



**SECRETARIA DO  
MEIO AMBIENTE**



**COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL  
CETESB**

**DIRETORIA DE RECURSOS HÍDRICOS E  
ENGENHARIA AMBIENTAL**

**DEPARTAMENTO DE QUALIDADE AMBIENTAL**

**DIVISÃO DE AMOSTRAGEM DO AR**

**SETOR DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DO AR**

**MONITOR PASSIVO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE  
CONSTRUÇÃO E TESTES DE VALIDAÇÃO  
AGOSTO/98**

## SUMÁRIO

O relatório descreve a construção e testes de validação do monitor passivo para SO<sub>2</sub> desenvolvido pelo Setor de Amostragem e Análise do Ar. Constatou-se uma diferença média relativa de 20% entre as medições efetuadas por este tipo de monitor e os monitores automáticos de rede telemétrica. Este monitor passivo de dióxido de enxofre apresenta baixo custo de construção e pode ser uma ferramenta importante no levantamento de tendências históricas e no monitoramento de locais sem energia elétrica.

## 1. INTRODUÇÃO

A monitorização de dióxido de enxofre na atmosfera, em Cubatão, na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e em cidades do interior do estado, através de estações manuais, data do final da década de 70. A partir de 1981, a avaliação da qualidade do ar na RMSP e em Cubatão passou a ser feita também através de estações automáticas.

Uma análise dos dados acumulados ao longo dos últimos 17 anos<sup>(1,2)</sup> na RMSP e em Cubatão mostra que as concentrações de dióxido de enxofre vem decrescendo, apresentando valores muito abaixo dos padrões diário ( $365 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e anual ( $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), e, em alguns locais, mesmo abaixo do padrão secundário anual ( $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). No interior do Estado o padrão diário de dióxido de enxofre ( $365 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), também não é ultrapassado.

Embora os níveis de dióxido de enxofre na atmosfera da RMSP e de Cubatão não sejam preocupantes, a continuidade de um programa de redução das emissões deste poluente é sempre desejável, pois indiretamente provoca também a redução das concentrações de sulfatos secundários que contribuem para a formação de material particulado na atmosfera, este sim um problema sério na RMSP e em Cubatão. O sulfato secundário é responsável por 8 % das Partículas Totais em Suspensão e 24 % das Partículas Inaláveis Finas ( $< 2,5\mu\text{m}$ ) na RMSP<sup>(3)</sup>. Além da formação de sulfatos secundários as emissões de dióxido de enxofre também são responsáveis pela formação de chuva ácida.

Com o objetivo de ampliar a rede de monitorização de dióxido de enxofre no interior do estado, assim como possibilitar a avaliação de concentração deste poluente em locais afastados, como por exemplo em pontos na Serra do Mar, onde não há energia elétrica disponível, foi desenvolvido um amostrador passivo específico para este poluente.

Além destes objetivos, outros fatores que levaram ao desenvolvimento do amostrador passivo de  $\text{SO}_2$  foram: o baixo custo de confecção e as facilidades de análise do ânion sulfato na CETESB.

O presente relatório apresenta uma descrição deste amostrador assim como uma comparação entre as medições de dióxido de enxofre efetuadas pelo método passivo e pelos monitores automáticos da rede telemétrica da CETESB.

## 2. METODOLOGIA

Os amostradores para substâncias gasosas presentes na atmosfera podem ser classificados em duas categorias: ativos e passivos. A principal diferença entre o amostrador passivo e o ativo é a forma utilizada para transferir o poluente da atmosfera para o meio de coleta. Os amostradores passivos são definidos como aqueles em que não se utiliza energia elétrica, ou qualquer mecanismo de propulsão para coleta. Já os amostradores ativos utilizam bomba e controladores de fluxos necessitando assim de energia elétrica para o funcionamento.

