



XI SILUBESA

Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

VI-024 - METODOLOGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS ATRAVÉS DE TÉCNICAS ESTÁTICAS

Henrique de Melo Lisboa(1)

Prof. do ENS/UFSC; Eng. Civil pela UFSC (1980); Especialização em Hidrologia pela Escola de Hidrologia e Recursos Hidráulicos - Madrid (1981); Mestre em Meteorologia - USP (1986); DEA em Química da Poluição Atmosférica e Física do Meio-ambiente pela Université Paris VII (1993); Doutorado em Poluição Atmosférica pela Université de Pau/Ecole des Mines d'Alès (França, 1996).

Waldir Nagel Schirmer

Engº Químico graduado pela Universidade Federal de Santa Catarina (1998/1). Especialista em Marketing Empresarial pela Fundação Getúlio Vargas (2001). Mestrando em Eng. Ambiental pela UFSC (2002).

Endereço⁽¹⁾: Rua Itabira, 335, Bairro Itacorubi, Florianópolis, SC. CEP.: 88034-460-Brasil. Fone (48) 3319597 (R.206) Fax: (048) 331-9823

E-MAIL: hlisboa@ens.ufsc.br

RESUMO

Este trabalho descreve uma metodologia para quantificação (por padronização externa) de compostos orgânicos voláteis (COV). Para tanto, foi construída uma curva de calibração com uma ampola de 9,5 litros tendo por base cartuchos preenchidos com adsorventes sólidos a fim de permitir a quantificação destes COV. Como substância padrão foi adotado o Tolueno, como exemplo. Uma vez regulada a vazão da bomba para cada cartucho (em torno de 50 mL/min), foram tomados 5 tempos para adsorção do padrão nos cartuchos dando, portanto, 5 concentrações diferentes de tolueno. As amostragens compreenderam tempos de 30 s, 1, 2, 3 e 4 minutos. Os cartuchos foram submetidos à análise físico-química (CG/MS) para determinação das áreas referentes a estas concentrações. Traça-se um gráfico onde relacionam-se as áreas obtidas com as concentrações. A partir da curva resultante, são determinadas as concentrações dos analitos de interesse.

PALAVRAS-CHAVE: COV, odor, poluição atmosférica, análise quantitativa.

INTRODUÇÃO

A emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) na atmosfera está relacionada às mais diversas fontes antropogênicas, quer seja fixa (como é o caso das indústrias) ou ainda móvel (emitida em sua quase totalidade por veículos automotores). As emissões ligadas aos automóveis e ao refino de petróleo, por exemplo, estão associadas à emissão de várias substâncias orgânicas tóxicas no ar.

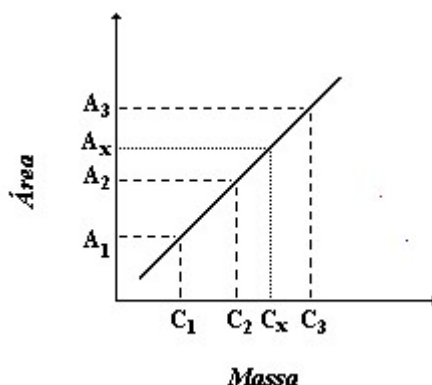
Os hidrocarbonetos, também designados como COV, têm um papel importante nos processos físico-químicos da troposfera, contribuindo para a formação de ozônio e outros oxidantes fotoquímicos. Aliado à questão da toxicidade (como é o caso de hidrocarbonetos como benzeno, tolueno, xileno) existe ainda a questão do incômodo olfativo por parte de alguns destes compostos.

No momento em que se procura alternativas de controle para a emissão ou mesmo tratamento destes gases, torna-se necessária a quantificação da substância ou do composto tóxico/odorante de interesse. O presente trabalho apresenta uma metodologia, baseada no método da diluição estática, para quantificação de gases desta natureza. Uma avaliação quantitativa eficaz constitui-se um importante instrumento no processo de tomada de decisão no que diz respeito à escolha da técnica mais apropriada para o tratamento deste composto.

MATERIAIS E MÉTODOS

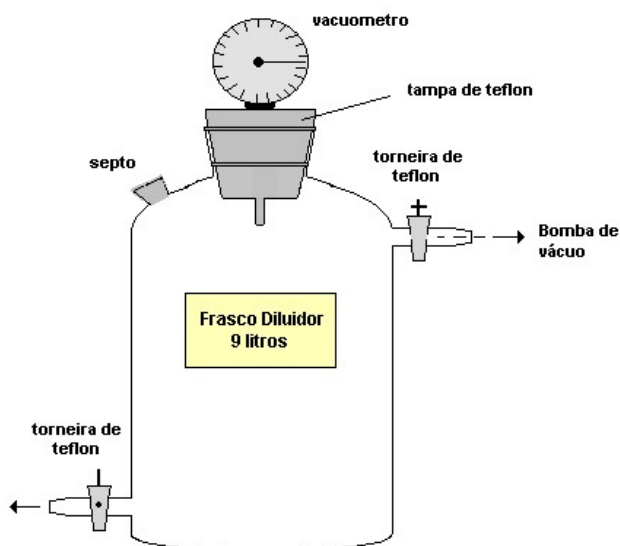
Numa análise quantitativa, a amostra (padrão) a ser analisada deve ser representativa do total, não podendo haver perdas ou contaminação durante o seu preparo. No presente trabalho, a amostragem é feita (com o uso de bombas manuais) sobre material adsorvente apropriado (Tenax) contido em cartuchos (tubos apropriados à pré-concentração da amostra). No caso de gases, o método mais apropriado é o da padronização externa, que é o método utilizado neste trabalho (Figura 1). Este método compara a área cromatográfica da substância a ser quantificada na amostra com a área obtida desta mesma substância em soluções padrões de concentrações conhecidas.

