

## AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO MÉTODO TO-15 PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM CONDIÇÕES TÍPICAS DE AMBIENTE URBANO

Cleyton Martins da Silva<sup>a,b</sup>, Elaine Cesar C. A. Souza<sup>b</sup>, Luane Lima da Silva<sup>b</sup>, Rafael Lopes Oliveira<sup>b</sup>, Graciela Arbilla<sup>b</sup> e Sergio Machado Corrêa<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química e Ambiental, Faculdade de Tecnologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 27537-000 Resende – RJ, Brasil

<sup>b</sup>Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21949-900 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 16/05/2016; aceito em 15/06/2016; publicado na web em 05/08/2016

EVALUATION OF TO-15 METHOD EFFICIENCY TO DETERMINE VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN TYPICAL URBAN CONDITIONS. The efficiency of U.S.EPA TO-15 Method was evaluated under typical conditions of an urban environment with natural and anthropic emission sources. The performance criteria which should be met for a system to qualify, were fulfilled: a detection limit of  $\leq 0.2$  ng for all target compounds, replicate precision for a calibration standard and ambient samples within 20%. The stability of the target compounds during storage of sampled air in canisters was also evaluated at atmospheric pressure and relative humidity of 50%. Results show that, in the sampling conditions, compounds are not stable for more than a week. For validation experiments, samples were collected at the entrance of Tijuca National Park, located at the city of Rio de Janeiro. Isoprene was selected as a marker of biogenic emissions, and aromatic compounds were selected as markers of anthropogenic emissions, primarily vehicular emissions. Then, samples were collected in Saens Peña Square, a central area in the Tijuca District, in the northern part of the city, approximately 10 km from the entrance of Tijuca National Park. Volatile organic compounds were determined and the results were compared with previous data obtained in the same local using other methods.

Keywords: volatile organic compounds; isoprene; aromatic compounds; TO-15 method.

### INTRODUÇÃO

São definidos como compostos orgânicos voláteis (COVs) os compostos orgânicos cuja pressão de vapor a 20 °C é inferior à pressão atmosférica normal ( $1,013 \times 10^5$  Pa) e maior do que 130 Pa.<sup>1</sup> A legislação dos Estados Unidos<sup>2</sup> lista ainda 189 COVs considerados potencialmente perigosos para a saúde humana. Com o objetivo de atender às exigências da legislação, a Agência Ambiental dos Estados Unidos (U.S.EPA) desenvolveu o método TO-15,<sup>3</sup> que permite a determinação dos 97 principais compostos dessa lista. O método TO-15 estabelece os procedimentos gerais para a coleta de COVs usando *canisters*, botijões de aço inox eletropolidos internamente, e sua determinação utilizando a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e termodesorção para injeção das amostras (CG-EM-DT). Estabelece também critérios de qualidade que devem ser atingidos na implementação do método: limite de detecção  $\leq 0,5$  ppbv, precisão das replicatas dentro de 25% e exatidão dentro do 30% para as concentrações esperadas em amostras ambientais (0,5 a 25 ppbv).

Contudo, os resultados dependem de diversos fatores, tais como o processo de limpeza dos *canisters*, a umidade do ar coletado, o método de coleta, a estabilidade das amostras, as condições utilizadas na transferência das amostras e as condições cromatográficas, entre outras.

A estabilidade das amostras é um fator crítico. Sob as condições normalmente encontradas em amostras ambientais é geralmente aceito que as amostras podem ser guardadas por trinta dias.<sup>3-5</sup> Entretanto, a estabilidade não é conhecida sobre condições variadas. Existe a possibilidade de perdas devidas à adsorção física dos compostos nas paredes do *canister* e dissolução dos compostos na água condensada nas paredes. Estes processos geralmente acontecem numa escala de

tempo de minutos a horas e depende da temperatura, o material do revestimento interno do *canister*, a pressão e a umidade. Geralmente num prazo maior (dias ou semanas) podem acontecer perdas por reações químicas. Também podem acontecer perdas devidas a outros processos pouco conhecidos como degradação biológica.

Os COVs são provenientes tanto de fontes naturais quanto antrópicas.<sup>6-10</sup> As plantas emitem grandes quantidades de COVs, isopreno (2-metil-1,3-butadieno), monoterpenos, sesquiterpenos e compostos orgânicos oxigenados. Dados da literatura mostram que o isopreno não é acumulado nas plantas e que as emissões dependem da quantidade de radiação e da temperatura, sendo maiores nas regiões tropicais e durante o verão.<sup>7,10</sup> Os compostos de origem antrópica são devidos principalmente aos processos de queima de combustíveis fósseis e queima de biomassa. As emissões antrópicas acontecem principalmente nas regiões industrializadas (95% no Hemisfério Norte com um pico entre 40° N e 50° N), e nas grandes cidades devido ao trânsito de veículos.<sup>6-10</sup>

A cidade de Rio de Janeiro apresenta características peculiares. Com uma população de 6.476.631 habitantes<sup>11</sup> e uma frota veicular de 2.960.380 veículos,<sup>12</sup> as emissões veiculares são a maior fonte de poluentes. Ao mesmo tempo, a cidade abriga o Parque Nacional da Tijuca, que com 39,53 km<sup>2</sup> é a maior floresta secundária urbana do mundo, com acesso pelas zonas sul, norte e oeste da cidade,<sup>13</sup> e o Parque Estadual da Pedra Branca na zona oeste do município do Rio de Janeiro.<sup>14</sup> Este último compreende todas as áreas situadas acima da linha de cota de 100 m do Maciço da Pedra Branca e seus contrafortes e, com uma área de 124,92 km<sup>2</sup>, é considerada a maior floresta urbana primária do mundo. Destas e de outras importantes áreas verdes da cidade, pode ser esperada uma contribuição importante das emissões biogênicas, principalmente isopreno.

Existem poucos estudos sobre as concentrações de compostos orgânicos nessas áreas verdes<sup>15,16</sup> principalmente no referido às

\*e-mail: sergiomc@uerj.br

concentrações de isopreno.<sup>17</sup> Esses estudos poderiam contribuir para um melhor conhecimento da composição do ar desta região e, da interação entre as áreas verdes e as áreas urbanizadas.

Já a maior parte das determinações de compostos orgânicos voláteis não oxigenados na cidade de Rio de Janeiro foi realizadas em áreas com predominância de emissões veiculares e tiveram como objetivo a determinação de compostos aromáticos usando o método de coleta com cartuchos adsorvedores<sup>18-21</sup> ou a especificação de COVs para a realização de modelagens numéricas da qualidade do ar,<sup>22,23</sup> motivo pelo qual foram feitas poucas coletas de material. Num trabalho publicado em 2006, Alves *et al.*<sup>10</sup> discutiram a importância das contribuições das fontes naturais, assim como diversas técnicas de coleta e análise de COVs, usando *canisters* e tubos de aço inox com Tenax TA, que foram aplicadas para um estudo numa área rural de Portugal.