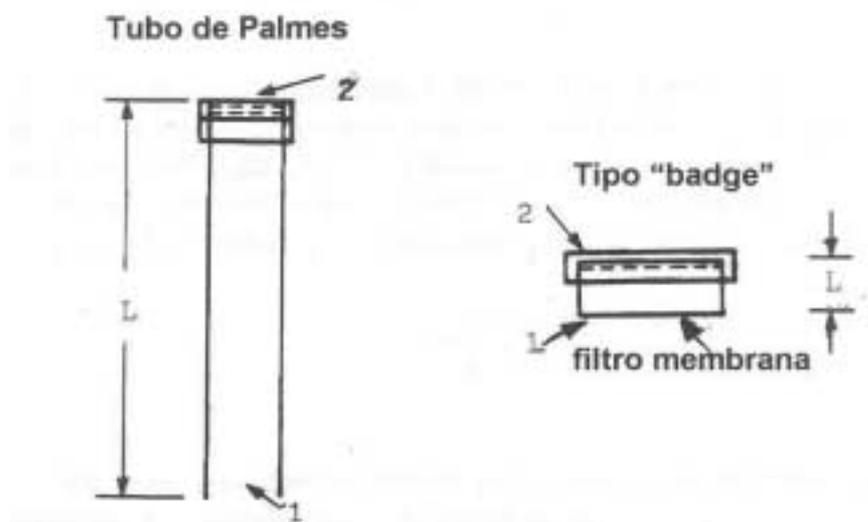
A utilização de amostradores passivos pela CETESB vem de longa data sendo que já na década de 70 utilizava-se o método da vela de peróxido de chumbo para avaliar a presença de componentes de enxofre na atmosfera. Este método tem a vantagem de não necessitar de energia elétrica, ser barato e de fácil instalação e não precisar de qualquer meio propulsor para a coleta de amostras. Embora os resultados fossem expressos em termos de taxa de sulfatação ( $\mu\text{gSO}_3/100\text{cm}^2/30\text{dias}$ ) e não diretamente em concentrações, este método consistia em uma ferramenta valiosa para mapear regiões quanto a presença de compostos de enxofre na atmosfera. Entretanto, devido a sua geometria de construção este tipo de amostrador é sujeito a ação dos ventos, fazendo com que haja variação na taxa de coleta. Posteriormente este método foi substituído pelo uso de placas que continham um filtro impregnado com carbonato (método das placas alcalinas). Este método fornecia também taxas de sulfatação mas não possuía nenhum mecanismo na sua construção que assegurasse ser a difusão o processo dominante de transporte do poluente no amostrador, o que fazia com que sua taxa de coleta fosse também variável. Este problema foi solucionado no novo tipo de amostrador desenvolvido e apresentado neste relatório, que além de possuir as vantagens existentes nos amostradores anteriormente utilizados possui uma taxa de coleta constante possibilitando a medida efetiva das concentrações ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de  $\text{SO}_2$  na atmosfera. A determinação das concentrações dos poluentes amostrados é um considerável avanço na utilização de amostradores passivos e abre um novo horizonte na utilização deste tipo de amostrador.

### 2.1. Princípios Teóricos

O princípio de coleta para amostradores passivos é baseado na capacidade de difusão das espécies gasosas presentes na atmosfera e na reação com meios absorventes adequados.

A difusão molecular foi usada quantitativamente na medição de gases na atmosfera pela primeira vez por Palmes<sup>(4)</sup>. O princípio teórico para a transferência do gás através de um tubo é baseado na primeira Lei de Fick<sup>(5)</sup>, que estabelece que o movimento de difusão das moléculas é determinado pelas diferenças de concentração ao longo do volume do sistema.

