

DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS VOLÁTEIS E SEMI-VOLÁTEIS NA ATMOSFERA

Célia Alves* e Casimiro Pio

Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

Paulo Gomes

Sondarlab, Centro Empresarial da Gafanha da Nazaré, R. de Goa, 2º - bloco C - E - 20, 3830-702 Gafanha da Nazaré - Ílhavo, Portugal

Recebido em 8/3/05; aceito em 8/9/05; publicado na web em 24/3/06

DETERMINATION OF VOLATILE AND SEMI-VOLATILE HYDROCARBONS IN THE ATMOSPHERE. This paper focuses: (i) the development of a measurement technique for the determination of atmospheric C₂-C₆ hydrocarbons with sampling in canisters and analysis by gas chromatography/flame ionisation detector (GC/FID), (ii) the improvement of an existent adsorption-sampling technique with Tenax TA tubes for the determination of C₆-C₁₁ hydrocarbons and analysis by GC/FID after thermal desorption and cryogenic concentration, (iii) the identification of compounds present in ambient air by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) for both canister and Tenax samples, (iv) a program of interlaboratorial comparison for quality control of C₂-C₁₁ analyses, and (v) the seasonal characterisation of ambient air C₂-C₁₁ hydrocarbons.

Keywords: atmospheric COVs; canister; Tenax tubes.

INTRODUÇÃO

Importância e fontes emissoras

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são uma classe de contaminantes com características bastante diferenciadas dos restantes poluentes atmosféricos. O número de espécies orgânicas na atmosfera é muito elevado e as pressões de vapor de muitas delas fazem com que a transição entre as fases gasosa e particulada seja frequente. Assim, existe uma variedade de compostos orgânicos presentes simultaneamente como vapores e como partículas no ar ambiente. Por definição, um COV é uma substância cuja pressão de vapor a 20 °C é inferior à pressão atmosférica normal (1,013×10⁵ Pa) e maior do que 130 Pa¹. O termo COV é, por vezes, estendido aos compostos semi-voláteis e engloba não só os compostos de carbono-hidrogénio, mas também os que contêm outros átomos, como o oxigénio, azoto, enxofre, cloro, etc. É também frequente utilizar o termo hidrocarboneto não metano (HCNM), uma vez que este último é, em geral, estudado separadamente.

É sabido que os COVs desempenham um papel relevante na química da atmosfera por actuarem como precursores do “smog” fotoquímico, através da formação de radicais orgânicos que levam à produção de ozono e à modificação da capacidade oxidante da atmosfera. Outros, podem revelar-se tóxicos para os humanos, enquanto que os clorofluorcarbonetos podem contribuir quer para o decréscimo do ozono estratosférico, quer também para o aumento do efeito de estufa²⁻⁴.

Os COVs (exceptuando o metano) são encontrados na troposfera em concentrações variando desde partes por bilião (ppbv) até partes por trilião (pptv). Estes compostos são introduzidos na atmosfera através dos combustíveis fósseis (evaporação e processos de combustão), emissões da vegetação tanto nos continentes como nos oceanos, queima de biomassa e processos geoquímicos². Na atmosfera urbana as concentrações de hidrocarbonetos atingem em média valores uma ordem de grandeza superiores aos encontrados no ambi-

ente rural, devido à acumulação e intensidade de emissões. Nas cidades, as fontes mais importantes de hidrocarbonetos voláteis incluem a utilização de solventes, processos industriais como a petroquímica e principalmente os transportes automóveis²⁻⁵. Dois tipos de hidrocarbonetos são particularmente importantes no ambiente urbano: as olefinas, pela reactividade química e contribuição para formação de produtos oxidantes, e os hidrocarbonetos aromáticos, pelos efeitos negativos que exercem na saúde das pessoas e animais⁶.

Durante o transporte, aos hidrocarbonetos de origem urbana são adicionados COVs emitidos pela vegetação. Ao nível das emissões, assumem particular importância o isopreno (C₅H₈) e vários monoterpénos (C₁₀H₁₆), quer pela elevada reactividade química que apresentam na atmosfera, quer pela quantidade com que são libertados, principalmente pelas espécies florestais^{7,8}. Refira-se que, nos países mediterrânicos, devido às condições de temperatura e radiação solar incentivadoras das emissões vegetais, os hidrocarbonetos biogénicos podem ter um papel predominante no controle da poluição fotoquímica a nível regional.

A origem dos COVs reveste-se de especial importância quando se pretende implantar medidas conducentes à redução do ozono troposférico, pelo que a caracterização das emissões e a determinação dos níveis presentes na atmosfera são fundamentais. Desconhece-se ainda a proporcionalidade entre as emissões biogénicas e antrópicas, sendo este um assunto frequentemente abordado nas discussões sobre a problemática do ozono^{9,10}. Tem-se manifestado a opinião de que a redução das emissões antrópicas não contribuirá de forma visível para o decréscimo dos níveis de ozono, uma vez que as fontes naturais desempenham um papel significativamente mais importante na emissão de compostos reactivos. Estimativas realizadas nos E.U.A. indicaram que o total das emissões antrópicas de HCNM será da ordem das 19 Tg por ano, enquanto que as emissões naturais variarão entre 50 e 90 Tg/ano¹¹⁻¹³. A razão natural/antrópico variará, de acordo com estas estimativas, entre 2,5 e 5, para os E.U.A. As escassas estimativas realizadas para a Europa indicaram que a razão entre a soma das emissões de isopreno e terpenos, consideradas as emissões biogénicas predominantes, e as emissões antrópicas é de aproximadamente 2,3¹⁴.

*e-mail: celia@dao.ua.pt

Embora o conhecimento tenha aumentado nos últimos anos, as investigações conduzidas para conhecer as emissões de COVs direccionam-se apenas para compostos e ecossistemas específicos. O trabalho experimental é muitas vezes realizado sem o intuito de extrapolar os resultados. Alguns parâmetros essenciais nem sempre são medidos, dificultando futuramente a utilização das séries de dados na estimativa das emissões para outros locais e outras estações. Presentemente, utilizam-se apenas dois métodos experimentais na obtenção de uma estimativa de primeira ordem para a razão entre as contribuições naturais e antrópicas: medição desta razão para compostos específicos presentes na troposfera, cujas origens estão bem caracterizadas; medição das razões $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ para diferentes classes de COVs. O carbono em material recente, como a vegetação, contém ^{14}C , enquanto que as emissões relacionadas com os combustíveis fósseis não incluem este isótopo, devido ao relativamente curto tempo de meia vida. A razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ varia com a fonte emissora de COVs, fornecendo informação adicional. Têm sido também utilizados os Modelos no Receptor para determinar as fontes emissoras dos poluentes atmosféricos com base nas medições efectuadas¹⁵. Este modelos têm sido utilizados com sucesso na identificação e quantificação das fontes emissoras dos elementos vestigiais e iões encontrados nas partículas atmosféricas e dos compostos orgânicos particulados^{16,17}.

Em Portugal, o desconhecimento nesta área é quase total. Tanto quanto se sabe, não foram efectuadas quaisquer medições tendo em vista a determinação dos tipos e níveis de compostos no ar urbano. Existem apenas medições qualitativas e quantitativas de COVs emitidos pelas florestas portuguesas¹⁸. Torna-se por conseguinte necessário desenvolver, adaptar e afinar técnicas de amostragem e de análise dos hidrocarbonetos presentes na atmosfera para poder conhecer sua composição, de modo a tornar possíveis a avaliação dos efeitos dos poluentes na saúde e a tomada de decisão de medidas conducentes à melhoria da qualidade do ambiente.

Colheita e análise de compostos orgânicos voláteis no ar

A análise de COVs na atmosfera é vulgarmente efectuada por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama ou espectrometria de massa (GC/FID ou GC/MS). É possível ampliar a capacidade de separação das colunas capilares utilizadas com a aplicação de um gradiente térmico que pode ser iniciado a temperaturas sub-ambientais por arrefecimento criogénico do forno cromatográfico. Assim, com uma única coluna consegue-se separar e medir uma gama mais ampla de hidrocarbonetos, podendo incluir compostos com um número de átomos de carbono entre C_2 e C_{15} , ou mesmo C_{18} . A eficiência separativa tem vindo também a aumentar nos últimos anos devido à comercialização de colunas capilares com comprimentos que podem atingir 60 ou 100 m.

Os métodos mais frequentes para proceder à amostragem destes compostos são: borbulhamento num solvente, concentração criogénica, adsorção num sólido ou ainda a colheita em “canisters”. Estes últimos são recipientes, com geometria aproximadamente cilíndrica, em aço ou alumínio passivado, podendo ou não ser pressurizados para aumentar o volume de amostra colhida⁸.

O controle da qualidade das medições é uma das tarefas mais difíceis de realizar no que diz respeito aos hidrocarbonetos atmosféricos. Para tal é necessário testar não somente a parte analítica, mas também todo o processo de amostragem, transporte e armazenagem da amostra. O controlo completo é impraticável devido ao elevado número de compostos presentes no ar. Pode conseguir-se controlo parcial através da preparação de atmosferas padrão em garrafas de gás apropriadas com concentrações conhecidas e não muito elevadas dos contaminantes atmosféricos mais importantes¹⁹.

A instabilidade dos padrões ao longo do tempo é uma das questões de mais difícil solução²⁰.

O nível dos erros cometidos na medição de hidrocarbonetos atmosféricos só pode ser avaliado com a realização de exercícios de intercomparação entre vários laboratórios, quer por colheita simultânea das mesmas amostras de ar, quer por análise do mesmo padrão gasoso produzido artificialmente.