O método TO-15 se mostra como um dos mais apropriados para estudos em áreas de floresta e/ou urbanizadas, por não requerer infraestrutura de apoio, tal como energia elétrica no local da coleta nem a utilização de bombas de ar, e por permitir, ainda, a amostragem durante períodos de tempo entre 1 minuto e 24 horas, cobrindo assim diversas necessidades. Não existem dados na literatura a respeito das incertezas sobre a reprodutibilidade do método, especialmente no caso de compostos muito reativos como o isopreno, e no caso de amostras coletadas em locais com alta umidade como é o ambiente perto da floresta e outras áreas verdes. Assim, o presente trabalho avalia o método TO-15 e suas várias modificações com respeito aos métodos discutidos previamente.<sup>10</sup>

O principal objetivo deste estudo é avaliar a eficiência do método TO-15 na determinação de compostos orgânicos voláteis em amostras coletadas no ambiente urbano do Rio de Janeiro, principalmente em regiões próximas à área verde da cidade. Para atingir este objetivo foram realizados diversos testes para verificar o desempenho do método e analisados os principais compostos orgânicos voláteis de origem antropogênica e o isopreno, que é o mais abundante composto orgânico volátil de origem biogênica. Finalmente, o método foi aplicado para determinar as concentrações dos compostos orgânicos voláteis coletados numa área urbana próxima à Floresta da Tijuca.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Descrição geral do método TO-15

O método TO-15 foi desenvolvido e avaliado pela U.S.EPA.<sup>3</sup> As amostras de ar são coletadas em *canisters*, botijões de aço inox tratados para garantir uma superfície inerte. Em geral os *canisters* são eletropolidos internamente e posteriormente submetidos a um tratamento químico para passivação. As amostras podem ser introduzidas nos *canisters*, previamente submetidos a vácuo, à pressão atmosférica ou menor, permitindo uma coleta passiva sem o uso de uma bomba auxiliar, ou a pressões maiores que a atmosférica para o qual é necessário um sistema auxiliar para pressurização. Neste trabalho se optou pela amostragem passiva e a introdução de amostra até atingir pressão atmosférica.

Após a coleta, a válvula do *canister* é fechada e o mesmo é transportado ao laboratório para análise. A análise é realizada transferindo um volume conhecido diretamente do *canister* através de um sistema concentrador multiadsorvente. A eliminação da água da amostra é realizada durante a etapa de concentração e depende da composição do multiadsorvente, do tempo de passagem do gás de arraste e da temperatura, condições a serem detalhadas. Após a concentração da amostra e a eliminação da água, a amostra é dessorvida termicamente e concentrada na entrada da coluna para iniciar a etapa de separação cromatográfica. Para o método TO-15<sup>3</sup> a identificação e quantificação

dos COV são realizadas por espectrometria de massas em modo SCAN ou monitoramento seletivo de íons (MSI).

As principais diferenças entre os métodos TO-15 e TO-14A residem no tratamento da água, no método de concentração da amostra e no tipo de detectores usados na determinação cromatográfica.<sup>3</sup> No método TO-14A a eliminação da água é realizada usando uma membrana permeável Nafion® (baseada num copolímero de tetrafluoroetileno). A amostra passa por esta membrana antes de ser pré-concentrada. Por este motivo, compostos leves polares serão também retidos na membrana permeável e não poderão ser determinados. A concentração da amostra é realizada usando um tubo de níquel (geralmente de 0,32 cm de diâmetro interno) com esferas de vidro Pyrex® de 60-80 mesh, ou equivalente, resfriado com nitrogênio líquido. Posteriormente a amostra é aquecida (de -160 °C a 120 °C em 60 segundos) e injetada no cromatógrafo. O método TO-14A contempla o uso de diversos detectores (espectrometria de massas, ionização de chama, fotoionização ou captura de elétrons).<sup>3,5</sup>

O método TO-15 fornece um sistema alternativo de tratamento da água, usando concentradores multiadsorventes a temperaturas próximas à ambiente, permitindo a purga seletiva da água e a posterior análise de compostos polares como álcoois, cetonas e ésteres. A concentração da amostra é feita num pequeno tubo contendo diversos multiadsorventes a temperaturas geralmente entre -25 °C e 25 °C, segundo o tratamento prévio que tenha sido feito com a água. Eventualmente, dependendo da configuração do aparelho, o leito adsorvedor pode ser resfriado com dióxido de carbono ou por um sistema Peltier, desde que a água seja retida previamente. Em alguns casos, nos quais não serão analisados compostos polares, a membrana permeável Nafion® é utilizada para eliminar a água. O método TO-15 contempla apenas o uso de espectrometria de massas como sistema de detecção e estabelece critérios mínimos de qualidade que devem ser atingidos.

Na Figura 1 é apresentado um esquema geral do método com as diversas etapas: limpeza dos *canisters*, coleta das amostras, transferência e análise. Os detalhes de cada um dos procedimentos são discutidos em continuação.

### Descrição dos *canisters*

Um *canister* é um recipiente de aço inoxidável com uma válvula, também totalmente em aço inox, desenhada para conservar amostras no intervalo de pressões 10 mm Hg a 40 psig. Existem *canisters* de diversos tamanhos, geralmente entre 400 mL e 6 L dependendo da utilização que será dada. Em geral, *canisters* menores são usados para amostras mais concentradas. O interior do *canister* deve ser inerte para evitar a degradação das amostras. Existem dois tipos de tratamento: os *canisters* SUMMA® ou TO-Can® são eletropolidos num procedimento no qual a parede interna é enriquecida em óxido de cromo-níquel (NiCrOx), protegendo a amostra do contato direto com o material do *canister*, que contém 70% de ferro, metal muito reativo e catalítico. O revestimento de NiCrOx (500-1000 Å) evita a exposição ao ferro e evita o processo de corrosão devido ao ozônio, oxigênio, NO<sub>x</sub> e outros compostos oxidantes. Já os *canisters* SilcoCan® recebem um tratamento adicional (Silonite®) com um revestimento cerâmico de aproximadamente 500 Å que os torna inertes não apenas para os compostos orgânicos menos reativos, mas também para os compostos com enxofre.

Neste trabalho foram utilizados *canisters* de 6 L, marca Restek, com tratamento Silonite® e válvula TOV-2™.

### Limpeza dos *canisters*

O procedimento básico consiste na realização de seis ciclos de limpeza, sendo que nos três primeiros é introduzida uma mistura

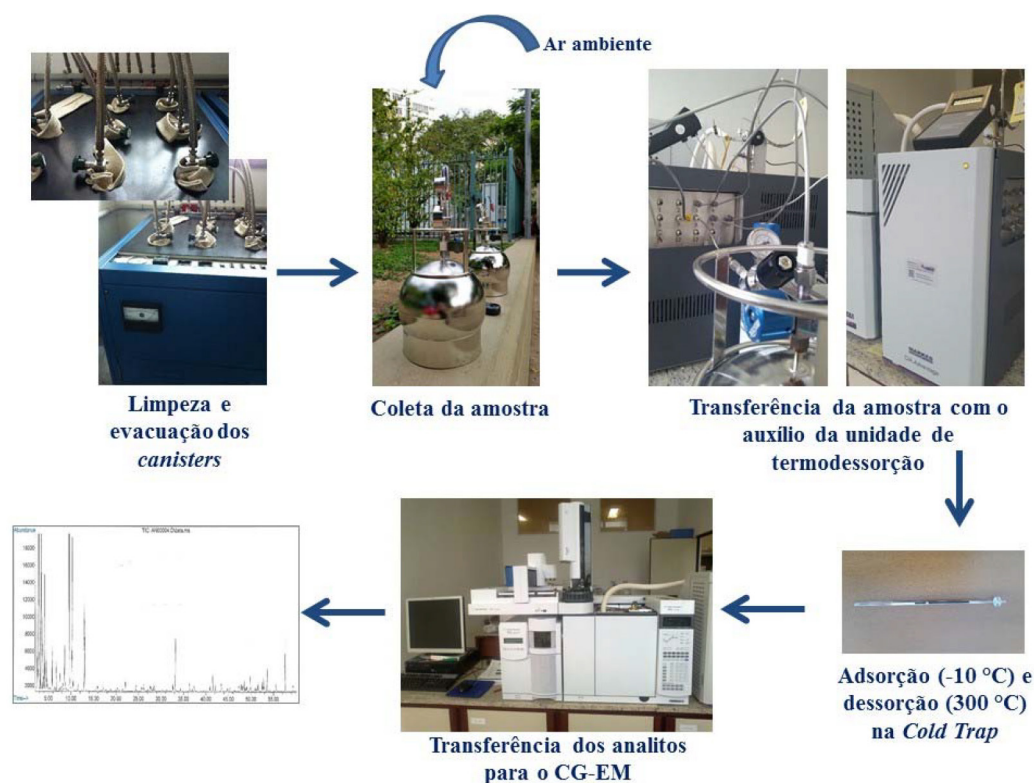


Figura 1. Esquema do Método TO-15 da U.S. EPA tal como implementado neste trabalho