**FIGURA 1 - Tipos de Amostradores Passivos**



- L - comprimento do tubo**  
**1 - entrada do ar no amostrador**  
**2 - filtro absorvente**

A Lei de Fick estabelece uma proporcionalidade entre a densidade de fluxo de massa,  $J$ , e o gradiente de concentração,  $C$ . Para a densidade de fluxo ao longo de um tubo de comprimento  $L$ , vale a expressão:

$$J = -D \frac{dC}{dz} \quad (1)$$

sendo a taxa média de variação da concentração de gás para todo o tubo calculada a partir da seguinte expressão:

$$\frac{dC}{dz} \cong \frac{\Delta C}{\Delta z} \cong \frac{(C_2 - C_1)}{L} \quad (2)$$

onde:

- $J$  = Densidade de fluxo do gás de 1 até 2 na direção  $z$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ );(figura1)  
 $C$  = Concentração do gás nos pontos 1 e 2 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ );  
 $z$  = Coordenada axial (m);  
 $D$  = Coeficiente de difusibilidade molecular do gás coletado, no caso  $\text{SO}_2$ , no ar,  $\text{m}^2/\text{s}$ .  
 $L$  = comprimento do tubo (m)

Para o transporte de massa por difusão em um tubo cilíndrico com área da seção transversal de escoamento igual a  $A$  ( $m^2$ ) e comprimento  $L$  (m), a taxa de transferência de massa,  $F$  ( $\mu g/s$ ), é expressa por:

$$F = J \cdot A \cong -D \frac{A(C_2 - C_1)}{L} \quad (3)$$

Supondo que a taxa de absorção do gás coletado pelo meio absorvente, disposto no ponto 2 do tubo, seja muito mais alta que  $F$ , pode-se considerar que a concentração do gás próximo à superfície do filtro absorvente ( $C_2$ ), seja aproximadamente zero. Assim, a partir da massa,  $\Delta m$ , coletada em um tempo  $\Delta t$ , obtém-se a taxa média de coleta,  $F$ , segundo a expressão:

$$F = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cong D \frac{A}{L} C_1 \quad (4)$$

Uma vez que a concentração do gás é expressa em massa por unidade de volume de ar e sendo que o incremento de massa,  $\Delta m$ , equivale à massa do gás coletado no intervalo de tempo  $\Delta t$ , a taxa de coleta é expressa na forma:

$$\text{TAXA DE COLETA} = \frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{DA}{L} \quad (5)$$

Para o intervalo de tempo ( $\Delta t$ ) de 24 horas a TAXA DE COLETA (equação 5), pode ser expressa em  $m^3/\text{dia}$ .

Em amostradores passivos, quando o comprimento do tubo é pequeno, (tipo "badge"), para que a taxa de coleta seja constante é necessário o uso de telas ou filtros de membrana inertes, com porosidade definida, na entrada do dispositivo, evitando assim as turbulências causadas pelos ventos que poderiam causar variações no tamanho do caminho de difusão.

## 2.2 Interferências

Embora temperatura e umidade afetem a difusão das moléculas do gás, observa-se que para amostragens de campo a variação da taxa média de coleta é pequena<sup>(6, 7)</sup> frente as concentrações ambientais usuais.

Em estudos efetuados por Koutrakis<sup>(6)</sup> em câmaras de difusão, com umidade controlada, não foram constatadas variações significativas na taxa de coleta de SO<sub>2</sub> em relação a variações de umidade.

Palmes<sup>(7)</sup> observou que para intervalos de temperaturas de 5°C a 25°C, trabalhando em condições controladas, ocorreram pequenas variações na taxa de coleta, cerca de 0,8%, sendo que na prática essas diferenças podem ser negligenciadas.