Objectivos propostos

Este trabalho visa alcançar os seguintes propósitos: (a) desenvolver e adaptar técnicas de colheita e análise de hidrocarbonetos orgânicos voláteis na atmosfera, utilizando e comparando vários processos de amostragem de modo a avaliar os problemas de estabilidade das amostras e a sensibilidade e especificidade das técnicas analíticas. Esta contribuição poderá servir no futuro para avaliação contínua do estado do ambiente atmosférico quanto à composição de hidrocarbonetos voláteis; (b) utilizar as técnicas desenvolvidas e/ou adaptadas na medição dos níveis médios e concentrações máximas das diversas espécies orgânicas, envolvendo um número de átomos de carbono entre C_2 e C_{11} , ao longo de várias estações do ano e em diferentes condições de temperatura, humidade e radiação solar.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS ANALÍTICOS

Amostragem e análise de hidrocarbonetos voláteis leves

Sistema de dupla concentração criogénica para determinação de $\text{C}_2 - \text{C}_6$

Após efectuada pesquisa bibliográfica sobre as técnicas mais comuns na medição de hidrocarbonetos leves ($\text{C}_2 - \text{C}_6$), avançou-se na adaptação de uma técnica baseada na colheita do ar em “canisters” de aço inox passivados, e posterior análise num sistema específico de dupla pré-concentração criogénica dos hidrocarbonetos, sendo estes separados por GC/FID^{21,22}.

Os “canisters” utilizados na amostragem tinham um volume de 850 e 6000 mL, sendo todos eles em aço inox passivado, vedados por uma válvula NUPRO® (“below valve”). O procedimento de limpeza dos “canisters” baseia-se no utilizado por Bonsang *et al.*²¹, em que é feito vácuo a pressões de 2×10^{-3} mbar e aquecimento a cerca de 100 °C durante 30 min aproximadamente. O sistema utilizado para a análise de hidrocarbonetos $\text{C}_2 - \text{C}_6$ encontra-se representado esquematicamente na Figura 1.

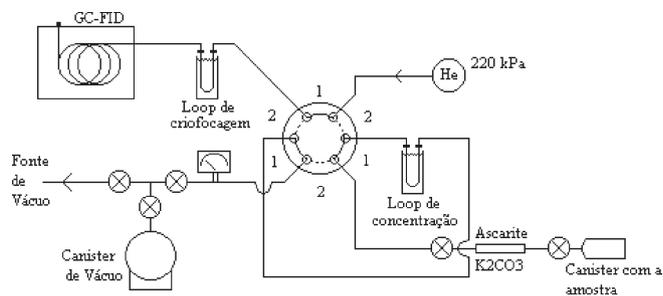


Figura 1. Esquema representativo da técnica de medição de hidrocarbonetos $\text{C}_2 - \text{C}_6$

Um volume definido de amostra (300 a 1500 mL) é concentrado num “loop” de aço inox Chrompack® com cerca de 40 cm (1/8” de diâmetro externo), cheio de Tenax TA (35-60 mesh), imerso

num banho de etanol e azoto líquido a cerca de $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. O caudal neste “loop” é normalmente de 70-80 mL/min, mas pode chegar aos 100 mL/min. Nestas condições, o Tenax TA é eficiente na adsorção dos hidrocarbonetos a partir de C_2 (etano)²¹. Entre o “canister” amostra e o “loop” é colocado um tubo de aço inox pré tratado Chrompack® de 10 cm (1/4” de diâmetro externo) cheio com K_2CO_3 e Ascarite de forma a remover a maior parte da água e dióxido de carbono presentes na amostra, que de outra forma interfeririam na análise dos compostos. Após transferência do volume pretendido a analisar, a válvula de 6 vias em aço-inox (Rheodyne®) é colocada na posição 2, fazendo com que o gás de arrasto do cromatógrafo (hélio) passe pelo “loop” de Tenax. Quando este é aquecido a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, os hidrocarbonetos concentrados são assim arrastados, sendo depois criofocados num segundo “loop” de aço inox pré-tratado Chrompack® com cerca de 40 cm (1/16” de diâmetro externo), cheio de esferas de vidro, mergulhado em azoto líquido, directamente ligado à coluna. A injeção dos compostos orgânicos é feita mergulhando o 2º “loop” em água a ferver, sendo a análise realizada num cromatógrafo Chrompack® CP 9001 com detector FID. As condições operatórias do sistema cromatográfico constam na Tabela 1. O processo é calibrado com a ajuda de um contador mássico de caudal (Aalborg® 0 - 200 mL/min) que permite correlacionar o aumento de pressão do sistema, inicialmente em vácuo, com o caudal de ar transferido. Verificou-se que para um aumento de 1 mbar na pressão do sistema, eram transferidos 6,43 mL de ar. O erro associado à medição manométrica do volume foi calculado em cerca de 2,8%. Dado que a presença de água faz variar os tempos de retenção dos compostos na coluna capilar, a injeção deve ser feita o mais rapidamente possível, num período equivalente ao tempo de desadsorção do composto menos volátil que se quer quantificar, o qual é dado pela sua largura do pico no cromatograma. Por questões de segurança, o tempo de desadsorção foi considerado como o dobro da largura de pico, sendo de 50 s a uma temperatura de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após a desadsorção, o “loop” é limpo a uma temperatura de $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma corrente de hélio (99,999%) a um caudal de cerca de 40 mL/min, enquanto que as linhas e a válvula são aquecidas a $100\text{-}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante cerca de 10 min.

Tabela 1. Condições operacionais da técnica de medição de hidrocarbonetos $\text{C}_2 - \text{C}_6$

Coluna cromatográfica	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ “porous layer open tubular column” Comprimento = 50 m; d.i = 0,32 mm; espessura de filme = 5 μm
Gás de arrasto na coluna	Hélio 220 kPa com um caudal na coluna de cerca de 5 mL/min
Detector	Ionização de chama
Caudal de ar	250 mL/min
Caudal de hidrogénio	30 mL/min
Caudal de <i>make-up</i> (azoto)	30 mL/min
Temperatura do forno	$50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min) $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5,25 min)
Temperatura do detector	$300\text{ }^{\circ}\text{C}$

A calibração do sistema foi efectuada diariamente através da injeção directa de um volume do gás de calibração (LINDE SOGÁS®) com 21 hidrocarbonetos compreendidos entre o C_2 e o C_6 , apresentando concentrações entre os 7,5 e os 8,4 ppm. Para

isso, era utilizada uma seringa de 1 mL Hamilton® para gases. A variabilidade dos factores de resposta calculada para sucessivas injeções do mesmo volume de padrão foi de 1,75%, sendo a variabilidade a razão entre o desvio e a média. Com o intuito de confirmar a identificação dos picos efectuada com base nos tempos de retenção (Figura 2) e de classificar alguns picos desconhecidos constantemente presentes no ar ambiente, analisaram-se sete amostras atmosféricas com um cromatógrafo gasoso (Hewlett-Packard® 6890) equipado com detector de massa (Hewlett-Packard®, MSD 5973), no qual se mantiveram as mesmas condições analíticas. Assim, as condições operacionais referidas na Tabela 1 permitiram a medição das concentrações de 27 diferentes hidrocarbonetos $\text{C}_2\text{-C}_6$, apresentados na Tabela 2.

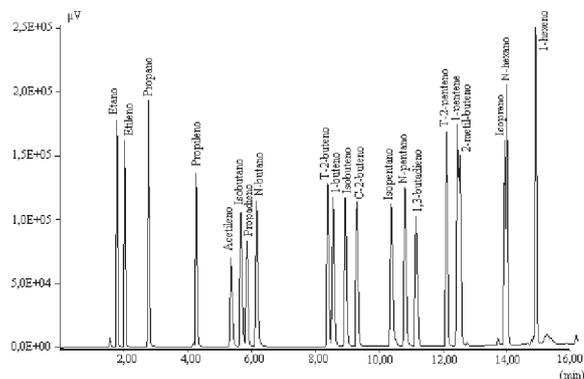


Figura 2. Cromatograma típico de uma injeção de padrão, nas condições operacionais do sistema de análise

Tabela 2. Hidrocarbonetos $\text{C}_2\text{-C}_6$ identificados nas amostras atmosféricas (RT é tempo de retenção; MS é espectro de massa)

Compostos	Confirmação	Compostos	Confirmação
Etano	RT/MS	Propino	MS
Eteno	RT/MS	N-pentano	RT/MS
Propano	RT/MS	1,3-butadieno	RT/MS
Propeno	RT/MS	T-2-penteno	RT/MS
Etino	RT/MS	2-metil-2-buteno	MS
Isobutano	RT/MS	1-penteno	RT/MS
Propadieno	RT/MS	2-metil-1-buteno	RT/MS
N-butano	RT/MS	Ciclohexano	MS
T-2-buteno	RT/MS	2-metilpentano	MS
1-buteno	RT/MS	3-metilpentano	MS
Isobuteno	RT/MS	Isopreno	RT/MS
C-2-buteno	RT/MS	n-Hexano	RT/MS
Ciclopentano	MS	1-Hexeno	RT/MS
Isopentano	RT/MS		

Tendo em vista o cálculo da precisão associada à técnica de medição dos compostos armazenados em tubos de aço inox, procedeu-se ao enchimento de “canisters”, previamente limpos, com volumes pequenos de padrão em ar reconstituído puro humidificado. Assim, reproduziu-se uma atmosfera de concentração conhecida dentro de quatro “canisters” de 850 mL. Com o objectivo de se poder avaliar a variabilidade de duas análises ao mesmo “canister”, efectuaram-se duas medições para cada um. A variação dos resultados obtidos para cada hidrocarboneto presente no “canister” varia até 7%, com uma média de 2,2% para todos os compostos, exceptuando o n-hexano e o 1-hexeno. A maior variabilidade apresentada por estes dois últimos compostos pode ser justificada por efeitos de adsorção nas linhas de tubagem de aço inox. Para o cál-

culo da precisão do método, e visto que as concentrações nos “canisters” não eram iguais, comparou-se as áreas por unidade de massa teórica de cada análise, calculando-se para cada composto a média, o desvio e variabilidade (desvio/média). Exceptuando o n-hexano e o 1-hexeno, os valores obtidos para os compostos restantes indicam uma precisão em condições laboratoriais inferior a 4%. Para o cálculo do limite de detecção (Tabela 3) efectuaram-se alguns brancos, fazendo passar pelo “loop” de pré-concentração cerca de 80 mL de hélio (99,999%). O limite de detecção foi considerado equivalente a duas vezes a área mínima que se conseguiu quantificar nos cromatogramas.