Figura 1: Método de calibração externa para cálculo da composição da amostra.



Com uma ampola (frasco de vidro) de 9,55 litros (Figura 2) foi possível fazer uma curva de calibração, tendo por base cartuchos preenchidos com adsorventes sólidos (no caso, 270 mg de Tenax) a fim de permitir a quantificação dos compostos orgânicos voláteis. Para isto, é necessário que a ampola seja equipada de um septo (para permitir a injeção dos padrões líquidos com auxílio de uma micro seringa); de uma bomba à vácuo e de um manômetro (para fazer vácuo); de uma saída para permitir a introdução do ar puro e a retirada de amostras da atmosfera padrão.

Figura 2: Ampola para diluição estática.



Todos os cartuchos a serem utilizados tiveram sua vazão medida previamente (neste caso, para 50 mL/min) e serem recondicionados. O condicionamento foi feito no equipamento de dessorção térmica automática (DTA) sob as seguintes condições: temperatura do forno, 350 °C; tempo de dessorção, 20 min; fluxo de dessorção, 100 mL/min). A metodologia aqui apresentada foi aplicada na quantificação do tolueno presente na atmosfera de um posto de gasolina, situado nas proximidades da UFSC. Escolheu-se o tolueno em função da sua grande disponibilidade em atmosferas desta natureza. O tempo de amostragem foi de 30 min, o que correspondeu a um volume coletado de 1500 mL (dada a vazão de 50 mL/min do cartucho utilizado).

BRANCO DA AMPOLA

Com o auxílio de uma bomba, é feito vácuo no interior da ampola, que é, em seguida, preenchida com ar puro e seco (isento de todo composto orgânico volátil e de todo traço de água). É realizada, então, uma amostragem sobre um cartucho preenchido com adsorvente, à vazão de 50 mL/min, durante 30 s. A análise deste cartucho constitui o branco da ampola.

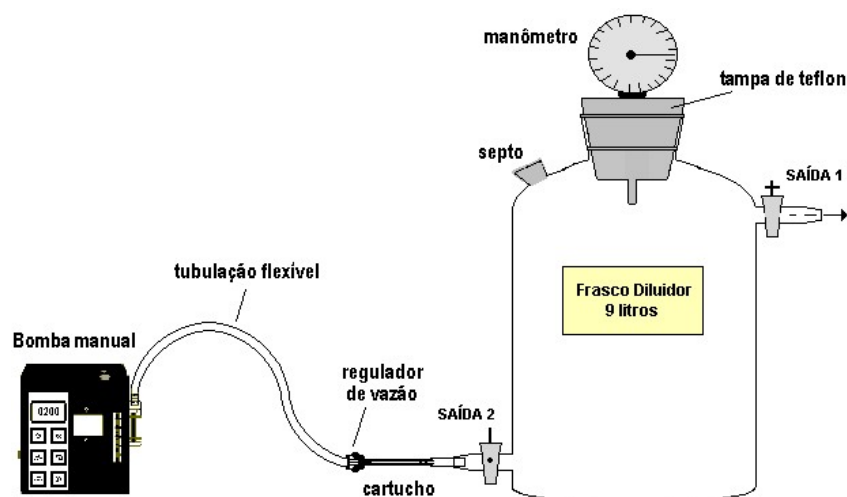
INJEÇÃO DO COMPOSTO PADRÃO

Novamente, o interior da ampola é evacuado com a bomba. Ainda sob vácuo, é injetado (no septo da ampola) 1 μ L de tolueno (composto tomado como exemplo neste trabalho) com uma seringa. O interior da ampola é novamente preenchido com ar puro até que as pressões externa e interna se equilibrem. Deixa-se passar uns 10 min, afim de que a mistura gasosa no interior da ampola se homogeneize.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os cartuchos utilizados foram regulados para uma vazão de 50 mL/min. Cada um deles foi submetido à adsorção do tolueno da ampola (Figura 3) em 5 diferentes tomadas de tempo: 20s, 40s, 1 min, 1.5 min, 2 minutos, o que corresponde a 5 diferentes concentrações (volumes amostrados).

Figura 3: Esquema da ampola quando da amostragem sobre cartucho de Tenax.