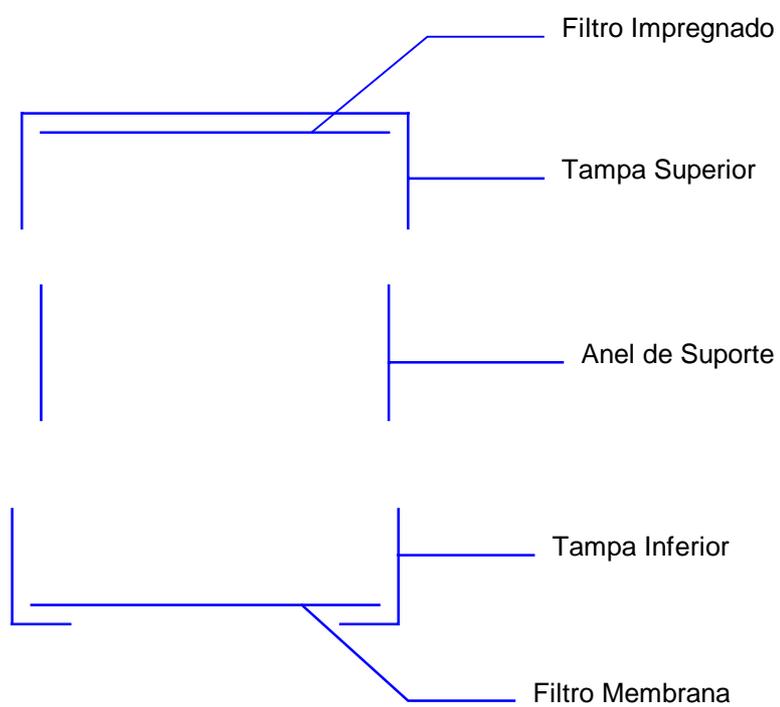
O vento pode afetar diretamente a taxa de coleta do amostrador. A turbulência causada por altas velocidades de vento implica em uma diminuição do caminho de difusão causando uma avaliação superestimada das concentrações ambientais. Em amostragens de campo o efeito de turbulência pode ser minimizado, utilizando uma alta relação comprimento/área no caso de amostradores do tipo tubo, em amostradores tipo “badge” utiliza-se na extremidade aberta do amostrador, membranas hidrofóbicas inertes com microporos.

Em alguns casos, quando o processo de absorção do gás no filtro reativo é relativamente lento, a taxa de coleta do amostrador passivo é determinada não só pela difusão do gás amostrado através do amostrador mas também pela absorção do gás no meio de coleta. Isto resulta numa diminuição da taxa de coleta quando comparada com a calculada pela lei de Fick e pode causar também um aumento da influência da temperatura e umidade, uma vez que o processo de absorção é muito mais sensível a estes fatores que o processo de difusão<sup>(7)</sup>.

## 2.3. Descrição do Amostrador

O amostrador passivo para coleta de SO<sub>2</sub> foi desenvolvido no Setor de Amostragem e Análise do Ar - EQQA da CETESB, utilizando-se materiais de baixo custo, como tubos e tampas de PVC. O amostrador consiste em um cilindro de 20 mm de comprimento e diâmetro interno de 26 mm, conforme figura 2.

FIGURA 2 - Amostrador Passivo EQQA



Na extremidade “aberta” do tubo encontra-se um filtro de membrana FH Millipore (tipo Fluoropore) em PTFE, de 0,5 $\mu$ m de poro. O filtro de membrana tem a finalidade de minimizar efeitos do vento (turbulência), na difusão das moléculas do gás.

Na extremidade fechada do amostrador encontra-se um filtro circular de fibra de vidro Gelman Sciences (tipo A/E) com 26 mm de diâmetro, impregnado com solução de carbonato de potássio a 3% e glicerina a 7%.

## **2.4 Preparação dos amostradores**

Antes de impregnados, aproximadamente 100 filtros foram imersos, em um béquer de 1 litro com água deionizada e levados a um banho termostático, à 60°C, por 30 minutos. Em seguida a água foi trocada e o béquer foi levado ao ultra-som por 30 minutos. Trocou-se a água novamente e os filtros foram levados ao banho termostático por mais 30 minutos. Após este procedimento os filtros foram secados individualmente à vácuo em um funil com placa de vidro sinterizado. Em seguida os filtros foram colocados em um dessecador à 60°C em banho termostático e submetidos à vácuo.