Tabela 3. Limites de detecção para cada composto, baseado na análise de um branco, expresso em massa e concentração, para um volume de ar analisado de 450 mL

Composto	ng	ppb	Composto	ng	ppb
Etano	0,068	0,122	C-2-buteno	0,004	0,004
Etileno	0,007	0,014	Isopentano	0,004	0,003
Propano	0,015	0,018	N-pentano	0,046	0,035
Propileno	0,006	0,008	1,3-butadieno	0,223	0,224
Acetileno	0,003	0,006	T-2-penteno	0,004	0,003
Isobutano	0,015	0,014	1-penteno	0,004	0,003
Propadieno	0,004	0,005	2-metil-1-buteno	0,004	0,003
N-butano	0,031	0,029	Isopreno	0,011	0,008
T-2-buteno	0,004	0,004	N-hexano	0,180	0,114
1-buteno	0,006	0,006	1-hexeno	0,056	0,036
Isobuteno	0,152	0,148			

Criofocagem única para determinação de C₂-C₈

O sistema de dupla criofocagem apresentado no ponto anterior não permite a medição da fracção aromática dos compostos voláteis BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos). A determinação dos COVs de C₂ a C₈ pode ser efectuada utilizando esse sistema, mas apenas com um único “loop” de diâmetro interno suficientemente pequeno, desempenhando simultaneamente as funções de concentração dos hidrocarbonetos e de criofocagem numa banda muito estreita. Neste novo sistema, 300 a 1500 mL de amostra (consoante a concentração no “canister”) são concentrados num “loop” de aço inox 1/16” cheio de esferas de vidro (212-300 µm), mantido à temperatura do azoto líquido (-196 °C) e aquecido a 120 °C através de uma resistência isolada (Thermocoax) enrolada à volta do “loop”, durante 50 s. A temperatura das linhas de transferência da amostra e da válvula é de aproximadamente de 40 °C, através também de uma resistência isolada Thermocoax. Após a desadsorção, o “loop” é limpo a uma temperatura de 140 °C, com uma corrente de hélio (99,999%) a um caudal de cerca 40 mL/min, enquanto que as linhas e a válvula são aquecidas a 100-120 °C durante cerca de 10 min. Relativamente ao sistema de dupla criofocagem, esta técnica permite a quantificação adicional do n-heptano, 2- e 3-metilhexano, tolueno, etilbenzeno, p,m-xileno e o-xileno.

Foram realizados testes de reprodutibilidade para verificar a variabilidade dos resultados obtidos com a mesma amostra atmosférica presente num “canister”. Com este objectivo foram analisados seis “canisters”, entre 2 a 4 vezes cada. Os resultados obtidos mostram uma muito pequena variabilidade da maioria dos compostos analisados, da mesma ordem de grandeza do limite de detecção para os mesmos compostos, anteriormente apresentados na Tabela 3. Tal como efectuado com o método anterior, para verificar a possível ocorrência de contaminações, procedeu-se regular-

mente à determinação de vários brancos. Para tal, era conduzida pelo “loop” uma corrente de hélio, previamente limpo de hidrocarbonetos através da passagem por um filtro de Tenax-TA e carvão activado à temperatura do azoto líquido. Os brancos obtidos apresentavam normalmente ausência de picos, exceptuando uns pequenos referentes aos compostos mais leves. Supõe-se que estes pequenos picos não representam contaminações do sistema, mas estejam associados ao facto do filtro de hidrocarbonetos não ser 100% eficiente. Assim, o limite de detecção foi estimado, para um volume analisado de cerca de 500 mL, em cerca de 0,010 ppbv.

Foi realizada ainda uma comparação das duas técnicas de concentração e injeção, com o intuito de verificar se havia diferenças significativas entre elas. Para tal, volumes semelhantes foram analisados do mesmo “canister” com as duas técnicas, no período de 1 mês, para que não houvesse alterações das concentrações dentro deles. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4, através da qual se pode confirmar que a mudança da técnica de concentração e injeção não introduziu alterações significativas nos resultados obtidos.

Tabela 4. Resultados das concentrações (ppbv) obtidas a partir do mesmo “canister”, utilizando os dois métodos de concentração e injeção. Técnica A – Dupla concentração criogénica; Técnica B – Única concentração criogénica

	A	B	B	Média B	Diferença A-B
Etano	3,879	3,856	3,833	3,844	0,035
Eteno	5,852	5,809	5,956	5,882	0,030
Propano	20,463	20,572	20,310	20,441	0,022
Propeno	1,329	1,350	1,331	1,341	0,012
Etino	3,501	3,201	3,512	3,356	0,145
Isobutano	2,055	1,757	2,107	1,932	0,123
Propadieno	0,046	0,054	0,054	0,054	0,008
n-Butano	3,702	3,465	3,565	3,515	0,187
t-2-Buteno	0,042	0,050	0,054	0,052	0,010
1-Buteno	0,519	0,516	0,547	0,532	0,012
Isobuteno	0,202	0,210	0,219	0,214	0,013
c-2-Buteno	0,033	0,042	0,043	0,042	0,009
Ciclopentano	0,059	0,055	0,061	0,058	0,001
Isopentano	2,041	1,844	2,012	1,928	0,113
1,2-Butadieno	0,110	0,108	0,106	0,107	0,003
n-Pentano	1,262	1,156	1,269	1,213	0,049
1,3-Butadieno	0,054	0,092	0,099	0,096	0,041
t-2-Penteno	0,034	0,031	0,037	0,034	0,000
2-Metil-2-buteno	0,033	0,036	0,040	0,038	0,005
1-Penteno	0,072	0,063	0,071	0,067	0,005
2-Metil-1-buteno	0,052	0,041	0,047	0,044	0,008
Ciclohexano	0,037	0,031	0,051	0,041	0,004
2-Metilpentano	0,494	0,355	0,566	0,460	0,034
3-Metilpentano	0,299	0,198	0,358	0,278	0,021
Isopreno	0,023	0,035	0,019	0,027	0,004
n-Hexano	0,449	0,364	0,409	0,387	0,062

Amostragem e análise de hidrocarbonetos voláteis C₅ - C₁₁

Pretendeu-se determinar na mesma análise hidrocarbonetos que fossem desde o isopreno (C₅) até C₁₁. Para que isso fosse possível, foi necessário recorrer a uma técnica de colheita que permitisse a concentração dos hidrocarbonetos referidos, de modo a serem posteriormente analisados. A técnica de medição adaptada baseou-se no procedimento experimental já desenvolvido no Departamento

de Ambiente da Universidade de Aveiro^{8,23}. A medição dos hidrocarbonetos referidos baseia-se também na análise por GC/FID. A concentração da amostra é feita no local de amostragem por passagem do ar a amostrar por tubos com um ou uma série de adsorventes sólidos no seu interior, onde ficam concentrados os compostos a analisar posteriormente.

Através de pesquisa bibliográfica sobre adsorventes de hidrocarbonetos voláteis, verificou-se que a combinação de Tenax-TA e Carboxpack B seria a mais indicada como enchimento dos tubos de adsorção. Alguns investigadores sugerem que a colocação dos dois adsorventes em série (Tenax e depois Carboxpack) permite uma colheita eficiente para os compostos em estudo²⁴. Os tubos usados são de aço inox 316 (diâmetro externo de 6 mm e comprimento de 16 cm), previamente lavados com detergente, colocados de seguida no banho de ultra-sons com metanol, sendo depois levados à estufa a temperatura de 300 °C durante 24 h. Posteriormente, os tubos são cheios com 100 mg de Tenax e 120 mg de Carboxpack, colocando-se lã de vidro entre os adsorventes e nas extremidades. Para evitar a saída da lã de vidro, introduziram-se ainda círculos de rede em aço inox sob pressão. Depois de limpos e regenerados (250 °C) com uma corrente de hélio (99,9995%), os tubos foram sujeitos a análises de brancos de modo a se controlar a qualidade dos mesmos.

Foram também realizados estudos de campo de modo a observar as condições de caudal, duração e temperatura que garantissem uma colheita eficiente dos compostos a analisar. Os ensaios de eficiência foram realizados relativamente ao isopreno, visto ser este o composto mais volátil que se pretendia analisar. Assumiu-se que, se a análise era eficiente em relação ao isopreno, também o era para os compostos de cadeia maior. Verificou-se que a eficiência de colheita dos tubos para o isopreno era maior quando a temperatura era igual ou inferior a 6 °C e para um caudal não superior a 100 mL/min durante um tempo máximo de 30 min. Por precaução, optou-se por fazer a amostragem a uma temperatura dos tubos de cerca 2 a 4 °C, de modo a garantir a eficiência do sistema para concentrações de isopreno mais elevadas. O procedimento exigia o arrefecimento dos tubos, que era efectuado num bloco de alumínio introduzido dentro de um pequeno frigorífico. Por outro lado, para evitar a ocorrência de condensação de água nos tubos de adsorção durante o seu arrefecimento, colocou-se a montante dos mesmos, um tubo em U de vidro com esferas também de vidro, mergulhado num banho de água e gelo. O sistema de amostragem utilizado está representado na Figura 3.