He-vapor de água e nos três seguintes é introduzido He. A função da água no gás umidificado é hidrolisar as impurezas no *canister* e ocupar os sítios ativos na superfície interior, deslocando as impurezas e permitindo que sejam evacuadas. Durante cada ciclo, os *canisters* são despressurizados e no último ciclo é realizado vácuo abaixo de 0,05 mm Hg. Durante todo o processo de limpeza, a temperatura do sistema é mantida em 120 °C. Alternativamente, dependendo do equipamento utilizado, pode ser usado N<sub>2</sub> ou ar sintético ultrapuros e, inclusive, realizar a limpeza só com ciclos secos. Neste trabalho foi utilizado um equipamento da empresa Teledyne Hasting Instruments, modelo Omega CN9000A e realizados, em média, quatro ciclos de limpeza usando uma mistura He-vapor de água e, posteriormente, 4 ciclos com He seco para atingir os critérios de qualidade desejados.

O controle do procedimento de limpeza deve ser realizado inicialmente em todos os *canisters*. Após a limpeza, os *canisters* são pressurizados com He ou ar ultrapuro e analisados por CG-EM. Conforme as recomendações do método TO-15,<sup>3</sup> o processo de limpeza é considerado eficiente se a concentração dos compostos de interesse é menor que 0,2 ppbv. Nesse caso os *canisters* são evacuados novamente (< 0,05 mm Hg) e guardados até sua utilização, caso contrário, deverão ser submetidos a um novo procedimento de limpeza. Após certificado o funcionamento apropriado do sistema de amostragem, o procedimento de controle pode, eventualmente, ser reduzido para um número menor de *canisters* (brancos). Para *canisters* novos, que não foram utilizados previamente, é geralmente necessário fazer um maior número de ciclos de limpeza até atingir os critérios de qualidade estabelecidos, eliminando compostos adsorvidos nas paredes e que presumivelmente foram utilizados no processo de fabricação.

A fim de evitar a adsorção de amostra residual ou a entrada de ar ambiente através da válvula, é recomendável que *canisters* que serão armazenados durante algum tempo sejam previamente submetidos a dois ciclos de limpeza com He-vapor de água e guardados com He no seu interior até serem utilizados novamente. A limpeza completa,

tal como descrita, é realizada preferencialmente no dia anterior à coleta de amostra.

### Coleta das amostras

Como já mencionado, as amostras de ar podem ser coletadas de duas formas: coleta passiva, a pressão atmosférica ou menor, e coleta a pressão maior que a atmosférica usando uma bomba de ar. Neste trabalho foi realizada a coleta passiva à pressão atmosférica. O método TO-15 contempla duas formas de introduzir o ar atmosférico no *canister* previamente evacuado: coleta instantânea, na qual a válvula é aberta até igualar a pressão interna e externa (normalmente de 10 a 30 segundos) e coleta com um restritor de fluxo durante um período determinado e em condições controladas. Normalmente, usando este tipo de válvulas, a velocidade de entrada do gás no *canister* diminui na medida em que a pressão interna aumenta. O uso do restritor de fluxo permite que a entrada da amostra seja realizada de forma controlada. Neste trabalho foram usados ambos os procedimentos para comparação. O controle da entrada do ar para dentro do *canister* foi realizado usando um restritor com uma válvula Restek com um fluxo de 67-83 mL min<sup>-1</sup> calibrado de forma que, utilizando um *canister* de 6 L, fosse atingida a pressão final de 1 atm em uma hora de coleta (Passive Canister Sampler CS1200E com um filtro de Silonite®).

### Análise por cromatografia

As amostras de ar foram analisadas utilizando a técnica de cromatografia gasosa/espectrometria de massas, utilizando termodessorção para injeção das amostras (DT-CG-EM).

Inicialmente, a transferência das amostras para o cromatógrafo foi realizada através da unidade amostradora de *canisters* CIA Advanced da Markes. Um volume pré-determinado (100 a 500 mL) de amostra gasosa foi transferido do *canister* e passou através de um *loop* de peneira molecular a fim de reter a umidade (Nafion®). Em seguida,

os COVs foram retidos em uma armadilha fria (*cold trap*) contendo 3 leitos (Air Toxics Analyser contendo Tenax TA, Carbograph 1TD e Carboxen 1003) dentro da unidade de termodessorção a uma temperatura de -10 °C e posteriormente dessorvidos a 300 °C. Em seguida, os analitos foram concentrados na entrada da coluna para iniciar o processo de separação cromatográfica.

As amostras foram analisadas em um cromatógrafo a gás Agilent 7890A acoplado a um espectrômetro de massas Agilent 5975C. A separação dos COVs foi realizada utilizando uma coluna capilar DB-624, com 60 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 1,8 µm de espessura de filme. A DB-624 é composta de 6% de cianopropil-fenil e 9% de dimetilsiloxano e possui média polaridade, podendo ser utilizada no intervalo de temperatura de 40 °C a 260 °C.

Os parâmetros utilizados na etapa de injeção das amostras foram: temperatura de adsorção (*traplow*): -10 °C; temperatura de dessorção (*trap high*): 300 °C; temperatura da linha de transferência: 150 °C; tempo de purga da linha: 1 minuto; vazão de purga da linha: 20 mL min<sup>-1</sup>; vazão de purga do *trap*: 50 mL min<sup>-1</sup>; injeção (em modo *split*): 20 mL min<sup>-1</sup>. Para a análise cromatográfica, os seguintes parâmetros foram utilizados: temperatura inicial do forno: 25 °C; isoterma: 2 minutos; rampa de 25 °C a 50 °C: 0,8 °C min<sup>-1</sup>; rampa de 50 °C a 250 °C: 5 °C min<sup>-1</sup>; *post run*: 3 minutos a 250 °C; pressão: 20 psi (constante) sem divisão de fluxo; temperatura da linha de transferência para o detector: 250 °C. O espectrômetro de massas operou a 70 eV em modo seletivo de íons.

### Curvas e parâmetros analíticos

Para a obtenção das curvas analíticas, utilizou-se o método da padronização externa (com superposição de matriz), pela comparação da área do pico cromatográfico do COV a ser quantificado na amostra com as áreas obtidas utilizando padrões de concentrações conhecidas. Esta comparação é realizada por uma equação da reta, com respectivo coeficiente de determinação. Um valor de coeficiente de determinação de 0,999 é considerado ótimo,<sup>24</sup> entretanto a ANVISA<sup>25</sup> sugere um valor de 0,98, valor que coincide com o recomendado por outros autores.<sup>26</sup>

O método TO-15 descreve o procedimento para preparo de padrões de trabalho (*working standards*) pela técnica de diluição dinâmica, que requer um sistema complexo de manipulação de gases e controladores de vazão mássicos (*massflow*). A alternativa utilizada neste trabalho é injetar no cromatógrafo diferentes volumes do padrão gasoso, utilizando o próprio controlador de vazão mássico equipamento. O instrumento determina o valor da massa de gás por unidade de tempo e este valor depende da densidade do gás, que por sua vez depende da temperatura, pressão e composição do gás. É importante salientar que o padrão certificado deverá estar em uma concentração próxima à da amostra, tal que seja possível obter a curva analítica com precisão.