Cada filtro foi então impregnado utilizando-se 400  $\mu$ l de uma solução de carbonato de potássio a 3% e glicerina a 7% e secado em um dessecador submetido à vácuo à 60°C em banho termostático.

## **2.5 Amostragem**

Os amostradores foram instalados em postes a 3,5 metros do solo, e ficando a 20 cm de distância do ponto de fixação do suporte (figura 3). Cada amostrador foi protegido por um abrigo de PVC

O período de estudo foi de setembro de 1996 a fevereiro de 1997 e o período de exposição variou entre 15 e 30 dias.

**FIGURA 3 - Instalação do Amostrador Passivo EQQA**



## **2.6 Análise**

Os filtros dos amostradores passivos e os filtros “brancos” foram extraídos com 10 mL de solução a 0,3% de peróxido de hidrogênio. Antes do extrato ser injetado no cromatógrafo iônico, adicionou-se a este 1,5 mL de uma solução a 0,002% de catalase. A adição de catalase é necessária para destruição da água oxigenada em excesso que pode danificar a coluna cromatográfica.

Os extratos foram analisados por cromatografia iônica, utilizando-se um cromatógrafo Shimadzu, modelo 10A, equipado com detector de condutividade, utilizando-se como eluente solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2,2 mM), e  $\text{NaHCO}_3$  (2,8 mM), à vazão de 2,0 ml/min. A coluna utilizada para separação foi da marca Dionex (HPIC-AS3), e supressora modelo AMMS-II. O regenerante utilizado foi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50 mM), e o volume do “loop” de injeção foi de 50  $\mu\text{L}$ .

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Para a avaliação dos monitores passivos foram estabelecidos os seguintes objetivos parciais:

- Avaliar o período ideal de amostragem (15 ou 30 dias). (item 3.1)
- Avaliar a necessidade ou não de se utilizar dois amostradores em paralelo no mesmo ponto de coleta (reprodutibilidade). (item 3.2)
- Comparar a eficiência do método de extração dos filtros amostrados utilizando ou não peróxido de hidrogênio. (item 3.3)

- Determinar a taxa de coleta experimental ( $\text{m}^3/\text{dia}$ ) dos amostradores passivos. (item 3.4)
- Comparar as medidas efetuadas pelos monitores automáticos e passivos, determinando-se também os desvios entre os dois tipos de medição. (item 3.5)

Os resultados obtidos são apresentados no Anexo, que contém, para cada local e período de coleta, as massas de  $\text{SO}_2$  determinadas por cromatografia, as concentrações médias obtidas nos monitores automáticos da rede telemétrica, o número de dias de amostragem e a taxa de coleta experimental. Esta taxa experimental foi calculada dividindo-se a massa de  $\text{SO}_2$  obtida no amostrador passivo, pela concentração de  $\text{SO}_2$  determinada pela rede automática e pelo tempo amostrado.

### 3.1 Avaliação do Período de Amostragem

No início do estudo foram expostos quatro amostradores passivos simultaneamente, sendo que dois deles permaneceram expostos por aproximadamente 30 dias enquanto outros dois foram trocados a cada 15 dias, completando assim o período total de exposição. A tabela 1 apresenta as massas de SO<sub>2</sub> obtidas nos filtros nas amostras paralelas.