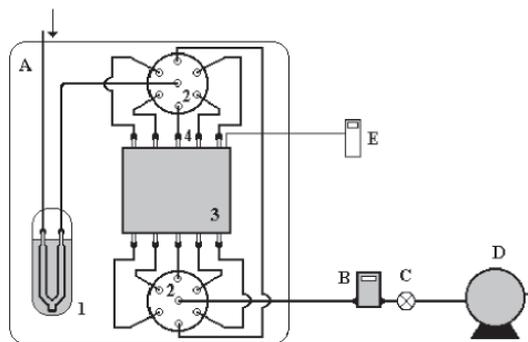


Figura 3. Sistema de amostragem para a colheita de hidrocarbonetos de C_5 - C_{11} em ar ambiente, através da adsorção em tubos cheios de Tenax-TA e Carboxpack B. A - frigorífico (2-4 °C); 1 - tubo em U de vidro (para condensação de água); 2 - válvula rotativa de seis posições de Teflon; 3 - bloco de alumínio; 4 - tubos de adsorção; B - contador mássico de caudal; C - válvula de agulha de regulação de caudal; D - bomba de vácuo; E - indicador de temperatura

O sistema de análise é constituído por um cromatógrafo Chrompack® CP 9000, com sistema de injeção TCT (“Thermal Control Temperature”), que permite a desadsorção térmica controlada dos compostos voláteis adsorvidos previamente nos tubos com adsorvente (Figura 4). Segue-se a criofocagem num pequeno “trap”, tubo capilar com Tenax-TA (35 cm de coluna CP-Sil 8 CB, DI= 0,32 mm, df=5 µm e 1,5 cm de Tenax TA 60-80 mesh), arrefecido com azoto líquido e posterior aquecimento do mesmo. A consequente injeção dos compostos é efectuada numa coluna cromatográfica Chrompack® de 30 m CP-Sil 19 CB, 0,25 mm, df=0,25 µm. Durante este trabalho foi também utilizada, numa segunda fase, uma coluna Chrompack® de 60 m CP-Sil 5 CB, 0,32 mm, df=1,00 µm. Esta coluna mais apolar, tinha a vantagem de ter o mesmo poder de separação da anterior sem ser preciso recorrer a temperaturas criogénicas dentro do forno. Foi desenvolvido um programa de temperaturas para as duas colunas, de modo a otimizar a separação dos compostos a analisar. Neste processo foi dada uma atenção especial aos monoterpénos, visto serem compostos que eluem na coluna cromatográfica com velocidades aproximadas. Na Tabela 5 estão descritas as condições operacionais de análise dos compostos C_5 - C_{11} .

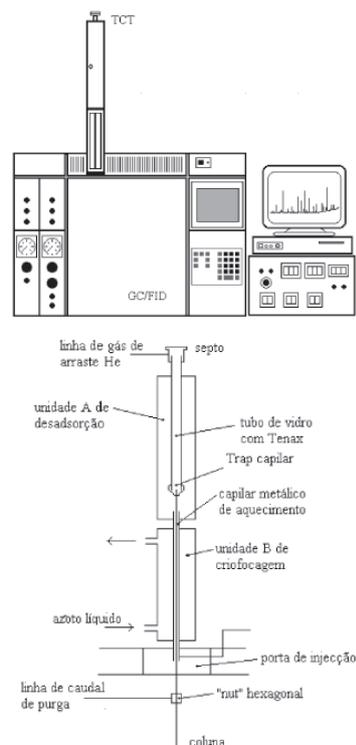


Figura 4. Representação esquemática do sistema de análise e pormenor da unidade de desadsorção/concentração criogénica (TCT)

A identificação das espécies foi efectuada por comparação dos tempos de retenção do padrão gasoso, padrões líquidos em metanol e de vapores de compostos no estado puro. Adicionalmente, 15 tubos de adsorção referentes à amostragem de ar atmosférico, foram analisados num cromatógrafo gasoso (Hewlett-Packard 6890) equipado com detector de massa (Hewlett-Packard, MSD 5973), mantendo-se condições analíticas (coluna de 60 m CP Sil 5 CB), de modo a confirmar a identificação dos picos por comparação de tempos de retenção, e a identificar picos desconhecidos normalmente existentes nas amostras atmosféricas. Alguns constituintes, tais como os que possuem três carbonos ligados a um anel benzénico não foram identificados completamente visto terem espectros de

Tabela 5. Condições operacionais da técnica de medição de hidrocarbonetos C₅ - C₁₁

TCT	
Tempo de arrefecimento (“precool”)	1 min
Tempo de desadsorção do tubo	10 min
Temperatura do bloco A	250 °C
Temperatura do bloco B	-100 °C
Tempo de injeção	3 min
Temperatura de injeção	220 °C
Temperatura do detector	300 °C
Caudal de Ar	250 mL/min
Caudal de Hidrogénio	30 mL/min
Caudal de “Make-Up”	30 mL/min
Gás de arrasto na coluna CP-Sil 19 CB	Hélio a 95 kPa, com um caudal na coluna de cerca de 1,1 mL/min
Temperatura do forno para a coluna CP-Sil 19 CB	-20 °C (3 min) 10 °C/min até 75 °C 75 °C (1 min) 6 °C/min até 100 °C 15 °C/min até 200 °C 50 °C/min até 250 °C 250 °C (4 min)
Gás de arrasto na coluna CP-Sil 5 CB	Hélio a 105 kPa, com um caudal na coluna de cerca de 1,0 mL/min
Temperatura do forno para a coluna CP-Sil 5 CB	40 °C (3 min) 8 °C/min até 140 °C 140 °C (3,81 min) 10 °C/min até 200 °C 20 °C/min até 280 °C 280 °C (5 min)

massa idênticos, conseguindo-se apenas saber a família do composto. Outros foram identificados nos cromatogramas do GC/MS, mas não se conseguiu encontrar no cromatograma do GC/FID o pico correspondente, inviabilizando assim a sua quantificação nas amostras atmosféricas. Desta forma, as condições operacionais referidas na Tabela 5, permitiram a medição das concentrações de 28 diferentes hidrocarbonetos C₅-C₁₁ apresentados na Tabela 6.

Os estudos de reprodutibilidade foram efectuados colocando dois tubos de adsorção com enchimento, em paralelo, sob as mesmas condições de amostragem. O coeficiente de variação determinado foi inferior a 7%. O limite de detecção da técnica varia de composto para composto, visto que um determinado hidrocarboneto pode sair no cromatograma numa zona em que a linha de base é bastante estável, como poderá sair onde haja interferências com outros picos relacionados com o enchimento dos tubos. No entanto, pode dizer-se que em termos médios se consegue detectar até valores de 0,3 ng, correspondendo a cerca de 0,030 ppb para um volume amostrado de 3 L. A análise de tubos regenerados não expostos revelou a presença, embora em quantidades baixas, de alguns compostos orgânicos, tais como n-hexano, benzeno, tolueno e octano. Os níveis médios destes compostos nos tubos de Tenax-TA/Carbopack B representativos dos brancos foram subtraídos aos valores das concentrações medidas no ar ambiente.

Medição automática de hidrocarbonetos voláteis C₅-C₁₁ através de um injector com vaporizador de temperatura programada (VTP)

A constante participação do Departamento de Ambiente e

Tabela 6. Hidrocarbonetos C₅-C₁₁ identificados nas amostras atmosféricas (RT - tempo de retenção; MS - espectro de massa)

Compostos	Confirmação	Compostos	Confirmação
Isopreno	RT/MS	3-metilhexano	MS
2-metilpentano	MS	n-heptano	MS
3-metilpentano	MS	Tolueno	RT/MS
n-hexano	RT/MS	n-octano	MS
1-hexeno	RT/MS	etilbenzene	RT/MS
Metilciclopentano	MS	p,m-xileno	RT/MS
Benzeno	RT/MS	estireno	RT/MS
2-metilhexano	MS	C ₁₃ -benzeno ou decano	MS
o-xileno	RT/MS	N-decano ou C ₁₃ -benzeno	MS
α-pineno	RT/MS	C ₄ H ₉ -benzeno	RT/MS
C ₃ H ₇ a-benzeno	MS	Limoneno	RT/MS
C ₃ H ₇ b-benzeno	MS	Cineol	RT/MS
C ₃ H ₇ c-benzeno	MS	Undecano	MS
C ₃ H ₇ d-benzeno	MS	β-pineno	RT/MS

Ordenamento da Universidade de Aveiro em campanhas de campo de medições intensivas, em que é exigida a monitorização horária de certos compostos orgânicos voláteis durante períodos superiores a 36 h, criou a necessidade de procurar que a técnica de medição de COVs C₅-C₁₁ decorresse de um modo mais automático e em que a amostragem e a análise se processassem de uma forma integrada. Aproveitando o intercâmbio de experiências com outros grupos de investigação, optou-se por tentar adaptar o sistema de medição automática utilizada pela Escola de Química da Universidade de Leeds, Inglaterra²⁵. Para isso adquiriu-se um injector com Vaporizador de Temperatura Programada ATAS[®] Optic 2-200 e acoplou-se a um cromatógrafo gasoso Chrompack[®] CP 9000 com detector FID e válvula de 6 vias de 1/16” Rheodyne[®]. O princípio de funcionamento deste método é semelhante ao descrito anteriormente, mas funcionando de um modo totalmente automático. Assim, quando a válvula está na posição de amostragem, os compostos são adsorvidos no “liner” do injector que está cheio de Tenax-TA e é arrefecido criogenicamente com CO₂ líquido. Quando a válvula muda para a posição de injeção, o “liner” é aquecido de forma imediata (16 °C/min) até uma temperatura elevada, suficiente para desadsorver os compostos desejados, os quais são injectados quase instantaneamente para a coluna. Visto que o caudal no “liner” é de cerca de 1 mL/min, na fase de desadsorção a pressão é aumentada para cerca de três vezes o seu valor de operação de modo a possibilitar a transferência quase instantânea dos compostos para a coluna capilar. As condições operatórias desta técnica encontram-se descritas na Tabela 7.

