é a diferença nos números de ordem (ranks) entre o  $n^{\text{ésimo}}$  par de dados. No caso de haver “empates”, isto é, quando um valor particular aparecer mais que uma vez, todos os valores que forem designados naquela ordem receberão a média de seus números de ordem (rank) antes de computar  $D_i$ . Por exemplo, se houver 10 dados e os dois últimos dados mais altos forem iguais, então ambos (o dado que receberia o número de ordem 9 e número de ordem 10) receberão  $(9+10)/2 = 9,5$ . Se os 3 últimos dados fossem iguais, então todos receberiam  $(8+9+10)/3 = 9$ .

Para amostras maiores que 20 dados, pode-se utilizar a distribuição t-de -student:

$$t = \frac{\rho}{\sqrt{(1 - \rho^2)/(n - 2)}}$$

Essa é a base teórica desses tratamentos estatísticos.

### 4.3 APLICAÇÃO DOS COEFICIENTES

O coeficiente de correlação de Pearson, também chamado de "coeficiente de correlação produto-momento" ou simplesmente de "r de Pearson", mede o grau da correlação e a direção dessa correlação – se positiva ou negativa – entre duas variáveis de escala métrica.

Esse coeficiente, normalmente representado pela letra "r", assume apenas valores entre -1 e 1.

Quando  $r = 1$ , existe uma correlação perfeita positiva entre as duas variáveis.

Quando  $r = -1$ , existe uma correlação negativa perfeita entre as duas variáveis, isto é, se uma aumenta, a outra sempre diminui.

Quando  $r = 0$ , as duas variáveis não dependem linearmente uma da outra. No entanto, pode existir uma outra dependência que seja não-linear. Assim, o resultado  $r = 0$  deve ser investigado por outros meios.<sup>34</sup>

Descrição	Valores dos coeficientes calculados
Correlação positiva perfeita	1,00
Correlação positiva muito forte	0,70 a 0,99
Correlação positiva substancial	0,50 a 0,69
Correlação positiva moderada	0,30 a 0,49
Correlação positiva baixa	0,10 a 0,29
Correlação positiva ínfima	0,01 a 0,09
Nenhuma correlação	0,00
Correlação negativa ínfima	-0,01 a -0,09
Correlação negativa baixa	-0,10 a -0,29
Correlação negativa moderada	-0,30 a -0,49
Correlação negativa substancial	-0,50 a -0,69
Correlação negativa muito forte	-0,70 a -0,99
Correlação negativa perfeita	-1,00

#### Quadro 3 Descrição do Significado dos Coeficientes de Correlação<sup>29</sup>

O coeficiente  $\rho$  (rô) de Spearman mede a intensidade da relação entre variáveis ordinais. Usa, em vez do valor observado, apenas a **ordem** das observações.

Deste modo, esse coeficiente não é sensível a assimetrias na distribuição, nem à presença de dados numericamente distantes dos demais (*outliers*), não exigindo, portanto, que os dados provenham de duas populações normais. Aplica-se igualmente em variáveis intervalares como alternativa ao r de Pearson, quando neste último se viola a normalidade. Nos casos em que os dados não formam uma nuvem “bem comportada”, com alguns pontos muito afastados dos restantes, ou em que parece existir uma relação crescente ou decrescente em formato de curva, o coeficiente  $\rho$  de Spearman é mais apropriado.<sup>12</sup>

Neste processo de estimação foram calculados e analisados os dois coeficientes de correlação.

Os coeficientes de Pearson foram calculados diretamente em planilha do Excell, a partir dos dados da Tabela 1, enquanto que, para o cálculo dos coeficientes de Spearman, foi empregado um utilitário online na *homepage* da Vassar College<sup>33</sup>. Neste último foi necessário adequar os dados, utilizando-se o artifício matemático de

dividir os dados obtidos pelos fatores constantes nas observações 1 e 2 da Tabela 2. Nessa tabela temos a comparação entre os coeficientes de Pearson e Spearman para os dados analisados:

**Tabela 2 Coeficientes de Correlação Calculados**

Coeficientes	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno
Correlação de Pearson	0,8621	0,9976	0,9355	0,8936
Correlação de Spearman	0,4430 (obs.1)	0,6087 (obs.2)	0,4283 (obs.2)	0,8161 (obs. 2)

obs.1: concentração emissões gasosas /10.000.

obs.2: concentração emissões gasosas e concentração no efluente líquido /1.000.