A identificação dos analitos foi realizada preliminarmente com auxílio do espectro de massas e, posteriormente, as curvas analíticas foram obtidas utilizando padrão gasoso certificado (*Linde Spectra Restek*), contendo 57 componentes. A fim de cobrir todo o intervalo de concentrações foram usados dois padrões: Restek 34445 (Padrão 1, Padrão de calibração de gases para monitoramento do ar, precursor de Ozônio/PAMS Mix, com concentrações na faixa 20-60 ppbC em nitrogênio) e Restek 26369 (Padrão 2, Padrão de calibração de gases para monitoramento do ar, precursor de Ozônio/PAMS Mix, com concentrações de 100 ppb em nitrogênio).

Diferentes volumes foram injetados para obtenção da curva analítica e, uma vez que o gás contido no padrão foi submetido às condições de adsorção, foi possível determinar a massa de cada analito de interesse que ficou retida na armadilha fria. O software do equipamento

forneceu o valor exato de cada volume injetado através do medidor de vazão mássico. Utilizando cada valor de volume injetado e as respectivas concentrações fornecidas pelo certificado de análise do padrão, foi possível determinar a massa (em ng) injetada de cada analito de interesse e obter as curvas analíticas. A fim de considerar todas as concentrações possíveis nos ambientes estudados, foram construídas duas curvas, uma em um intervalo de concentrações menores, com o padrão de concentrações 20-60 ppbC (Padrão 1), e outra em um intervalo de concentrações maiores, com o padrão de 100 ppb (Padrão 2). Cada curva analítica foi construída com 10 pontos em triplicata, sendo injetados para os dois padrões volumes na faixa 10 a 350 mL. Para todos os compostos as curvas analíticas tiveram R<sup>2</sup> ≥ 0,99 e apresentaram linearidade no intervalo de trabalho. As faixas de massa para cada composto variaram, já que as concentrações dos compostos nos padrões são diferentes. A modo de exemplo, o intervalo da curva para o benzeno foi de 0,37 a 7,44 (Padrão 1) e 5,10 a 63,80 µg m<sup>-3</sup> (Padrão 2) e os coeficientes de determinação de 0,996 para ambas as curvas. Para o tolueno os intervalos de concentração foram de 0,50 a 10,10 (Padrão 1) e 7,22 a 90,30 µg m<sup>-3</sup> (Padrão 2) e os coeficientes de correlação 0,991 e 0,997, respectivamente.

Diariamente foram realizados brancos do sistema de injeção e conferido um ponto da curva de calibração (100 mL), conforme recomendado nas especificações do método TO-15.<sup>3</sup>

No Material Suplementar é mostrado um cromatograma do branco (Figura 1S), dos compostos de contidos no padrão Restek, obtido em modo SCAN (Figura 2S) e de uma amostra típica, obtido em modo monitoramento seletivo de íons (Figura 3S). Na Tabela 1S são listados os COVs analisados e os íons utilizados para a quantificação e as massas moleculares correspondentes. Para o procedimento de controle de qualidade foram analisados os seguintes compostos: propeno, buteno, isopreno, hexano, benzeno, tolueno, etil benzeno, m+p-xilenos e o-xileno.

*Limite de detecção (LD)*: é a menor quantidade de substância que pode ser detectada, mesmo que não necessariamente possa ser quantificada.<sup>24</sup> Os dois métodos mais usados para sua determinação são o baseado na relação sinal-ruído e o baseado nos parâmetros da curva analítica.<sup>24</sup> No primeiro caso é realizada a comparação entre a medição dos sinais de amostras em baixas concentrações conhecidas do composto de interesse na matriz e um branco (matriz isenta do composto de interesse) destas amostras. Neste trabalho foi admitido que uma relação sinal-ruído de 3:1 era aceitável como LD. Posteriormente, usando os parâmetros da curva analítica construída com valores de concentração de padrão próximos ao LD determinado anteriormente, foi calculado um valor como:

$$LD = 3,3 \frac{S}{S} \quad (1)$$

em que *s* é a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da equação e *S* é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica.<sup>24</sup>

O LD foi determinado em unidades de massa do composto de interesse e, assim, para uma dada concentração esperada do composto no ar atmosférico que está sendo estudado, foi estimado o volume mínimo de ar (na realidade massa de ar) que deveria ser injetado no CG.

*Limite de quantificação (LQ)*: é a mínima quantidade que pode ser medida para o procedimento experimental que está sendo utilizado.<sup>24</sup> Os mesmos critérios de LD podem ser adotados para o LQ, utilizando a relação:

$$LD = 10 \frac{S}{S} \quad (2)$$

*Repetitividade*: representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas condições de repetitividade: mesmo



procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as mesmas condições; mesmo local; repetições em um curto intervalo de tempo. Neste caso foi determinada passando iguais volumes do padrão certificado.<sup>24</sup> Neste trabalho foram realizadas 10 determinações de uma quantidade de padrão predeterminada (50 mL do padrão 2). Conforme recomendação do método TO-15,<sup>3</sup> a precisão das replicatas deve ser calculada como:

$$PR = 100 \frac{|x_1 - x_2|}{x_m} \quad (3)$$

em que  $x_1$  e  $x_2$  são os valores obtidos para duas determinações e  $x_m$  é o valor médio. Neste trabalho foi usada a equação:

$$PR = 100 \frac{|x_{max} - x_{min}|}{x_m} \quad (4)$$

em que  $x_{max}$  e  $x_{min}$  são o maior e o menor valores, respectivamente obtidos para as dez determinações e  $x_m$  é o valor médio.

### Avaliação da qualidade das coletas

A fim de verificar a qualidade do método de coleta, foram realizadas as seguintes determinações: determinação da estabilidade da amostra guardada no *canister*, determinação da repetitividade de replicatas verdadeiras e de sucessivas determinações cromatográficas da mesma amostra, avaliação do uso de restritores de fluxo em comparação a coletas instantâneas.

**Estabilidade das amostras:** A estabilidade das amostras nos *canisters* foi certificada realizando coletas simultâneas de ar atmosférico em condições reais. Foi escolhido um local de coleta com condições críticas de umidade e composição, com contribuição de fontes biogênicas e antrópicas. Foram coletadas 3 amostras simultâneas usando os *canisters* de 6 L e analisadas no dia seguinte a coleta, 15 e 30 dias depois. Foram analisados os seguintes compostos: propeno, buteno, isopreno, hexano, benzeno, tolueno, etil benzeno, m + p-xilenos e o-xileno.

**Repetitividade dos resultados para coletas simultâneas:** Foram feitas duas coletas simultâneas, com os *canisters* de 6 L, usando um restritor de fluxo de 1 hora.

**Comparação das coletas com e sem restritor de fluxo:** Foram comparados os resultados obtidos coletando as amostras usando um restritor de uma hora (duas coletas) e coletas instantâneas (abertura da válvula do *canister* previamente evacuado que permite a entrada do gás de 30 a 60 segundos).

### Local de coleta das amostras

As amostras utilizadas para a avaliação do método foram coletadas na Praça Afonso Viséu, no Alto da Boa Vista, Rio de Janeiro (coordenadas -22°57'40,43"S e -43°16'24,20"W). O local, na entrada do setor Floresta da Tijuca do Parque Nacional da Tijuca, é arborizado, com construções residenciais, fluxo moderado de pessoas e veículos e a circulação de duas linhas de ônibus que unem a Rodoviária Novo Rio e a Barra da Tijuca. Abriga um restaurante de médio porte, o chafariz do francês Grandjean de Montigny e é ponto de encontro de grupos de caminhada e lugar de recreação de crianças e adultos. Em torno da praça, visitantes do parque frequentemente estacionam veículos. O local foi escolhido porque está sujeito a emissões naturais e antropogênicas e apresenta condições ambientais típicas da área urbana cercada pela Mata Atlântica. Nos dias de coleta a temperatura ambiente foi de 25 a 27 °C e a umidade do ar em torno de 50%. Todas as amostras foram coletadas entre as 11 e 13 horas em dias úteis, nos quais o movimento de pessoas na praça é reduzido em comparação com dias de final de semana e feriados.