O injector durante o período de separação cromatográfica, continua à mesma temperatura de desadsorção de modo a que o Tenax-TA fique totalmente limpo de compostos orgânicos. Só quando se pretende recomeçar uma nova amostragem é que o “liner” é arrefecido com o CO₂ até à temperatura desejada. Este procedimento possibilita obter níveis de brancos muito baixos, não se registando significativa libertação de artefactos do Tenax-TA, resultantes da sua degradação. Para isso contribui quer o reduzido espaço entre a amostragem e a análise, quer o facto da amostragem ser realizada imediatamente a seguir ao adsorvente ter sido regenerado. Os comandos externos do cromatógrafo e do injector, quando programados, asseguram a continuidade e o automatismo do método de medição. De forma a eliminar a água existente no ar amostrado, é colocado a montante do sistema um cartucho de carbonato de potássio. O limite de detecção é equivalente ao verificado para o sis-

Tabela 7. Condições operacionais da técnica automática de medição de hidrocarbonetos C₅ - C₁₁

ATAS Optic 200-2	
Tempo amostragem	9 min
Caudal de amostragem	80-100 mL/min
Temperat. do “liner” durante a amostragem	0 °C
Tempo de injeção	14 s
Temperatura de injeção	220 °C durante todo o “run” cromatográfico
Temperatura do detector	300 °C
Caudal de Ar	250 mL/min
Caudal de Hidrogénio	30 mL/min
Caudal de “Make-Up”	30 mL/min
Coluna cromatográfica	CP-Sil 5 CB; comprimento = 60 m; d.i. = 0,32 mm; espessura de filme = 1,0 µm
Gás de arrasto na coluna	Hélio a 105 kPa, com um caudal na coluna de cerca de 1,0 mL/min
Temperatura do forno	40 °C (3 min); 8 °C/min até 140 °C; 140 °C (3,81 min); 10 °C/min até 200 °C; 20 °C/min até 280 °C; 280 °C (5 min)

tema de medição ilustradas nas Figuras 3 e 4, com a vantagem para o sistema automático de não se verificarem zonas de instabilidade na linha de base, devidas aos produtos da decomposição do Tenax.

Realização de estudos de intercomparação das técnicas de medição de hidrocarbonetos com laboratório nacional e internacional

Primeira intercomparação ao abrigo do projecto VOC14

Ao abrigo do projecto europeu VOC14, foi realizada em colaboração com outro dos institutos de investigação participantes (Julich-Alemanha), uma intercomparação que pretendia avaliar a qualidade das técnicas de medição de compostos orgânicos voláteis de cada participante. Com esse propósito, foi preparada pelo grupo de Julich uma mistura de 25 compostos voláteis orgânicos em nitrogénio (20 hidrocarbonetos, 2 oxigenados e 3 hidrocarbonetos halogenados) em níveis equivalentes aos encontrados na atmosfera, em garrafas de alumínio de 2,2 L de volume e pressurizadas a 7 bar. De forma a ser controlada a estabilidade dos compostos na mistura, a composição de cada garrafa foi medida pelo laboratório de Julich, que tem participado em diversos exercícios de intercomparação a nível mundial com muito bons resultados.

O cilindro enviado para a Universidade de Aveiro foi analisado pelas técnicas de determinação dos compostos C₂-C₆ e C₅-C₁₁, atrás descritas. Na altura em que foi feito este exercício, a técnica para os compostos leves ainda era a da dupla concentração criogénica. De forma a confirmar a identificação dos hidrocarbonetos feita por tempos de retenção, foi efectuada uma análise complementar com detector de massa (Hewlett-Packard MSD 5973), apenas para a técnica de C₂-C₆. Os compostos oxigenados e halogenados foram identificados por GC/MS, mas não puderam ser quantificados por GC/FID devido a só haver o conhecimento dos factores de resposta para os hidrocarbonetos. A Figura 5 compara as concentrações determinadas por Julich antes do envio e depois de terem recebido a garrafa, com as concentrações determinadas pela Universidade de Aveiro, através das duas metodologias (“canisters” e tubos de adsorção).

O metilciclohexano foi o único hidrocarboneto que não foi possível identificar, porque a técnica C₅-C₁₁ não foi acoplada a um detector de massa, e por não se ter o tempo de retenção característico. Por outro lado, detectou-se 2-metilhexano e 3-metilhexano, que não foi detectado por Julich, respectivamente com 0,077 e 0,056 ppbv, que somados dão uma concentração próxima aos 0,113 ppbv registados por Julich. Em termos globais verifica-se que, para a técnica de C₂-C₆, as concentrações determinadas por Aveiro são da mesma ordem de magnitude mas, de forma sistemática, ligeira-

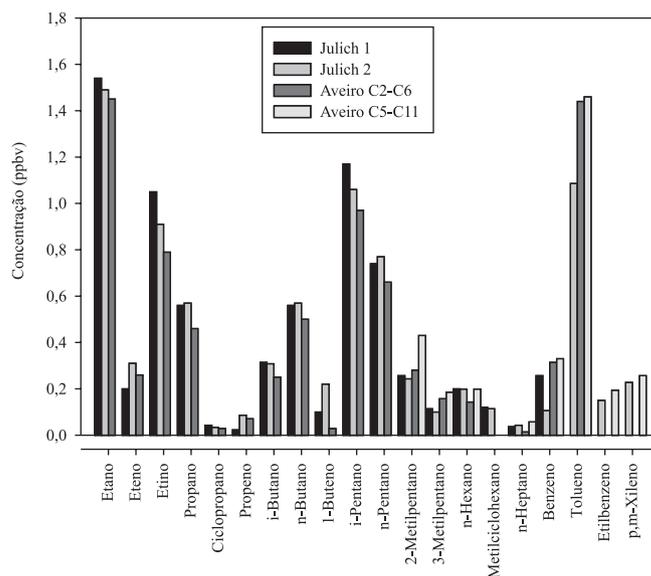


Figura 5. Comparação dos valores determinados para a garrafa de intercomparação. Julich 1: Concentrações determinadas pelo grupo de Julich antes de enviar a garrafa; Julich 2: Concentrações determinadas pelo grupo de Julich depois de terem recebido a garrafa e após análise pelo grupo de Aveiro

mente inferiores às encontradas por Julich. As concentrações dos compostos mais pesados medidos pela técnica de desadsorção térmica de tubos de adsorção, estão também de acordo com a análise de controlo realizada por Julich, embora apresentem valores ligeiramente superiores. Este é um problema que normalmente pode acontecer com métodos de desadsorção térmica a elevadas temperaturas (neste caso 250 °C). Normalmente, e tal como outros adsorventes, o Tenax-TA produz artefactos em resultado do seu aquecimento a elevadas temperaturas, que podem aumentar a área de pico de certos compostos presentes na amostra. Um aumento das concentrações de benzeno e o tolueno são observadas normalmente. De modo a minimizar esta interferência, são analisados regularmente tubos regenerados de modo a obter os valores dos brancos, que depois irão ser subtraídos às concentrações medidas.

Exercício de intercomparação do Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO) da Universidade de Aveiro com a Direcção Geral do Ambiente (DGA)

Os resultados obtidos pela técnica desenvolvida de C₂-C₈ foram comparados com a metodologia existente na DGA. Esta consiste

num sistema completamente automático e creditado internacionalmente como sendo uma metodologia precisa na medição dos compostos hidrocarbonetos voláteis de C_2 - C_9 . Na Tabela 8 faz-se um resumo das condições de amostragem e análise seguidas pela DGA para a determinação destes compostos. Para a intercomparação foram cheios 6 “canisters” até uma pressão de 3 bar com ar atmosférico, com o intuito de serem analisados pelos métodos utilizados nas duas instituições. O intervalo de tempo entre a colheita e a última análise nunca foi superior a uma semana, para evitar fenômenos de alteração das concentrações dos compostos dentro dos “canisters”.

Os resultados da intercomparação dos seis “canisters” foram similares. Na Figura 6 estão representados os resultados obtidos para um dos “canisters”, que é de certa forma representativo dos resultados obtidos para os outros. Observando o gráfico, verifica-se que para a maioria dos compostos, as concentrações determinadas através do sistema de medição de Aveiro apresentam valores inferiores aos do laboratório da DGA. As duas exceções mais relevantes são constituídas pelo eteno e o etino. Para estes compostos, os resultados das análises evidenciaram um aumento relativo ao laboratório da DGA. O facto da diferença, para a maioria dos compostos, ter tido sempre a mesma tendência, quer para as diferentes análises como também para os referidos compostos, veio confirmar o verificado na intercomparação anterior. De facto, o método de medição C_2 - C_8 desenvolvido por Aveiro subestima as concentrações atmosféricas de hidrocarbonetos (C_2 - C_8), em cerca de 10 a 20%, valores médios.