#### 4.4 DISCUSSÃO

A acuracidade de dados de campo sempre possui certo grau de incerteza, que é inerente a qualquer medida de campo em função de não haver controle sobre variáveis como temperatura, interferentes, poeiras, etc.

Neste estudo essas variáveis não foram propositalmente levadas em consideração, pois esse é o objetivo, possibilitar o uso das medições das emissões em campo que nos permitam fazer uma avaliação preliminar do efluente, de forma rápida, com resultados imediatos, coerentes com a realidade, com boa rastreabilidade.

A partir dos coeficientes de correlação calculados, verificamos uma forte correlação linear positiva quando utilizado o coeficiente de Pearson, lembrando porém que neste caso é necessário assumir que as amostras têm distribuição normal. Os valores obtidos através do coeficiente de Spearman não requerem qualquer suposição adicional a respeito do comportamento dos dados pois ele é menos restritivo.

Os coeficientes de Pearson obtidos são bastante altos, portanto cabe fazer algumas considerações sobre esses resultados, pois dada a escala de validade que vai de -1 a 1 os resultados sugerem que, de fato, as duas técnicas de análise de VOCs levarão sempre a resultados muito próximos.

Uma questão imediata, portanto, e que não pode ser ignorada é a seguinte: uma vez identificada, nessa amostra, a correlação entre os resultados obtidos pelas duas técnicas de medição, há evidências favoráveis à hipótese de que existe, efetivamente, correlação entre todos os resultados das técnicas e não apenas nesse conjunto de dados? Para responder a esse pergunta, torna-se adequado proceder ao seguinte teste de hipóteses:

Hipótese Nula: correlação populacional nula;

Hipótese Alternativa: correlação populacional diferente de zero.

As estimativas obtidas para os coeficientes de Pearson permitem rejeitar a hipótese nula, em um teste bi-caudal, de que não há correlação entre as técnicas de análise dos elementos, com nível de significância da ordem de 1%, para todos os quatro compostos químicos.

As estimativas obtidas para os coeficientes de correlação de Spearman, permitem rejeitar aquela mesma hipótese nula, também em um teste bi-caudal, com os seguintes níveis de significância para cada composto químico: cerca de 1% para o Tolueno, cerca de 1% para o Xileno, cerca de 5% para o Benzeno e cerca de 6% para o Etilbenzeno.

Considerando as perguntas acima e pelos resultados dos coeficientes de Pearson e de Spearman, são pequenas as probabilidades de se estar errado ao concluir pela correlação entre os resultados obtidos com as duas técnicas de identificação de compostos, ou seja, as evidências são muito fortes a favor da hipótese de que os resultados são correlacionados não só na amostra analisada, mas também para qualquer conjunto de experiências que venham a ser realizadas, para comparar as técnicas.

Podemos a partir da análise dessa correlação e dos dados de campo e laboratório intuir que por menor que seja a concentração de Benzeno identificada na amostra líquida, isso significa que no momento do descarte do efluente, um valor muito maior poderia ser detectado, tanto na rede coletora quanto no recebimento por batelada.

Por sua alta volatilidade, as emissões para a atmosfera reduzem significativamente sua presença na massa líquida.

Esse tipo de monitoramento pode permitir a tomada de medidas restritivas e corretivas enquanto os laudos certificados das amostras de efluentes não estão disponíveis. Além disso podem ser identificadas as fontes geradoras levando-se em consideração as limitações já regulamentadas quanto à utilização e exposição ocupacional a esse composto.

O mesmo ocorre com os demais compostos que também possuem limites de exposição e riscos exaustivamente estudados, conforme detalhado no item 3.1 deste trabalho. É claro que sua presença representa menor risco, porém é importante o atendimento à legislação vigente.

No caso das análises de Tolueno, em três das análises não houve liberação de emissões gasosas na mesma proporção detectada nas demais amostras, porém sua presença foi detectada. O fato, provavelmente se deve à presença de interferentes que possam fixar o tolueno.

O número de amostras analisadas foi suficiente apenas para se estabelecer uma correlação entre os dados obtidos, bem como os compostos analisados foram limitados a quatro. Porém, pode-se intuir que, com uma amostragem mais significativa estatisticamente e uma ampliação dos compostos orgânicos voláteis estudados, é provável que se possa estabelecer uma curva correlacional não apenas da validade da metodologia em identificar a presença desses compostos mas também de proporcionalidade entre as leituras provenientes das medições das emissões gasosas e seu correspondente efetivo no efluente líquido, além de quantificar o erro esperado devido à presença de inibidores que não permitam leitura adequada.