Para ilustrar a aplicabilidade do método, foram coletadas, também, outras amostras na Praça Saens Peña, no bairro da Tijuca da Cidade de Rio de Janeiro (22°55'29.9"S 43°13'57.2"W). A região se encontra aproximadamente a 10 km de uma das entradas do Parque Nacional da Tijuca e a menos de 1 km do Morro de Sumaré, com 700 m de altitude e vegetação da mata Atlântica. O local possui grande número de estabelecimentos comerciais e intenso fluxo de veículos, principalmente veículos leves, assim como uma estação de metrô. As concentrações de COVs nesse local já tinham sido estudadas previamente usando cartuchos adsorvedores<sup>16,18</sup> e o método TO-14A<sup>23</sup> e, por isto, esse lugar de coleta parece apropriado para avaliar a aplicabilidade do método. Durante o período de coleta a temperatura foi de 26 a 32,9 °C e a umidade do ar em torno de 65%.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Limites de detecção e quantificação e precisão das replicatas

Inicialmente a seletividade do método foi avaliada para garantir que o pico de resposta dos analitos, no tempo de retenção característico, fosse proveniente exclusivamente do mesmo.

Os valores de LD determinados neste trabalho se encontraram no intervalo 0,1 a 0,2 ng. Isso significa que sendo injetados volumes de 500 mL de ar, como geralmente recomendado,<sup>3</sup> será possível detectar compostos que estão em concentrações de aproximadamente 0,2-0,4 mg m<sup>-3</sup>. Esses valores estão num bom acordo com o LD indicado para o método TO-15 de 0,2 ppbv.<sup>3</sup>

A precisão determinada para a análise de 10 amostras, em condições de concentração próxima a que encontrada nas amostras, como já descrito, foi estimada usando a Equação 4, dando um desvio ≤ 20%. Esses valores são afetados por diversos fatores, como massa molecular, solubilidade em água, polarizabilidade etc., sendo que, em geral, a precisão é maior para compostos não polares.<sup>3</sup> Os valores achados estão em bom acordo com os reportados no método TO-15 (valor típico ≤ 25%)<sup>3</sup> e podem ser considerados razoáveis dado que envolvem todos o procedimento de transferência (determinação do volume de amostra gasosa, adsorção e dessorção na armadilha fria) e análise da amostra.

A exatidão dos resultados não pode ser verificada porque não existe material de referência certificado para este método. Esse problema poderá ser contornado no futuro comparando os resultados do método TO-15 com os de outro método ou fazendo calibração interlaboratorial.

### Avaliação da qualidade das coletas

**Estabilidade das amostras:** A estabilidade das amostras depende de diversos fatores como material do *canister*, pressão e umidade da amostra, solubilidade em água e reatividade dos compostos. Por esse motivo, neste trabalho as amostras foram coletadas em condições próximas às esperadas no meio ambiente (pressão atmosférica, 50% de umidade e 27 °C). De uma forma geral, o método TO-15<sup>3,4</sup> e os diversos fabricantes de *canisters* indicam que as amostras sejam analisadas em até 30 dias, mas recomendam que este período seja verificado para as condições específicas de cada estudo e considerando compostos de diversas reatividades. Neste trabalho foram escolhidos compostos muito reativos (isopreno, propeno e buteno), compostos aromáticos e o hexano que apresenta baixa reatividade em condições atmosféricas. Os resultados são mostrados na Tabela 1, na qual foram representados os valores de PR calculados como:

$$PR = 100 \frac{|x_1 - x_n|}{x_1} \quad (5)$$

em que  $x_1$  é o sinal analítico para a análise ao dia seguinte da coleta,  $x_n$  é o sinal analítico para a amostra considerada (dia 15 ou 30). Todas as amostras foram analisadas em duplicata.

**Tabela 1.** Valores de PR (%), calculados usando a equação 5, mostrando o desvio das áreas para as análises realizadas 15 e 30 dias depois, com respeito à análise realizada ao dia seguinte da coleta

Composto	PR% (Dia 15)	PR% (Dia 30)
Propeno	1,94	80,98
1-Buteno	9,94	56,41
Isopreno	61,64	82,07
Hexano	191,19	92,85
Benzeno	60,24	91,12
Tolueno	37,53	72,15
Etil benzeno	44,60	64,21
m+p-Xileno	39,64	68,42
o-Xileno	48,93	69,36

Os valores de PR são sempre apresentados como valores absolutos, mas podem acontecer desvios negativos ou positivos.<sup>20</sup> Neste trabalho os desvios foram negativos para todos os compostos exceto para o hexano. Os desvios negativos são mais frequentes e geralmente são devidos à adsorção na parede do *canister*, reações químicas com água ou outros compostos presentes.<sup>4</sup> Desvios positivos podem ser atribuídos à partição dos COVs entre a fase gás e a água condensada na superfície do *canister*, que depende da temperatura, pressão e umidade.

Análises sucessivas levam à diminuição de pressão, que reduz a quantidade de água condensada nas paredes e, portanto, aumenta a fração de composto orgânico na fase gás.<sup>20</sup> Os valores de PR obtidos neste trabalho, para as condições de coleta, são, na maior parte dos casos, maiores que 25, indicando que as amostras não são estáveis para esses períodos de estocagem. É importante mencionar que os estudos de estabilidade são geralmente realizados com amostras de padrão gasoso. Como discutido na literatura,<sup>27</sup> amostras ambientais são muito mais complexas, já que contêm água, ozônio, compostos oxigenados, nitrogenados e compostos de enxofre que, além de reagir, podem interferir no processo de coleta, armazenamento e análise. Assim, é esperado que a estabilidade de amostras ambientais seja menor que a informada na literatura para amostras preparadas através da diluição de um padrão.

Os resultados para os compostos de maior interesse neste trabalho, isopreno e compostos aromáticos, mostram que a mudança na concentração é de aproximadamente 2-3% por dia.

**Repetitividade dos resultados para coletas simultâneas:** Foram calculados os valores de PR para as duas coletas simultâneas, com os *canisters* de 6 L, usando um restritor de fluxo de 1 hora. Os valores calculados para a primeira análise das amostras, usando a Equação 3, foram 6%, 19%, 21%, 22%, 20%, 21%, 14%, 15% e 19% para propeno, buteno, isopreno, hexano, benzeno, tolueno, etil benzeno, m + p-xilenos e o-xileno, respectivamente. Posteriormente foram realizadas análises sucessivas (replicatas, até um total de quatro injeções) de cada *canister*. Os resultados são mostrados na Tabela 2 onde foram representados os valores de PR calculados como:

$$PR = 100 \frac{|x_{n\text{injeção}} - x_{1\text{injeção}}|}{x_m} \quad (6)$$

em que  $x_{n\text{injeção}}$  é o sinal analítico para a  $n$ ésima injeção de cada um

dos *canisters*, e  $x_{1\text{injeção}}$  é o sinal analítico da primeira injeção do mesmo *canister* e  $x_m$  é o valor médio de ambos os valores. Assim, este valor representa o desvio das sucessivas replicatas devido não apenas ao erro da determinação cromatográfica, mas também, às diferenças inerentes às injeções sucessivas devidas à mudança de pressão residual dentro do *canister*, que é agravada a cada injeção e a processos de adsorção/dessorção dos compostos.