**TABELA 1 - Comparação entre períodos de Amostragem (15 dias e 30 dias)**

Período de Amostragem	Dias Expostos	Massa Média SO <sub>2</sub> (µg) (2 amostradores)	Diferença de Massas (µg) no Período	Diferença em massa %
28/04-18/05/95 (a)	20	13,835		
18/05-02/06/95 (b)	15	7,427		
Período (a)+(b) (c)	35	21,263		
28/04-02/06/95 (d)	35	20,461	(c-d) 0,802	4,0
21/07-04/08/95 (e)	14	18,806		
04/08-21/08/95 (f)	17	16,904		
Período (e)+(f) (g)	31	35,710		
21/07-21/08/95 (h)	31	34,529	(g-h) 1,181	3,5
02/06-19-06/95 (i)	17	19,018		
19-06-04/07/95 (j)	15	9,688		
Período (i)+(j) (k)	32	28,706		
02/06-04/07/95 (l)	32	27,003	(k-l) 1,703	6,0
19/06-04/07/95 (m)	15	9,983		
04/07-21-07/95 (n)	16	13,356		
Período (m)+(n) (o)	31	23,339		
19/06-21/07/95 (p)	31	20,807	(o-p) 2,532	11,0

Embora não exista número de dados suficientes para uma análise estatística, refinada observa-se que as diferenças de massas encontradas entre a soma do dois passivos expostos por 15 dias e o exposto por 30 dias, conforme a tabela 1, correspondem a uma variação de concentração da faixa de 0,7 a 2,5 µg/m<sup>3</sup> no período total amostrado. Essa pequena variação de concentração é desprezível em termos de valores absolutos de concentrações de dióxido de enxofre na atmosfera. Novos testes estão sendo efetuados para uma melhor avaliação do período ideal de amostragem.

### 3.2 Comparação entre amostragens paralelas (reprodutibilidade)

No início, todas as amostragens foram realizadas em paralelo (expondo-se dois amostradores simultaneamente), totalizando 53 pares de amostras. Com o intuito de esclarecer se eram realmente necessárias amostragens em paralelo ou se um só amostrador era suficiente, foi efetuado um teste de igualdade de médias (teste-t pareado), para verificar a existência de diferenças significativas entre os resultados obtidos pelos dois amostradores. Na tabela 2, são apresentados os resultados deste teste comparando-se as massas de SO<sub>2</sub> coletadas.

**TABELA 2 - Resultados do Teste-t pareado para amostragens simultâneas**

Dados analisados: Diferenças entre as massas de SO <sub>2</sub> (µg) entre amostradores paralelos.	
Número de observações:.....	53
Média das diferenças:.....	0,191
Variância:.....	1,393
Desvio Padrão:.....	1,180
Mediana:.....	0,210
Intervalo de confiança para diferença média (95%):.	[0,134;0,516]
Hipótese nula (H <sub>0</sub> ):.....	dif. média zero
Nível de significância (α: ).....	0,05
Estatística do teste:.....	1,179
Nível descritivo do teste.....	0,244

Ao nível fixado de 5%, aceita-se a hipótese nula, ou seja, não existe diferença significativa entre duas amostragens em paralelo. Em vista dos resultados obtidos decidiu-se a partir de então, pela instalação de apenas um amostrador nos locais a serem monitorados.

### 3.3 Avaliação do método de extração

No início do estudo foram efetuados testes de extrações dos filtros amostrados, para se avaliar a necessidade de se utilizar ou não peróxido de hidrogênio para aumentar a eficiência de extração. Com base nestas análises feitas simultaneamente com e sem adição de peróxido de hidrogênio, foi realizado um teste de igualdade de médias (teste-t pareado), para verificar a existência de diferenças significativas entre os resultados obtidos pelos dois métodos. Na tabela 3 são apresentados os resultados deste teste.

**TABELA 3 - Resultados do Teste-t pareado para avaliação da eficiência de extração**

Dados analisados: Diferenças entre as massas de SO <sub>2</sub> (µg) com e sem adição de peróxido de hidrogênio.	
Número de observações:.....	12
Média das diferenças:.....	0,00486
Variância:.....	0,0000463
Desvio Padrão:.....	0,00680
Mediana:.....	0,00415
Intervalo de confiança para diferença média (95%):.	[0,000535;0,00918]
Hipótese nula (H <sub>0</sub> ):.....	dif. média zero
Nível de significância (α):.....	0,05
Estatística do teste:.....	2,474
Nível descritivo do teste:.....	0,0309

Ao nível fixado de 5%, rejeitou-se a hipótese nula, ou seja, existe diferença significativa entre as extrações com e sem peróxido de hidrogênio.