## **5 CONCLUSÕES**

A técnica foi validada cientificamente e pode ser empregada para avaliação preliminar rápida da presença de contaminantes orgânicos voláteis em amostras de efluentes líquidos, permitindo a identificação individualizada desses compostos, rastreamento de fontes de emissão, devido à portabilidade do equipamento selecionado, e maior agilidade nas ações corretivas e restritivas.

Permite também a triagem dos efluentes a serem amostrados, em especial nos casos de rejeição de cargas, onde deverão ser coletadas amostras para análises em laboratórios certificados pelo Inmetro segundo a norma ISO17025 para efeito de possíveis demandas judiciais.

## 6 BIBLIOGRAFIA

- 1 AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS (ACGIH®). *Air Sampling Instruments*. 9ª edição. 2001.
- 2 ANDRADE, João C. Projeto Chemkeys. *Material Didático*. Disponível em <[http://www.chemkeys.com/bra/md/mds\\_11/caged\\_2/dpiec\(\\_1/dpiec\(\\_1.htm](http://www.chemkeys.com/bra/md/mds_11/caged_2/dpiec(_1/dpiec(_1.htm)>. Acesso em 12 abr. 2007.
- 3 CENTRO REGIONAL DE SAÚDE PÚBLICA DE LISBOA E VALE DO TEJO *Benzeno Propriedades*. Lisboa. 10 set. 2002. Disponível em <<http://www.nrcomentada.com.br/default.asp?page=artigos>>. Acesso em 23 set. 2006.
- 4 CHOU, Jack. *Hazardous Gas Monitors: A Practical Guide to Selection, Operation and Applications*. McGraw-Hill Book Company. New York. 2000. 250p.
- 5 CIÊNCIA & SAÚDE COLETIVA vol.8 no.4. Rio de Janeiro. 2003. Scielo Brasil. *Alternativas e processos de vigilância em saúde do trabalhador relacionados à exposição ao benzeno no Brasil*. Associação Brasileira de Pós-Graduação em Saúde Coletiva. Disponível em <<http://scholar.google.com/scholar?q=sa%C3%BAde+coletiva+vol.8+no.4+scielo&hl=pt-BR&um=1&oi=scholar>>. Acesso em 23 set. 2006.
- 6 COMPANHIA PETROQUÍMICA DO SUL (COPEL). *Programa de segurança e saúde ocupacional na Copel – monitoramento de emissões fugitivas 1999*. Disponível em <[www.copel.com.br/site/investidores/2002/rel\\_adm/Seg\\_SaudeMeioAmb.pdf](http://www.copel.com.br/site/investidores/2002/rel_adm/Seg_SaudeMeioAmb.pdf)>. Acesso em 22 set. 2006.
- 7 GHINI, Ernesto G.. *Conheça as diferenças entre os Métodos de Detecção de Gases antes de escolher o monitor mais apropriado para sua aplicação*. In: Revista Clean News Número 5 Julho 2002. Disponível em <<http://www.clean.com.br/artigos/Artigos.html#gases>>. Acesso em 24 set. 2006.
- 8 GIODA, Adriana et al. *Análise do Teor de BTX em Amostras de Ar Coletadas no Município de Volta Redonda, RJ*. Disponível em <<http://www.sbj.org.br/ranteriores/23/resumos/1049/index.html>>. Acesso em 22 set. 2006.
- 9 GOBATO, Elaine A. A. F.; LANÇAS, Fernando M.. *Comparação entre injeção na coluna ("on-column") e headspace dinâmico na determinação de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) em amostras de água* In: Quím. Nova vol.24 no.2 São Paulo Mar./Apr. 2001. Universidade de São Paulo. Instituto de Química de São Carlos. São Carlos. SP. 16 nov 2000. Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422001000200004&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422001000200004&script=sci_arttext)>. Acesso em 26 set. 2006.
- 10 HORVATH, Arisztid Lajos. *Halogenated Hydrocarbons Solubility Miscibility with Water*. Marcel Dekker. 1982. 920 p. Disponível em <<http://books.google.com/books?hl=pt-BR&lr=&id=kRwYS2u9tYIC&oi=fnd&pg=PR3&dq=%22Horvath%22+%22Halogenated+Hydrocarbons:+Solubility-Miscibility+with+Water%22&ots=kiS5HipS1M&sig=7DBYIHEyZgWf1oxMNpd1gTAgbII#PPA1,M1>>. Acesso em 24 set. 2006.
- 11 INFORMATIVO VITAMINAS DR. CEP. Controle Estatístico de Processo. Ano IV - Nº 38 - Fevereiro/2007. *Medida de Dispersão Relativa - Coeficiente de Variação de Pearson*. Disponível em <<http://www.dataalyzer.com.br/site/suporte/administrador/info/arquivos/info66/66.html>>. Acesso em 12 abr. 2007.
- 12 INSTITUTO POLITÉCNICO DE VISEU. Escola Superior de Tecnologia. Departamento de matemática. Viseu. Portugal. MALVA, Madalena. *Tratamento Estatístico de dados Coeficiente Ró de Spearman*. Disponível em <<http://www.estv.ipv.pt/PaginasPessoais/malva/TratamentoEstatistico%20de%20dados/Coeficiente%20de%20Correla%C3%A7%C3%A3o%20R%C3%B3%20de%20Spearman.pdf>>. Acesso em 15 abr. 2007.
- 13 13. **Lex BRASIL**. Ministério da Saúde. Norma PRT 776 de 28 de abril de 2004. Dispõe sobre a Regulamentação dos Procedimentos Relativos à Vigilância da Saúde dos Trabalhadores Expostos ao Benzeno, e Dá Outras Providências. Disponível em <<http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-776.htm>>. Acesso em 22 set. 2006.
- 14 **Lex BRASIL**. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2005>>. Acesso em 22 set. 2006.
- 15 **Lex BRASIL**. Ministério do Trabalho e Emprego. Norma Regulamentadora Nº 15. Atividades e Operações Insalubres. *Lex Portaria nº 3.214 de 08 de junho de 1978*. Disponível em <[http://www.mte.gov.br/legislacao/normas\\_regulamentadoras/default.asp](http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/default.asp)>. Acesso em 26 set. 2006.