**Tabela 2.** Valores de PR (%) mostrando o desvio das áreas para as quatro replicatas de cada *canister*, calculados usando a Equação 6

Composto	2ª injeção	3ª injeção	4ª injeção
<i>Canister 1</i>			
propeno	9,9	18,8	19,9
1-buteno	6,3	11,9	16,4
isopreno	7,2	10,6	16,1
hexano	5,8	12,1	19,3
benzeno	2,6	9,5	13,0
tolueno	1,8	6,7	10,3
etil benzeno	3,6	2,6	3,8
m+p-xileno	4,4	6,4	5,7
o-xileno	3,5	5,1	8,6
<i>Canister 2</i>			
propeno	19,8	10,1	14,7
1-buteno	3,6	7,6	7,3
isopreno	2,3	9,1	11,0
hexano	1,2	6,2	8,0
benzeno	0,2	2,1	7,1
tolueno	1,6	5,1	6,0
etil benzeno	2,0	1,1	3,1
m+p-xileno	<0,1	8,3	3,8
o-xileno	6,5	7,0	7,0

Os resultados da Tabela 2 mostram que as análises sucessivas do mesmo *canister*, nas condições que foram utilizadas neste trabalho, são reproduzíveis dentro de uma incerteza de aproximadamente  $\leq 20\%$ , que satisfaz o requerimento do método TO-15 de 25%.<sup>3</sup> Note-se que foram injetados 500 mL de gás em cada injeção, correspondendo para a quarta injeção a uma diminuição de pressão de aproximadamente 0,66. O volume de 500 mL é geralmente apropriado para amostras ambientais, fornecendo sinais acima do LQ para os compostos de interesse e permitindo, caso sejam usados *canisters* de 6 L, a realização de triplicatas com um valor de PR dentro dos critérios de qualidade.

Testes realizados no laboratório com *canisters* de menor capacidade (1,5 L) não se mostraram satisfatórios para a realização de triplicatas na análise de amostras ambientais em baixa concentração, provavelmente pela diminuição de pressão. Porém seriam apropriados para a análise de amostras provenientes de emissões veiculares, túneis e ambientes internos, com concentrações próximas as do Padrão 2 (100 ppb) para as quais seria possível injetar volumes menores de amostra.

**Comparação das coletas com e sem restritor de fluxo:** Como já mencionado para duas coletas simultâneas usando restritores de fluxo (1 h), os valores de PR calculados para a primeira análise das amostras, usando a Equação 3, foram 6%, 19%, 21%, 22%, 20%, 21%, 14%, 15% e 19% para propeno, buteno, isopreno, hexano, benzeno, tolueno, etil benzeno, m+p-xilenos e o-xileno, respectivamente, o que indica uma reprodutibilidade aceitável em comparação com os critérios de qualidade estabelecidos para o método TO-15.<sup>3</sup>

Na Tabela 3 são comparados os resultados obtidos coletando as

amostras usando um restritor de uma hora (duas coletas) com coletas instantâneas (abertura da válvula do *canister* previamente evacuado que permite a entrada do gás de 30 a 60 segundos). As coletas instantâneas foram realizadas durante a coleta de 1 hora com restritor (nos minutos 0, 15, 30, 45 e 60). A comparação foi feita para a primeira injeção usando a relação da Equação 7:

$$Relação = \frac{x_{canister\ n}}{x_{média\ restritor}} \quad (7)$$

em que  $x_{canister\ n}$  é o sinal analítico para a primeira injeção de cada um dos *canisters* (coleta instantânea), e  $x_{média\ restritor}$  é a média do sinal analítico da primeira injeção dos dois *canisters* para os quais foi usado restritor de fluxo.

Como pode ser observada na Tabela 3, a maioria dos valores obtidos para as coletas instantâneas são maiores (em alguns casos num fator 2-3) que os valores obtidos para a coleta com restritor de fluxo. Assim, os valores médios para as coletas instantâneas (a média das cinco coletas) são significativamente maiores que o valor para a coleta de 1 hora, apresentando valores de PR de até 190%. Os motivos dessa diferença podem estar relacionados a diversos fatores, tais como variações instantâneas das concentrações e, principalmente, fatores relacionados à abertura da válvula do *canister*, que determinam que o processo aconteça num tempo variável, geralmente 10 a 30 segundos. Contudo o método de coleta instantânea é considerado apropriado pela US-EPA<sup>3</sup> e bastante prático em condições extremas de coleta, por exemplo, em locais de difícil acesso ou com temperaturas extremas, como é o caso da Antártica, e, portanto, seria necessário realizar outros experimentos no futuro para elucidar esta questão, em especial com amostragens em atmosferas de concentração conhecidas.

**Tabela 3.** Relações calculadas usando a Equação 7 entre as áreas concentrações obtidas para coletas instantâneas e coleta com restritor de fluxo

Composto	Canister 1	Canister 2	Canister 3	Canister 4	Canister 5
Propeno	2,07	1,09	1,26	1,01	1,15
1-Buteno	2,03	1,09	1,26	1,01	1,15
Isopreno	2,03	1,07	1,38	1,57	1,72
Hexano	2,35	0,95	1,44	1,91	1,32
Benzeno	2,56	1,00	1,52	1,95	1,31
Tolueno	2,59	0,96	1,53	2,03	1,36
Etil benzeno	2,80	0,88	1,57	2,01	1,63
m+p-Xilenos	2,65	0,90	1,56	2,04	1,59
o-Xileno	2,90	0,78	1,67	2,00	1,79

De uma forma geral, os resultados mostrados neste trabalho indicam que o método, tal como implementado, satisfaz os critérios de qualidade estabelecidos pela U.S.EPA, sendo recomendado para amostras ambientais o uso de *canisters* de 6 L e restritor de fluxo para controle da entrada da amostra, assim como a análise cromatográfica no prazo máximo de 3 a 4 dias. Finalmente, indicam que, como acontece em geral na determinação de concentrações de amostras ambientais, os resultados podem ser rigorosamente comparados apenas como outros obtidos nas mesmas condições de coleta e análise já que dependem de diversos fatores inerentes ao método e, também, das condições ambientais, como temperatura, umidade e composição da mistura.

O método de coleta com *canisters* e análise por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama ou espectrometria de massas tem sido avaliado por outros autores em diversas condições. Em alguns desses trabalhos<sup>10,28,29</sup> foi comparado o desempenho da coleta com tubos de adsorção e com *canisters*. No trabalho desenvolvido

por Colón *et al.*<sup>28</sup> usando o método TO-14A e cartuchos de adsorção, os autores encontram uma precisão entre amostras coletadas com *canisters* em duplicatas, para compostos orgânicos voláteis não oxigenados, de 3 a 22%, em bom acordo com os valores obtidos neste estudo. Em geral os autores consideram o método com *canisters* mais eficiente, apesar de ser mais caro e mais difícil de implementar. Por outro lado, como já mencionado, a coleta com *canisters* não requer energia elétrica nem equipamento adicional e pode ser realizada em diversos períodos de tempo.

#### Aplicação do método

O método foi aplicado a amostras coletadas na Praça Saens Peña no período 02 a 16 de março de 2015. Foram coletadas 8 amostras, usando *canisters* de 6 L com restritor de fluxo de 1 hora entre as 8 e 9 horas. Foram determinados 51 compostos (C<sub>4</sub> – C<sub>12</sub>). Cada amostra foi analisada por triplicata injetando 500 mL e usando as condições já descritas. Todas as amostras foram analisadas em um período de, no máximo, três dias após a coleta. A curva de calibração e amostras de branco foram verificadas diariamente para garantir a qualidade das determinações. Os resultados (valores médios e desvio padrão) obtidos para os 25 compostos mais abundantes são mostrados na Tabela 4, assim como valores obtidos previamente neste local, em outros trabalhos, usando o método TO-14A e cartuchos ou tubos adsorvedores (método TO-2 da US.EPA).