Constatou-se uma diferença média significativa, no sentido que as massas de SO<sub>2</sub> medidas com a extração peróxido de hidrogênio eram significativamente maiores (em média 16 %) do que as obtidas sem peróxido de hidrogênio, de acordo com o indicado na literatura<sup>(8)</sup>.

A partir do resultado acima, optou-se pelo método de extração com peróxido de hidrogênio.

### 3.4 Determinação das Taxas de Coleta

A taxa de coleta do amostrador passivo, descrita na equação (5) do item 2.1 deve ser determinada experimentalmente uma vez que a existência da membrana porosa na entrada do dispositivo dificulta o cálculo teórico da mesma.

Esta taxa pode ser calculada conforme descrito na equação (6), onde são utilizados os dados de massa de dióxido de enxofre obtida no amostrador passivo e as concentrações atmosféricas obtidas por um monitor automático.

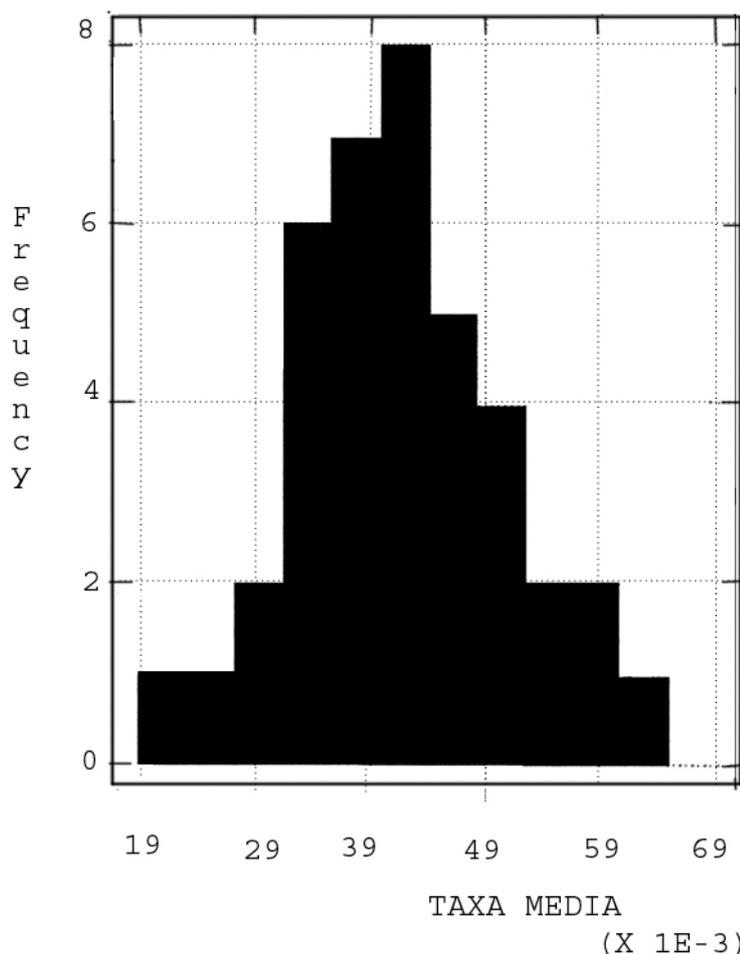
$$\text{taxa de coleta experimental (m}^3 \text{ / dia)} = \frac{\mu\text{g(SO}_2\text{)}_{\text{passivo}}}{(\mu\text{g / m}^3\text{(SO}_2\text{)}_{\text{automático}}) \times (\text{n}^\circ \text{ de dias)}} \quad (6)$$

Para a determinação da taxa de coleta foram instalados amostradores passivos nas seguintes estações da rede telemétrica da CETESB na RMSP: Osasco, Ibirapuera, Congonhas, Parque Dom Pedro e Cerqueira César. Foi também instalado um amostrador em Pinheiros (CETESB).