Realização de várias campanhas de medições de hidrocarbonetos voláteis (C_2 - C_{11}) em zona rural

Pretendeu-se fazer a caracterização das concentrações atmosféricas de hidrocarbonetos voláteis C_2 - C_{11} numa zona rural. Assim,

foram realizadas medições numa localidade designada por Giesta (lat. 40° 38'N; long. 8° 39'W), numa zona rural a 20 km da costa. O sítio de amostragem estava localizado numa extensa área agrícola, na periferia de uma aldeia, circundado a alguns quilómetros por floresta, principalmente constituída por pinheiros e eucaliptos. Num raio de 20 km figuravam como fontes de emissão antrópicas

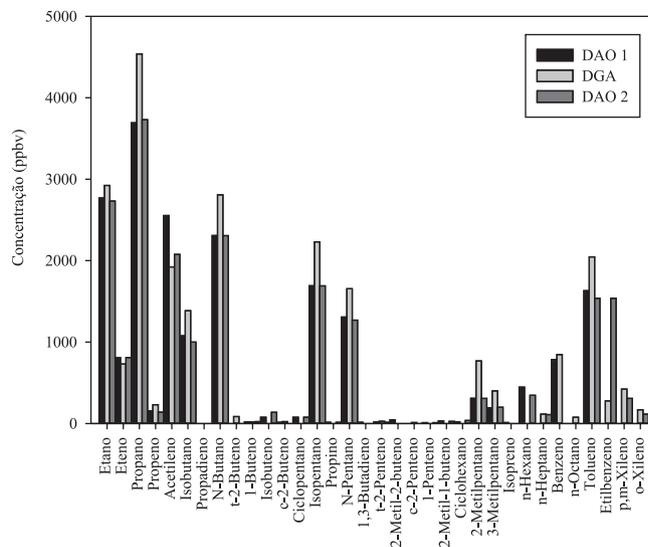


Figura 6. Comparação dos valores determinados para o 6º “canister”. Aveiro 1: Concentrações determinadas por Aveiro antes de enviar o “canister” para a DGA; Aveiro 2: Concentrações determinadas por Aveiro depois de receber o “canister” da DGA

Tabela 8. Condições de amostragem e análise de hidrocarbonetos C_2 - C_9 seguidas na DGA

Equipamento de amostragem	2 tipos de “canisters” de aço inox passivados: 0.8λ (Rasmussen, B.R.C., E.U.A.) e 6λ (Scientific Instruments Specialists, E.U.A.) Limpeza dos “canisters” antes da amostragem: aquecimento a 50 °C, despressurização até 25 mTorr, durante 24h
Equipamento de amostragem e análise	Amostrador de COVs Chrompack 9000 – GC/FID: amostragem e análise em simultâneo, usando crio-adsorção e desadsorção térmica Coluna capilar: Chrompack Al ₂ O ₃ /KCL PLOT, 50 m, 0,32 mm d.i. “Trap” de adsorção: enchimento de Carbosiev e Carbotrap “Trap” capilar: “wide bore fused silica coated liquid phase” Remoção da humidade: Desumidificador de dois estágios Perma Pure
Calibração	Medições no GC/FID usando: (a) mistura padrão de 27 hidrocarbonetos C_2 - C_9 em azoto com concentrações na gama 3-50 ppbv (National Physical Laboratory, Reino Unido) (b) mistura padrão com 12 hidrocarbonetos C_2 - C_7 em azoto, com 4,1 ppmv cada (ARGON-PRAXAIR, Madrid) Lim. detecção: 2 pptv para amostra de 330 mL e maioria das espécies medidas e < 5 pptv, em geral, Precisão: ± 10%
Operação	- Controle e sincronização do aquecimento, arrefecimento, válvulas e bomba de amostragem efectuados automaticamente; - Colheita de amostra: após bombagem, o ar passa por uma válvula e pelo “trap” de adsorção a um caudal de 10 mL/min durante 32 min; - O “trap” de adsorção é arrefecido com N ₂ à temperatura de -10 °C; - No final da amostragem o “trap” capilar é arrefecido até -100 °C e o “trap” de adsorção sofre a passagem de gás de arrasto, ocorrendo a remoção dos compostos não retidos, incluindo oxigénio, presentes na porção final da amostra; - Na transferência da amostra, os compostos retidos são transferidos do “trap” de adsorção para o “trap” capilar com aquecimento a 190 °C/min, mantendo-se o “trap” capilar a -100 °C; - Para a injeção dos compostos na coluna cromatográfica, o “trap” capilar é aquecido a 13 °C/min até 220 °C.

e biogénicas, a cidade de Aveiro (80000 habitantes) e outras localidades mais pequenas, estradas nacionais como por exemplo a auto-estrada do Norte, florestas de eucalipto e pinheiro, a lagoa da Pateira de Fermentelos e campos agrícolas, sobretudo de milho. As condições meteorológicas nesta região são fortemente influenciadas pela proximidade do Oceano Atlântico, com a frequente ocorrência de brisas de mar durante a Primavera e Verão.

As medições das concentrações de ar ambiente foram realizadas a 3 m de altura. Efectuaram-se quatro ciclos diários de 36 h cada, com o objectivo de avaliar a variabilidade entre dia e noite. Dois ciclos foram realizados no Verão, outro no Inverno e, por último, na Primavera. As medições realizaram-se com uma periodicidade de 2 h. Outras medições foram realizadas em Setembro, mas englobando apenas cerca de 6 h de cada vez, e não as 36 h. No total, analisaram-se cerca de 80 amostras.

A amostragem em “canisters” era efectuada quase instantaneamente, através da abertura da válvula deste, até que este atingisse a pressão atmosférica. Este momento era feito sempre a meio do período de amostragem dos hidrocarbonetos C₅-C₁₁, de modo a ter sempre o mesmo tempo médio de amostragem para as duas diferentes técnicas de amostragem. Os dados meteorológicos foram registados a partir de uma torre meteorológica de 10 m. Em geral, as medições foram realizadas sob boas condições meteorológicas, excepto na Primavera, com céu pouco nublado ou limpo. Durante o Verão, as condições meteorológicas foram caracterizadas por regime de brisas de mar durante o período diurno, mais intenso durante a tarde, e ventos mais suaves vindos de terra durante a noite. Na campanha de Inverno as temperaturas do ar durante o dia foram amenas, com o céu a apresentar-se limpo, e acentuado arrefecimento noturno. Por fim, durante a campanha da Primavera, as condições apresentaram-se mais instáveis, com o céu a apresentar-se constantemente muito nublado com períodos de aguaceiros.

Na Figura 7 estão apresentados dois cromatogramas típicos obtidos a partir da amostragem por “canisters”, para condições diurnas (16:00 h, Julho) e nocturnas (2:00 h, Julho). O propano foi o composto com as concentrações mais altas durante as medições de campo (máxima de 48 ppbv), com valores perfeitamente anor-

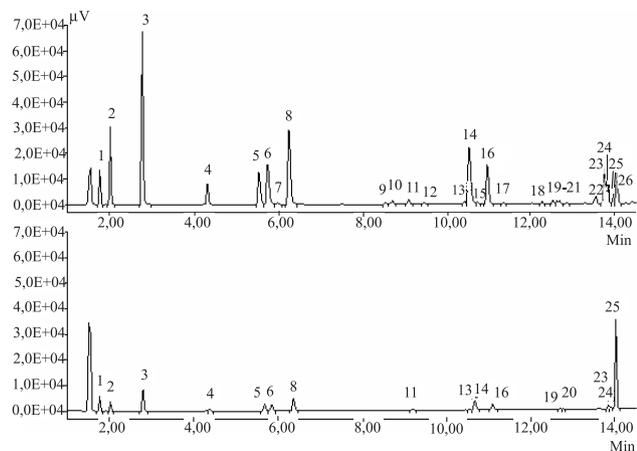


Figura 7. Cromatogramas típicos obtidos para amostras atmosféricas colhidas em: a) condições de brisa terrestre durante a noite; b) condições de brisas marinhas durante a tarde. Identificação dos picos: (1) etano, (2) eteno, (3) propano, (4) propeno, (5) acetileno, (6) i-butano, (7) propadieno, (8) n-butano, (9) trans-2-buteno, (10) 1-buteno, (11) i-buteno, (12) cis-2-buteno, (13) ciclopentano, (14) i-pentano, (15) propino, (16) n-pentano, (17) 1,3-butadieno, (18) trans-2-penteno, (19) 2-metil-2-buteno, (20) 1-penteno, (21) 2-metil-1-buteno, (22) ciclohexano, (23) 2-metilpentano, (24) 3-metilpentano, (25) isopreno, (26) n-hexano

mais quando comparados com as concentrações dos outros compostos. Outros compostos como o tolueno, n-butano, eteno, etano (apenas nas medições de Inverno), α -pineno e β -pineno (estes dois apenas durante o Verão) estavam também presentes em elevadas quantidades na atmosfera da Giesta.

O α -pineno e o β -pineno constituem os monoterpénos mais abundantes, enquanto que o limoneno e o cineol foram também encontrados, mas em níveis inferiores. Durante o dia e na estação de Verão (Figura 8), as concentrações de monoterpénos exibiram os seus valores mínimos, próximos do limite de detecção para o limoneno e cineol. Concentrações próximas de 7 ppbv foram determinadas para o α -pineno e β -pineno durante a noite da primeira campanha. Para o mesmo período o limoneno e cineol foram cerca de 10 vezes inferiores.

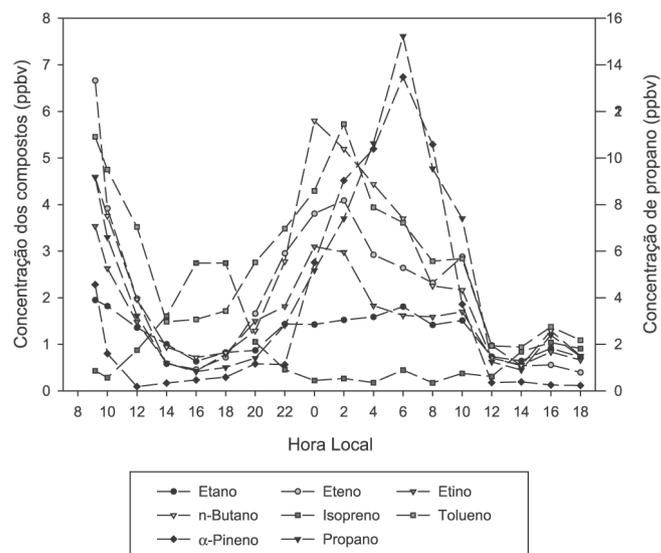


Figura 8. Variação diária dos níveis de concentrações dos hidrocarbonetos mais representativos da atmosfera da Giesta durante o primeiro ciclo de Verão

Os ciclos diários realizados durante o Inverno e a Primavera, apresentaram valores de concentrações de monoterpénos bastante inferiores aos registadas no Verão. Os valores máximos para o α -pineno e β -pineno durante a noite foram apenas de 0,413 e 0,123 ppbv, respectivamente. O limoneno e o cineol durante a campanha de Inverno não foram quantificados devido às suas concentrações estarem abaixo do limite de detecção. Durante a Primavera, os valores já se apresentaram um pouco acima deste limiar. Nestes dois períodos, o perfil de variação de concentrações diário dos monoterpénos exibiu dois valores máximos na mesma ordem de magnitude no Verão, um ao amanhecer, e o outro ao anoitecer. Como era de esperar, as concentrações de isopreno apresentaram um ciclo diário inverso do ciclo dos monoterpénos, com um máximo de cerca de 3 ppbv durante o Verão e 0,230 ppbv durante o Inverno.