**Tabela 4.** Valores médios de concentração (em mg m<sup>-3</sup>) e desvio padrão (*sd*) para os COVs coletados na Praça Saens Peña, no período 02 a 16 de março de 2015, determinados usando o Método TO-15. Valores de literatura (em mg m<sup>-3</sup>) são apresentados para comparação

	TO-15 (Este Trabalho)		TO-14A <sup>23</sup>	TO-2 <sup>16</sup>	TO-2 <sup>18</sup>
	<i>canisters</i>				
	Média	<i>sd</i>	<i>canisters</i>	cartuchos	cartuchos
n-butano	22,9	11,1	< L.D.	N.D.	N.D.
isopentano	14,2	7,8	19,3	N.D.	N.D.
n-pentano	13,6	6,6	N.D.	N.D.	N.D.
isobutano	12,5	5,5	20,5	N.D.	N.D.
1-buteno	9,0	5,2	2,9	N.D.	N.D.
tolueno	7,5	3,3	14,9	4,8	7,02
n-heptano	6,6	5,6	5,1	N.D.	N.D.
n-hexano	5,6	2,8	5,5	N.D.	N.D.
isopreno	4,3	3,4	N.D.	N.D.	N.D.
3-metilpentano	4,0	2,8	1,4	N.D.	N.D.
cis-2-penteno	3,8	3,0	N.D.	N.D.	N.D.
metilciclopentano	3,7	3,1	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,4-trimetilbenzeno	3,0	2,3	7,9	N.D.	N.D.
1-etil,4-metilbenzeno	2,9	1,7	N.D.	N.D.	N.D.
2-metilpentano	2,7	1,4	7,8	N.D.	N.D.
benzeno	2,7	1,1	6,6	1,1	5,17
trans-2-buteno	2,7	1,9	N.D.	N.D.	N.D.
metilciclohexano	2,6	1,4	N.D.	N.D.	N.D.
m,p-xileno	2,6	1,9	16,1	10,4	4,2
etilbenzeno	2,5	2,1	11,2	3,6	2,64
o-xileno	2,4	1,5	8,2	3,0	2,83
n-octano	2,4	2,2	N.D.	N.D.	N.D.
3-metilhexano	2,3	1,3	0,9	N.D.	N.D.
n-decano	2,3	1,3	N.D.	N.D.	N.D.
n-nonano	2,3	1,5	1,7	N.D.	N.D.

\* N.D. - Não Determinado; < L.D. - Menor que o Limite de Detecção.

O valor médio para a concentração de COVs totais foi de 162,86  $\mu\text{g m}^{-3}$ , sendo que os 25 COVs mais abundantes representam 86,7% da massa total dos compostos determinados. Estes valores são comparáveis ao determinado, no mesmo local, para 4 canisters, coletados às 9 horas, em março de 2004 (COVs totais = 220,5  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).<sup>23</sup> Nesse trabalho foram determinados 66 COVs ( $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ ) através do método TO-14A, usando coleta instantânea. Os compostos aromáticos foram determinados, também, usando o método de cartuchos adsorvedores, extração com solvente e cromatografia gasosa, por Custodio *et al.*<sup>16</sup> e por Martins *et al.*<sup>18</sup> No primeiro caso foram coletadas 15 amostras, no período Janeiro a Agosto de 2008, e no segundo 30 amostras, entre Abril de 2012 e Fevereiro de 2013. Rigorosamente, os resultados não podem ser comparados em forma direta, já que os métodos de coleta e análise foram diferentes e as condições ambientais (principalmente as condições meteorológicas) também foram diferentes. Contudo, os resultados estão dentro da mesma ordem de grandeza e podem ser considerados satisfatórios.

As concentrações de benzeno determinadas neste trabalho se encontraram no intervalo 1,45 a 3,78 com um valor médio de 2,72  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Este valor é da mesma ordem de grandeza aos obtidos em 2012 e 2013<sup>18</sup> e mostrados na Tabela 4, porém, aproximadamente a metade dos obtidos anteriormente. O benzeno é considerado um composto carcinogênico, e é responsável por 68% do risco de câncer associado a poluentes veiculares.<sup>30</sup> Ainda que no Brasil existam limites quanto às concentrações atmosféricas de benzeno, estas somente estão disponíveis para legislação trabalhista (3,19-7,98  $\text{mg m}^{-3}$ ) que são referentes à riscos ocupacionais de exposição a este. No entanto, para limites de qualidade do ar, não existe nenhuma especificação para tal poluente. A União Européia<sup>31</sup> estabelece na forma de Diretriz (2008/50/Ec), limite para a concentração ambiental de benzeno, associando este à proteção à saúde humana. Nesta, o limite é de 5,0  $\mu\text{g m}^{-3}$ , sendo este um valor máximo médio para o período de 1 ano. Já o Departamento de Meio Ambiente, Alimentos e Atividades Rurais do Reino Unido<sup>32</sup> estabelece, para o mesmo período, um objetivo a ser alcançado como valor limite de benzeno, de 3,25  $\mu\text{g m}^{-3}$ , para países como a Escócia e Irlanda, e um valor de 5,0  $\mu\text{g m}^{-3}$ , para a Inglaterra e País de Gales, em consonância com as recomendações da União Européia. Assim, os valores obtidos neste trabalho se encontram dentro dos limites estabelecidos pela União Européia.

A relação Benzeno/Tolueno determinada para estas amostras é de 0,36. Em geral, uma relação de aproximadamente 0,5 é considerada característica de emissões urbanas (fontes veiculares sem contribuições industriais).<sup>33</sup>

Quanto ao isopreno, considerado na literatura como o principal COV de origem biogênica, as concentrações individuais se encontram na faixa de 2,65 – 11,91  $\mu\text{g m}^{-3}$ , com um valor médio de 4,34  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Para a cidade do Rio de Janeiro, conforme o nosso conhecimento, tal composto ainda não havia sido publicado, exceto por Martins *et al.*,<sup>22</sup> que obtiveram, para diversas ruas da cidade, um valor médio de 1,39  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Recentemente, Oliveira<sup>34</sup> determinou em sua Tese de Doutorado valores médios de concentração de isopreno igual a 3,82  $\mu\text{g m}^{-3}$ , para 7 canisters coletados na UERJ, campus Maracanã, e 4,53  $\mu\text{g m}^{-3}$ , para 14 canisters coletados na Floresta da Tijuca, (Casa do Pesquisador). As concentrações de isopreno encontradas neste trabalho são consideravelmente maiores que o valor determinado para Porto Alegre<sup>35</sup> em 1996 – 1997, de 0,7  $\mu\text{g m}^{-3}$ , e em São Paulo<sup>36</sup> em 2006 (1,5 a 2,3  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), usando o método TO-14A. Ao comparar a relação média Benzeno/Isopreno determinada neste trabalho (0,63) com os valores obtidos em Porto Alegre (35,6)<sup>35</sup> e São Paulo (2,2)<sup>36</sup> se observa que a contribuição relativa das emissões de origem biogênica na cidade de Rio de Janeiro é muito maior que em outras cidades do Brasil. A mesma conclusão é obtida ao comparar com valores obtidos recentemente em Bogotá, Colômbia (3,1)<sup>37</sup> e na cidade de Pequim,

China, em 2006 (2,36).<sup>33</sup> Os valores relativamente altos de isopreno na Praça Saens Peña podem ser explicados por esta ser uma região muito próxima à Mata Atlântica (Floresta da Tijuca e Morro de Sumaré), com abundante vegetação, e as amostras terem sido coletadas em dias ensolarados, que favorecem as emissões de isopreno e outros compostos de emitidos pelas plantas.