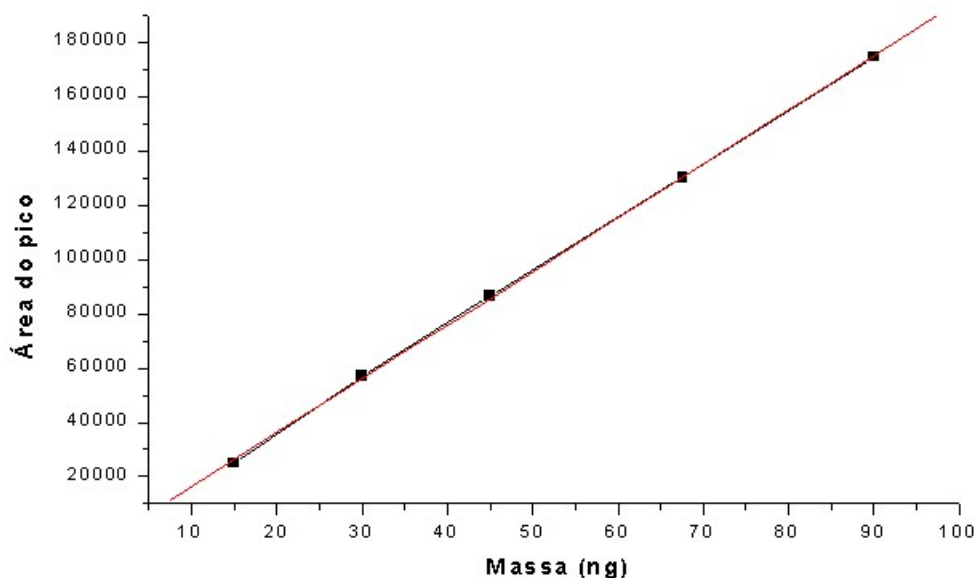
RESULTADOS

Todos os cartuchos a serem utilizados tiveram sua vazão regulada previamente para 50 mL/min. Uma vez regulada a vazão da bomba para cada cartucho, foram tomados 5 tempos para adsorção do padrão nos cartuchos dando, portanto, 5 concentrações diferentes de tolueno. Os cartuchos foram analisados por cromatografia gasosa-espectrometria de massa (CG/EM) para determinação das áreas referentes a estas concentrações. A partir da curva resultante, foram determinadas as concentrações do analito de interesse. A concentração mássica de tolueno referente ao volume injetado (1,0 μ L) foi de 91 μ g/L ou 24,2 ppmv (no interior do frasco). As amostragens a 50 mL/min foram efetuadas durante 20s, 40s, 1 min, 1.5 min, 2 minutos. As massas retidas nos cartuchos foram de 15,0; 30,0; 45,0; 67,6 e 90,1 ng, respectivamente, com áreas cromatográficas obtidas pelo CG/EM de 25000, 57000, 86500, 130200 e 174600. Obteve-se, portanto, a reta de $y=19885,4.x-3574$ [a inclinação representa o fator de resposta (no caso do tolueno $F_R = 1988$)]. A captação (amostragem) dos COV em um posto de gasolina (a 1m do ponto de abastecimento) foi realizada com o adsorvente Carbotrap (270 mg) contido no cartucho de aço. Uma vez pré-concentrada a amostra, a mesma foi submetida à análise. Obviamente, o cromatograma apresentou vários picos (entre ruídos e demais componentes da gasolina). O pico referente ao tolueno apresentou área de 115380, o que representa uma massa de 6 μ g adsorvida deste composto. Como o volume amostrado neste cartucho foi 1,5 L, a concentração de tolueno correspondente à massa

retida foi então de 4 mg/m³ (aproximadamente 1,1 ppmv).

A Figura 4 mostra o esboço da curva obtida.

Figura 4: Curva de calibração para quantificação do tolueno.



CONCLUSÕES

Este procedimento é tanto melhor em termos de eficiência quanto maior o volume da ampola. Uma ampola bem equipada e vedada contribui muito para obtenção de bons resultados, uma vez que se trata de gases.

Uma fonte de erros nesta prática pode ser os tempos de amostragem (nem sempre precisos) o que levaria à retenção de diferentes massas de tolueno no adsorvente. Pequenas diferenças de vazão de um cartucho para outro podem também ser fontes de erro.

Parâmetros como índice de correlação entre os pontos e desvio padrão foram de, respectivamente, 0,99988 e 1065,7, o que evidenciou excelente proporcionalidade entre os tempos de amostragem e as massas retidas no adsorvente.

Cada composto que se deseja quantificar terá, obviamente, sua própria curva de calibração. Da mesma forma, para um mesmo composto, seria conveniente conhecer com antecedência a faixa de concentração a ser identificada na curva. Isso irá influenciar no volume do composto inicialmente injetado na ampola.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LE CLOIREC, P. & FANLO, J. L. Traitement des odeurs et désodorisation industrielle. Innovation 128, Paris. 1991.
2. COLLINS, C. H. Introdução aos métodos cromatográficos. Ed. Unicamp, Campinas (SP). 1990.