- 16 **Lex SÃO PAULO** (Estado). Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976. *Lex* Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente no Estado de São Paulo.
- 17 **Lex USA**. Occupational Safety and Health Adm (OSHA). National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). *NIOSH Analytical Methods*. Disponível em <<http://www.cdc.gov/search.do?action=search&queryText=NIOSH+Analytical+Methods+&x=13&y=8>>. Acesso em 26 set. 2006.
- 18 **Lex USA**. U.S. Department of Labor. Occupational Safety and Health Adm (OSHA). Directorate of Science, Technology and Medicine. Cincinnati Technical Center. Workshop - What to Look for in Gas Detection and Measurement Instrumentation. Disponível em <[http://www.osha.gov/dts/ctc/gas\\_detec\\_instruments/slide33.html](http://www.osha.gov/dts/ctc/gas_detec_instruments/slide33.html)>. Acesso em 10 mai. 2007.
- 19 MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT DU QUÉBEC. Environment Canada. *Toxic Potential Assessment of Municipal Wastewater Treatment – Plant Effluents in Quebec*. Jul 2001. Disponível em <[http://www.slv2000.qc.ec.gc.ca/bibliotheque/centre\\_docum/accueil\\_a.htm](http://www.slv2000.qc.ec.gc.ca/bibliotheque/centre_docum/accueil_a.htm)>. Acesso em 23 set. 2006.
- 20 NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. Department of health and human services. CDC Center of Disease Control. *NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards*. 2005. Disponível em <<http://www.cdc.gov/niosh/npg/>>. Acesso em 08 abr. 2007.
- 21 NEGRÃO, Paulo. *Extração de Compostos Orgânicos Voláteis de Águas Subterrâneas Através de Air Strippers*. In: Revista Clean News Número 5 Julho 2002. Disponível em <<http://www.clean.com.br/artigos/Artigos.html#gases>>. Acesso em 24 set. 2006.
- 22 REGINATO, Arnei L.; IOSHIMOTO, Eduardo. *Tecnologias de Detecção e Monitoração de Gases Perigosos e Tóxicos*. 2003. Disponível em <<http://www.gasbrasil.com.br/tecnicas/artigos/artigo.asp?arCod=73>>. Acesso em 12 abr. 2007.
- 23 REVISTA CIÊNCIA HOJE Nº 221. nov. 2005.- *Pente-fino na gasolina - Novo método de análise identifica presença de solventes no combustível em minutos*.
- 24 SANTOS, Marco Antônio Guilherme dos. *Benzenismo: Prevenção e Controle Devem Ser Permanentes*. Disponível em <<http://www.nrcomentada.com.br/default.asp?page=artigos>>. Acesso em 23 set. 2006.
- 25 SÃO PAULO (Estado). Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Procedimento para Identificação de Passivos Ambientais em Estabelecimentos com Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC)*. Disponível em <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/roteiros\\_procedimentos.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/roteiros_procedimentos.asp)>. Acesso em 12 abr. 2007.
- 26 SÃO PAULO (Estado). Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Manual de produtos químicos perigosos Cetesb*. Disponível em <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto\\_consulta\\_completa.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta_completa.asp)>. Acesso em 22 set. 2006.
- 27 27. THE UNIVERSITY OF ADELAIDE AUSTRALIA. Department of Chemistry. *Photoionization Detector*. Disponível em <<http://www.chemistry.adelaide.edu.au/external/soc-rel/content/pid.htm>>. Acesso em 12 abr. 2007.
- 28 UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas . Grupo de Estudos em Multi-escalas. CARVALHO, Leila M. Vespoli de. *Diagramas de Dispersão e Correlação: Aplicações e Limitações*. Aula de Estatística. Disponível em <[http://www.icess.ucsb.edu/gem/rank\\_correl\\_.htm](http://www.icess.ucsb.edu/gem/rank_correl_.htm)>. Acesso em 12 abr. 2007.
- 29 UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO GROSSO. UFMT Virtual. Departamento de Matemática. *Estatística*. Silva, Dirceu da.; Barros Filho, Jomar. Disponível em <<http://www.ufmt.br/ufmtvirtual/aula5.ppt#266>>. Acesso em 13 abr. 2007.
- 30 UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. Departamento de Estatística. SHIMAKURA, Silvia (Trad.). *Bioestatística Avançada I*. 2005. Disponível em <http://leg.ufpr.br/~shimakur/CE701/ce701.html>. Acesso em 12 abr. 2007.
- 31 UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA. Instituto Superior Técnico. Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura. *Revisão da Estatística Descritiva*. Disciplina Geo-estatística. Sousa, Antonio J.. Disponível em <<http://websig.civil.ist.utl.pt/msig/>> <<http://websig.civil.ist.utl.pt/msig/downloads/ge/documentos/ESTESP01.DOC>>. 14 nov 2000. Acesso em 14 abr. 2007.
- 32 UNIVERSITY OF CALIFORNIA. Lawrence Berkeley National Laboratory. *Electromagnetic Spectrum*. Disponível em <<http://www.lbl.gov/MicroWorlds/ALSTool/EMSpec/EMSpec2.html>>. Acesso em 07 abr. 2007.