## CONCLUSÃO

O método TO-15 se mostrou apropriado para a determinação de COVs em concentrações ambientais, sendo o LD nas faixas compreendidas entre 0,2 e 0,4  $\text{mg m}^{-3}$  e 0,1 e 0,2  $\text{mg m}^{-3}$  injetando um volume de amostra de 500 mL e 1 L, respectivamente. Os resultados para os compostos de maior interesse neste trabalho, isopreno e compostos aromáticos, mostram que a mudança na concentração, geralmente com desvio negativo, é de aproximadamente 2-3% por dia, assim, as amostras deverão ser analisadas preferencialmente no prazo de até 8 dias de forma a garantir um erro menor que 25% preconizado pelo método. A repetitividade dos resultados, dentro dos critérios de qualidade estabelecidos pelo método, é atendida usando canisters de 6 L e injeções de 500 mL. O uso de canisters de volume menor para amostras ambientais não se mostrou adequado porque não possibilita a realização de triplicatas. O uso de restritores de fluxo, para obtenção de uma amostra integrada, faz-se necessário para garantir a homogeneidade e reprodutibilidade dos resultados, condição que não é atingida com amostras instantâneas. Quando aplicado a amostras coletadas num ambiente urbano, o método se mostra satisfatório, fornecendo resultados compatíveis com valores da literatura.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

A Figura 1S (Cromatograma do branco), Figura 2S (Cromatograma dos compostos contidos no padrão Restek (57 COVs em nitrogênio), obtido em modo SCAN) e Figura 3S (Cromatograma de uma amostra típica coletada na Praça Afonso Visu (Alto da Boa Vista, Rio de Janeiro) e a Tabela 1S (COVs analisados e íons usados para a quantificação) utilizados neste trabalho estão disponíveis em <http://quimicanova.s bq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o financiamento de FAPERJ (Processo E-26/110.440/2014), CNPq (Processo 490252/2011-7 e Processo 446158/2014-3) e Petrobras (Projeto 14281) e a colaboração do laboratório CENPES/PDEDS/AMA. ECCS e RLO agradecem ao CNPq e à CAPES, respectivamente, por bolsas de Doutorado. SMC e GA agradecem ao CNPq por bolsas de Produtividade.

## REFERÊNCIAS

1. Hester, R. E.; Harrinson, R.; *Volatile organic compounds in the atmosphere*, The Royal Society of Chemistry: London, 1995.
2. Clean Air Act Amendments of 1990. <http://www.epw.senate.gov/env-laws/cleanair.pdf>. Acessada em fevereiro 2016.
3. U.S. Environmental Protection Agency; *Compendium Method TO-15, Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in U. S. Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)*, 1999. <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-15r.pdf>, acessada em fevereiro 2016; U.S. Environmental Protection Agency. *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Second Edition*, 1999. <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/tocomp99.pdf>, acessada em fevereiro de 2016.



4. Coutant, R.W.; *Theoretical Evaluation of Stability of Volatile Organic Chemicals and Polar Volatile Organic Chemicals in Canisters*, U. S. Environmental Protection Agency, EPA Contract No. 68-DO-0007, Work Assignment No. 45, Subtask 2, Battelle, Columbus, OH, June 1993. <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/30003VZY.PDF?Dockey=30003VZY.PDF>. Acessada em fevereiro de 2016.
5. U.S. Environmental Protection Agency; *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*. Second Edition. Compendium Method TO-14A. 1999. <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-14a.pdf>, acessada em fevereiro 2016.
6. <http://www.ipcc.ch/ipccreports/tar/wg1/140.htm>, acessada em fevereiro de 2016.
7. Finalyson-Pitts, B. J.; Pitts Jr., J. N.; *Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press: California, 2000.
8. Atkinson, R.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2063.
9. Atkinson, R.; Arey, J.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37* (Supp. 2), S191.
10. Alves, C.; Pio, C.; Gomes, P.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 477.
11. <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=330455>, acessada em fevereiro de 2016.
12. [http://www.detrans.rj.gov.br/\\_estatisticas.veiculos/07.asp](http://www.detrans.rj.gov.br/_estatisticas.veiculos/07.asp), acessada em fevereiro de 2016.
13. [http://www.parquedatijuca.com.br/files/guia\\_de\\_campo\\_PNT.pdf](http://www.parquedatijuca.com.br/files/guia_de_campo_PNT.pdf), acessada em fevereiro de 2015.
14. [http://www.inea.rj.gov.br/Portal/Agendas/BIODIVERSIDADEEAREASPROTEGIDAS/UnidadesdeConservacao/INEA\\_008594](http://www.inea.rj.gov.br/Portal/Agendas/BIODIVERSIDADEEAREASPROTEGIDAS/UnidadesdeConservacao/INEA_008594), acessada em fevereiro de 2015.
15. Azevedo, D. de A.; Moreira, L. S.; de Siqueira, D. S.; *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 4987.
16. Custodio, D.; Guimaraes, C. S.; Varandas, L.; Arbilla, G.; *Chemosphere* **2010**, *79*, 1064.
17. da Silva, C. M.; da Silva, L.; Correa, S. M. Arbilla, G.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* submetido.
18. Martins, E. M.; Arbilla, G.; Bauerfeldt, G. F.; de Paula, M.; *Chemosphere* **2007**, *67*, 2096.
19. Fernandes, M. B.; Brickus, L.S.R.; Moreira, J. C.; Cardoso, J. N.; *Chemosphere* **2002**, *47*, 417.
20. Kelly, T. J.; Holdren, M. W.; *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 2595.
21. Corrêa, S. M.; Arbilla, G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 539.
22. Martins, E. M.; Nunes, A. C. L.; Correa, S. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26*, 197.
23. Martins, E. M.; Arbilla, G.; Gatti, L. V.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2010**, *84*, 175.
24. Ribani, M.; Botolli, C. B. G.; Collins, C. H.; Sales, I. C.; Jardim, F.; Melo, L. F. C.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 771.
25. [http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE\\_899\\_2003\\_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE_899_2003_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES), acessada em fevereiro de 2016.
26. Paschoal, J. A.; Rath, S.; Airoldi, F. P. Da S.; Reyes, F. G. R.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1190.
27. Rappengluck, B.; Apel, E.; Bauerfeind, M.; Bottenheim, J.; Brickell, P.; Cavolka, P.; Ceche, J.; Gatti, L.; Hakola, H. , Honzak, J.; Junek, R.; Martín, D.; Noone, C.; Plass-Dulmer, Ch.; Travers, D.; Wang, D.; *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 7508.
28. Colón, M.; Pleila, J. D.; Hartlage, T. A.; Guardani, M. L.; Martins, M. H.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 4017.
29. Heo, G. S.; Lee, J. H.; Kim, S. W.; Lee, D. W.; *Microchem. J.* **2001**, *70*, 265.
30. Chan, C. Y.; Chan, L. Y.; Wang, X. M.; Liu, Y. M.; Lee, S. C.; Zou, S. C.; Sheng, G. Y.; Fu, J. M.; *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 2039.
31. European Union. *Directive 2008/50/EC of The European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on Ambient Air Quality and Cleaner Air for Europe*. Official Journal of the Europe, **2008**.
32. DEFRA – Department for Environment, Food and Rural Affairs. *The Air Quality Strategy for England, Scotland, Wales and Northern Ireland*. Reino Unido, **2011**, 2.
33. Duan, J.; Tan, J.; Yang, L.; Wu, S.; Hao, J.; *Atmos. Res.* **2008**, *88*, 25.
34. Oliveira, R. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2015.
35. Grosjean, E.; Rasmussen, R. A.; Grosjean, D.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 3371.
36. Alvim, D. S.; Gatti, L. V.; Correa, S. M.; Pretto, A.; Rossatti, C. de S.; Orlando, J. P.; *Ciência & Natura* **2014**, *36*, 434.
37. Franco, J. F.; Pacheco, J.; Belalcázar, L. C.; Behrentz, E.; *Atmósfera* **2015**, *28*, 1.