Os restantes hidrocarbonetos, que usualmente estão associados a fontes antrópicas, apresentaram comportamentos de variabilidade diária semelhantes para as diferentes épocas do ano, com valores máximos entre o anoitecer e o amanhecer e valores mínimos à tarde, durante a qual a turbulência atmosférica é maior. Durante o ciclo de Primavera não se registou uma grande amplitude na variação das concentrações destes compostos. Comparando os valores de Verão com os de Inverno, verifica-se que em média os níveis de olefinas são maiores no Inverno que durante o Verão. Para os hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, com a excepção do etano e propano, a variabilidade sazonal é muito menor, sendo as concentrações ligeiramente superiores durante o Verão.

O máximo de isopreno, uma espécie terpénica, observado sempre durante a tarde e, de forma mais significativa de Verão, sugere uma contribuição significativa de eucaliptos nas emissões para a atmosfera. Confirmou-se ainda através das baixas concentrações de isopreno medidas durante a noite, a extrema dependência da luz nas emissões deste composto a partir do eucalipto. É também bem saliente a partir dos dados obtidos, uma variação sazonal nas concentrações deste terpeno. Assim, e confirmando resultados obtidos anteriormente⁸, verifica-se que os níveis mais elevados de isopreno na atmosfera estão associados ao período do ano mais quente.

Relativamente aos hidrocarbonetos biogénicos, como os monoterpenos, registou-se um padrão de variação diário semelhante a outros observados em zonas com contribuição de pinheiros^{23,26}, com altas concentrações durante a noite, em resultado por um lado das emissões nocturnas, embora em menor quantidade que durante o dia, e por outro devido ao aumento da estabilidade atmosférica e, conseqüentemente, à diminuição da camada de mistura atmosférica. Tal como o isopreno, observou-se uma diminuição sazonal das suas concentrações do Verão para o Inverno e a Primavera.

A origem dos hidrocarbonetos pode ser avaliada por comparação com a variabilidade das concentrações de alguns hidrocarbonetos de origem conhecida. O etano é um composto relativamente estável com um tempo de residência médio na atmosfera de poucos meses²⁷. As suas concentrações na atmosfera têm vindo a ser associadas a emissões a partir do gás natural, queima de biomassa e às emissões oceánicas. Em geral, o etano é considerado como sendo transportado de longas distâncias e por isso, a variabilidade das suas concentrações é geralmente associada a fontes distantes. O etino é emitido por um grupo de fontes associadas à queima de matéria combustível, no qual tem mais ênfase o tráfico rodoviário que por isso é considerado um traçador das emissões automobilísticas. Apesar de ser um composto menos estável que o etano, o etino tem um tempo de residência médio de algumas semanas²⁷.

No hemisfério norte, o ciclo sazonal do etano apresenta uma grande amplitude de valores. A razão entre os níveis de Inverno e de Verão situa-se no intervalo 2,2-2,6 para 30-40° latitude norte²⁸. Na Giesta, a relação Inverno/Verão produziu um valor de 2,6, em concordância com os níveis de fundo observados para esta latitude.

A importância relativa das fontes de COVs é diferente nas diferentes épocas do ano, bem como da noite para o dia. No Verão e durante o dia, o tolueno apresentou as mais altas concentrações (média de 1,7 ppbv), seguido do propano (1,5 ppbv), etano, n-butano, eteno e etino (todos próximos de 1 ppbv). Enquanto que o etano e o propano existem em atmosferas naturais nestas gamas de concentrações, mas em ordem de grandeza contrárias, os outros compostos referidos anteriormente só são encontrados em níveis semelhantes ao etano, em atmosferas com significativas emissões antrópicas, devido ao etano ser pouco emitido por estas últimas fontes²⁹. Colbeck e Harrison²⁹ encontraram razões de etano/etino normalmente de 4 para áreas rurais, e na ordem de 1 para zonas urbanas. Ainda durante os períodos de Verão e durante o dia, as razões médias relativas ao acetileno do n-butano, i-butano, n-pentano e i-pentano foram respectivamente de 1,0; 0,55; 0,39 e 0,69. Warneck²⁷ encontrou para os mesmos compostos valores de 1,0; 0,38; 0,49 e 0,85, em atmosferas urbanas. Em atmosferas rurais com contribuição urbana, o mesmo autor observou razões de 1,0; 0,46; 0,64 e 0,75, respectivamente. Estas razões são muito semelhantes aos dados encontrados, sugerindo que durante o dia as massas de ar analisadas na Giesta eram fortemente influenciadas por emissões de automóveis, sendo as mais representativas das emissões antrópicas.

O comportamento da maioria dos hidrocarbonetos medidos durante as noites de Verão, foi caracterizado por um aumento sig-

nificativo das concentrações no início da noite, com um máximo geralmente entre as 0:00 e as 2:00 h. Este facto indica que estes compostos têm uma origem local ou regional, presumivelmente como resultado do transporte rodoviário, ou outras fontes de combustão, que são muito significativas no início da noite e que decrescem ao longo da mesma. Ainda durante o Verão, o etano apresentou um aumento de concentrações durante a noite até de madrugada, intimamente relacionado com os níveis de propano. Isto parece indicar que uma fracção do etano e propano medido tem uma origem mais local, acumulando-se nas camadas baixas da troposfera em resultado da fraca turbulência atmosférica. No entanto, a razão hidrocarbonetos/etano aumenta para a maioria dos compostos medidos, sugerindo uma maior contribuição de fontes locais para esses compostos do que para o etano.

As concentrações médias diurnas para as medições de Março e Dezembro, foram substancialmente mais altas para o etano, propano, acetileno e alcenos, por comparação com os valores de Verão. Para o resto dos alcanos e aromáticos não se registou uma significativa variação sazonal. O aumento de concentrações para o etano e propano está de acordo com o que tem vindo a ser observado em diversos trabalhos, nos quais as concentrações de fundo aumentam devido à diminuição dos processos fotoquímicos³⁰. A mesma razão tem sido referenciada para os alcenos, que apresentam um maior tempo de vida nas estações mais frias.

Durante o período invernal nocturno estudado, o propano também apresentou o aumento característico das suas concentrações, obtendo-se o valor máximo ao amanhecer. No entanto, o composto mais representativo durante este período foi o eteno. Foi observado um cheiro intenso a madeira queimada, especialmente entre as 21:00 e as 24:00 h. Este cheiro é resultado das lareiras e fogões nas habitações, onde a queima de madeira é utilizada para cozinhar e principalmente para aquecimento doméstico. As amostras colhidas durante o período em que a pluma dos fumos das chaminés passava pelo local de amostragem apresentaram valores anormalmente elevados de etano, eteno, propeno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, propino, 1,3-butadieno, trans-2-penteno, ciclohexano, etc. Estes compostos têm vindo a ser identificados nas plumas resultantes da queima de madeira^{27,31}. Assim, as emissões resultantes da queima de madeira nas lareiras e fogões representaram a maior contribuição de COVs atmosféricos durante este período inicial da noite.

Em relação ao ciclo realizado na Primavera, os níveis das concentrações da maioria dos compostos mantiveram-se muito baixos, registando-se apenas um ligeiro aumento das concentrações durante a noite, mas pouco significativo relativamente ao que se tinha observado nos outros ciclos. As condições meteorológicas neste período, completamente diferentes das observadas nos restantes períodos de monitorização, terão contribuído para este facto. Assim, a constante instabilidade registada nas 36 h de duração da campanha pode ter resultado em condições de turbulência idênticas ao longo do tempo, não permitindo assim uma significativa acumulação dos compostos e o conseqüente aumento de concentrações durante a noite. Por outro lado, as baixas concentrações observadas, podem ter sido resultantes de uma massa de ar mais limpa vinda de mar, sem ter sofrido "contaminação" continental.

Após coligir os dados das várias campanhas, obtiveram-se coeficientes de correlação significativos entre o i-butano e o n-butano ($r^2=0,9879$) e entre o i-pentano e o n-pentano ($r^2=0,9845$). Dado que os pares de butano e de pentano apresentam tempos de residência na atmosfera semelhantes, as suas concentrações relativas são figurativas da composição das respectivas fontes. As razões encontradas para a Giesta representam, possivelmente, valores típicos para as emissões dos automóveis portugueses. As relações i-butano/n-butano e i-pentano/n-pentano calculadas para a Giesta

foram, respectivamente, 0,53 e 1,69. Valores médios de 0,40-0,45 e 1,4 forma obtidos por Bottenheim *et al.*³².