- 33 VASSAR COLLEGE. Poughkeepsie, NY, USA. LOURY, Richard. Spearman *Rank Order Correlation Coefficient*. 1998- 2007. Disponível em [http://faculty.vassar.edu/lowry/corr\\_rank.html](http://faculty.vassar.edu/lowry/corr_rank.html). Acesso em 13 abr. 2007.
- 34 34. WIKIPÉDIA. *Coeficiente de correlação de Pearson*. Mar 2007. Disponível em [http://pt.wikipedia.org/wiki/Coeficiente\\_de\\_correla%C3%A7%C3%A3o\\_de\\_Pearson](http://pt.wikipedia.org/wiki/Coeficiente_de_correla%C3%A7%C3%A3o_de_Pearson). Acesso em 13 abr. 2007.

## GLOSSÁRIO

Especificidade: caráter do que é específico, especializado, identifica a espécie, esmiuça, diz separadamente, exprime de forma precisa, individualiza.

Seletividade: (eletrôn.): capacidade que tem um circuito destinado a receber sinais de determinada frequência de discriminar os sinais desejáveis dos indesejáveis ou espúrios.

Sensibilidade: sensível a diversas faixas de concentração, medição da capacidade de resposta de um instrumento de medida, usualmente expressa pelo quociente da intensidade do sinal de saída pela intensidade do sinal de entrada.

Heteroátomo: qualquer átomo, que não seja de carbono ou de hidrogênio, constituinte de uma molécula orgânica, esp. de um ciclo.

Eluição: dessorção provocada por um fluxo de líquido ou de gás através de um adsorvente.

Sensor: designação comum aos dispositivos tais como os radares, os sonares, os ecobatímetros, etc., por meio dos quais se pressentem ou localizam alvos inimigos, acidentes geográficos, etc., ou se sondam mares, oceanos, etc.

Detector: (eletrôn.): qualquer aparelho ou sistema capaz de revelar a existência dum fenômeno ondulatório em um meio e de, eventualmente, determinar-lhe a intensidade.

Detector: (quím.): instrumento capaz de revelar a presença de uma ou mais substâncias num local e, geralmente, apresentar gráfica ou eletronicamente as quantidades encontradas.