Parrish *et al.*³³ recomendam a utilização de um gráfico bi-logarítmico para representar as relações entre as concentrações de n-butano/etano *versus* n-propano/etano para distinguir as amostras com forte contaminação antrópica das obtidas em atmosferas mais limpas. As amostras com predomínio de emissões antrópicas apresentam valores superiores para as relações indicadas. Durante o Inverno, as taxas de reacção são inferiores às obtidas no Verão, para quaisquer COVs. Assim, será de esperar que os rácios de Verão sejam inferiores aos de Inverno, para tempos de residência semelhantes. Este facto foi observado por Bottenheim e Shepherd³⁰, em medições efectuadas sazonalmente em 4 localidades do Canadá. Contudo, este argumento só é válido se as taxas de emissão iniciais forem constantes e a exposição atmosférica prolongada remover os compostos mais reactivos. Os rácios n-butano/etano e n-propano/etano foram calculados para a Giesta. Para eliminar a influência da fonte nocturna de propano, consideraram-se apenas as amostras diurnas. Ao contrário do que seria de esperar se as condições fotoquímicas fossem a única causa para a variabilidade sazonal, os rácios obtidos para o Verão são mais elevados que os de Inverno. Assim, julga-se que as amostras de Inverno correspondem a massas de ar com menor contribuição antrópica local ou regional e que as amostras de Verão apresentam uma origem preferencialmente local ou regional. A correlação $\ln(n\text{-propano/etano})$ *versus* $\ln(n\text{-butano/etano})$ produziu um declive de 1,07 ($r^2=0,79$). O valor obtido é inferior ao apresentado por Parrish *et al.*³³ para medições no hemisfério norte que incluíam amostras urbanas (declive=1,47; $r^2=0,89$). Valores de 1,66; 1,60 e 1,29 foram observados por Rudolph e Johnen³⁴, Blake *et al.*³⁵ e Bottenheim e Shepherd³⁰, respectivamente, em atmosferas marinhas e rurais.

CONCLUSÕES

Desenvolveu-se uma técnica de medição de hidrocarbonetos voláteis por colheita em “canisters” capaz de medir as concentrações atmosféricas desde o etano ao o-xileno de um modo reproduzível e com um grau de precisão na ordem dos 20%. As intercomparações realizadas com o Instituto de Química da Atmosfera de Jülich (Alemanha) e com o Laboratório do Ar da Direcção Geral do Ambiente, revelaram que a metodologia é capaz de fornecer resultados comparáveis com outras técnicas de medição, apresentando valores inferiores em cerca de 15 a 20%. Esta diferença, mais ou menos reproduzível com os dois laboratórios em causa, poderá ter tido origem na calibração do sistema. No entanto, esta técnica mostra-se ideal para a caracterização das concentrações atmosféricas em lugares remotos, visto que não precisa de equipamento suplementar senão o transporte dos próprios “canisters”. A técnica de medição de hidrocarbonetos, desde o isopreno aos monoterpénos, por colheita em tubos de adsorção de aço inox, mostrou-se também ser capaz de reproduzir fielmente os valores das concentrações encontrados na atmosfera. No entanto, o sistema automático adaptado posteriormente revelou ser potencialmente muito mais fácil de operar e com uma qualidade de resultados superior. Os cromatogramas obtidos são quase isentos de interferências atribuídas ao Tenax, sendo os picos que se detectam única e exclusivamente resultado da adsorção dos compostos atmosféricos no polímero adsorvente.

A área rural da Giesta parece ser fortemente influenciada por emissões antrópicas de COV's, enquanto que a contribuição biogénica se afigura menor. Principalmente durante o Inverno, a queima de madeira efectuada nas lareiras e fogões domésticos desempenha também um papel importante no total de COV's presen-

te na atmosfera. Concentrações invulgares de propano foram registadas geralmente durante a noite, sugerindo a existência de uma fonte local de propano.

O trabalho possibilitou o desenvolvimento de técnicas de medição de hidrocarbonetos na atmosfera e a sua válida aplicação em campanhas de medição em zonas rurais e florestais. Os dados obtidos contribuirão para alargar o conhecimento do comportamento destes compostos, que desempenham um papel chave na produção do ozono troposférico, altamente prejudicial aos seres vivos.

AGRADECIMENTOS

Agradece-se o suporte financeiro dado a este trabalho no âmbito do programa de investigação JNICT-DGA (Contrato N° 23/96) e ao 4° Quadro Comunitário de Apoio, Programa Ambiente e Clima, Área 1.2.1.2 (Contrato ENV-CT95-0176).

REFERÊNCIAS

- Hester, R. E.; Harrison, R.; *Volatile organic compounds in the atmosphere*, The Royal Society of Chemistry: London, 1995.
- Field, R. A.; Goldstone, M. E.; Lester, J. N.; Perry, R.; *Atmos. Environ.* **1992**, *26A*, 2983.
- Grosjean, E.; Rasmussen, R. A.; Grosjean, D.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 3371.
- Guicherit, R.; *Sci. Total Environ.* **1997**, *205*, 201.
- Metz, N.; *Sci. Total Environ.* **1993**, *134*, 225.
- Rudolph, J.; Johnen, F. J.; Khedim, A.; Pilwat, G.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1989**, *38*, 143.
- Guenther, A.; Hewitt, C. N.; Erickson, D.; Fall, R.; Geron, C.; Graedel, T.; Harley, P.; Klinger, L.; Lerdau, M.; Mckey, W. A.; Pierce, T.; Scholes, B.; Steinbrecker, R.; Tallamraju, R.; Taylor, J.; Zimmerman, P.; *J. Geophys. Res.* **1995**, *100*, 8873.
- Nunes, T.; *Tese de Doutoramento*, Universidade de Aveiro, Portugal, 1996.
- Guenther, A.; Zimmerman, P.; Klinger, L.; Greenberg, J.; Ennis, C.; Davis, K.; Pollock, W.; Westberg, H.; Allwine, G.; Geron, C.; *J. Geophys. Res.* **1996**, *101*, 1345.
- Singh, H. B.; Zimmerman, P. B. Em *Gaseous Pollutants, Characterization and Cycling*; Nriagu, J. O., ed.; John Wiley and Sons, 1992.
- Klouta, G. A.; Connolly, M. V.; *Atmos. Environ.* **1995**, *29A*, 3309.
- Lamb, B.; Gay, D.; Westberg, H.; Pierce, T.; *Atmos. Environ.* **1993**, *27A*, 1673.
- Klouta, G. A.; Lewis, C. W.; Rasmussen, R. A.; Rhoderick, G. C.; Sams, R. L.; Stevens, R. K.; Currie, L. A.; Donahue, D. J.; Jull, A. J. T.; Seila, R.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1098.
- Kotzias, D.; Konidari, C.; Sparta, C. Em *Biogenic volatile carbon compounds in the atmosphere*; Helas, G.; Slanina, J.; Steinbrecker, R., eds.; SPB Academic Publishing: Amsterdam, The Netherlands, 1997, p. 67-78.
- Watson, J. G.; *J. Air Pollut. Control Assoc.* **1984**, *34*, 619.
- Pio, C. A.; Castro, L. M.; Cerqueira, M. A.; Santos, I. M.; Belchior, F.; Salgueiro, M. L.; *Atmos. Environ.* **1991**, *25A*, 669.
- Lewis, C. W.; Zweidinger, R. B.; *Atmos. Environ.* **1992**, *26A*, 2179.
- Pio, C. A.; Castro, L. M.; Castro, L. M.; Ramos, M. O. Em *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants (Report EUR 15609/1 EN)*; Angeletti, G.; Restelli, G., eds.; European Commission: Brussels, 1994, vol. 1.
- Rodherick, G. C.; Miller, W. R.; *J. Chromatogr.* **1993**, *653*, 71.
- Jayanty, R. K.; Albritton, J. R.; Straley, Y. H.; Lehmden, D. J.; *J. Air Manag. Assoc.* **1992**, *42*, 1198.
- Bonsang, B.; Lambert, G.; *J. Atmos. Chem.* **1985**, *2*, 257.
- Bonsang, B.; Kanakidou, M.; Lambert, G.; *J. Atmos. Chem.* **1988**, *6*, 3.
- Valente, A. J. R.; *Tese de Doutoramento*, Universidade de Aveiro, Portugal, 1995.
- Steinbrecher, R.; Eichstaedter, G.; Schuermann, W.; Torres, L.; Clement, B.; Simon, V.; Kotzias, D.; Daiber, R.; Van Eijk, J.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1994**, *54*, 283.
- Lewis, A. C.; Seakins, P. W.; Denha, A. M.; Bartle, K. D.; Pilling, M. J.; *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 1871.
- Roberts, J. M.; Hahn, C. J.; Fehsenfeld, F. C.; Warnock, J. M.; Albritton, D. L.; Sievers, R. E.; *Environ. Sci. Technol.* **1985**, *19*, 364.
- Warneck, P.; *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic Press: New York, 1988.

28. Rudolph J.; *J. Geophys. Res.* **1995**, *100D6*, 11369.
29. Colbeck, I.; Harrison, R.; *Atmos. Environ.* **1985**, *19*, 1899.
30. Bottenheim, J. W.; Shepherd, M. F.; *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 647.
31. Greenberg, J. P.; Zimmerman, P. R.; Heidt, L.; Pollock, W.; *J. Geophys. Res.* **1984**, *89*, 1350.
32. Bottenheim, J. W.; Brickel, P. C.; Dann, T. F.; Wang, D. K.; Hopper, F.; Gallant, A. J.; Anlauf, K. G.; Wiebe, H. A.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 2079.
33. Parrish, D. D.; Hahn, C. J.; Williams, E. J.; Norton, R. B.; Fehsenfeld, F. C.; Singh, H. B.; Shetter, J. D.; Gandrud, B. W.; Ridley, B. A.; *J. Geophys. Res.* **1992**, *97D*, 15883.
34. Rudolph, J.; Johnen, F. J.; *J. Geophys. Res.* **1990**, *95D*, 20583.
35. Blake, D. R.; Blake, N. J.; Smith Jr., T. W.; Wingenter, O. W.; Rowland, F. S.; *J. Geophys. Res.* **1996**, *101D2*, 4501.