Estes locais possuíam monitores automáticos de dióxido de enxofre da marca “Thermo Environmental Instruments”, modelo 43 B, com detector de fluorescência de pulso, acoplado a um calibrador multigás com tubo de permeação de dióxido de enxofre certificado.

Uma análise descritiva inicial das taxas de coleta experimentais (equação 6), determinadas nas seis estações amostradoras apontou para a presença de dados discrepantes, que foram excluídos das análises posteriores. Foi levantada então a distribuição de freqüência das taxas, que ajudou a definir o uso da média aritmética, devido à simetria da distribuição em torno deste valor (a distribuição normal foi a que melhor se ajustou aos dados) como um parâmetro a ser usado no cálculo das taxas. A figura 4 apresenta esta distribuição de freqüência.

**FIGURA 4 - Distribuição de freqüência das taxas médias diárias**



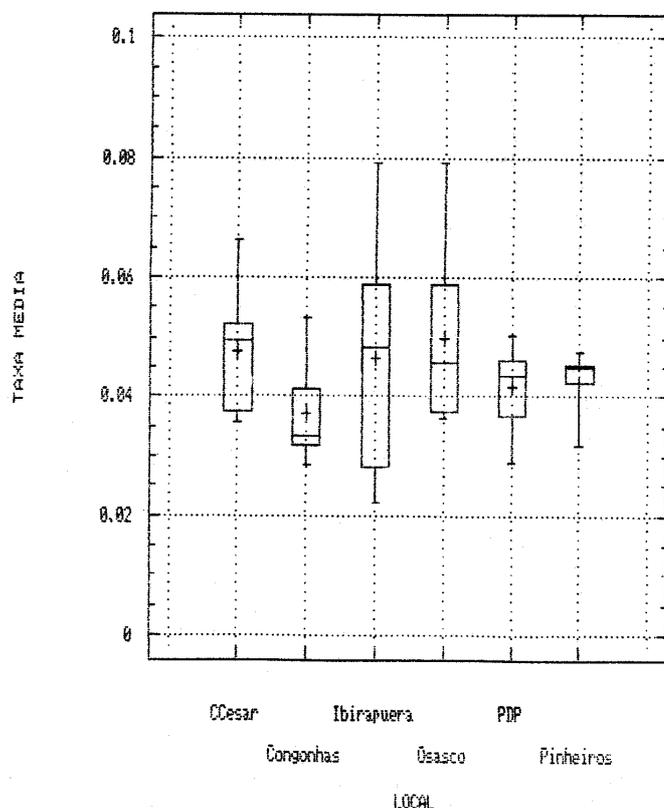
Analisando separadamente cada local onde foram instalados os amostradores não foram encontradas diferenças significantes entre as taxas específicas de cada um deles. A figura 5 ajuda a ilustrar este resultado. Cada diagrama resume a distribuição das taxas em local de amostragem, sendo

que os limites inferior e superior do retângulo representam respectivamente os percentis 25% e 75%, e o traço do meio a mediana (percentil 50%).

Pode-se observar que apesar das médias aritméticas de cada local (representadas pelo sinal de “+” no interior do retângulo) diferirem de uma estação para outra, os valores das taxas variam em intervalos parecidos.

Optou-se por determinar uma taxa média geral, mais apropriada à aplicação destes resultados em locais distintos daqueles onde foram coletadas as amostras.

**FIGURA 5 - Box-Plot das taxas médias diárias por estação**



A tabela 4 apresenta a taxa de coleta obtida experimentalmente bem como seu respectivo intervalo de confiança.

**TABELA 4 - Taxas experimentais de coleta médias**

Taxa média (m <sup>3</sup> /dia)	Intervalo de Confiança (95%)
0,042	[0,039;0,045]

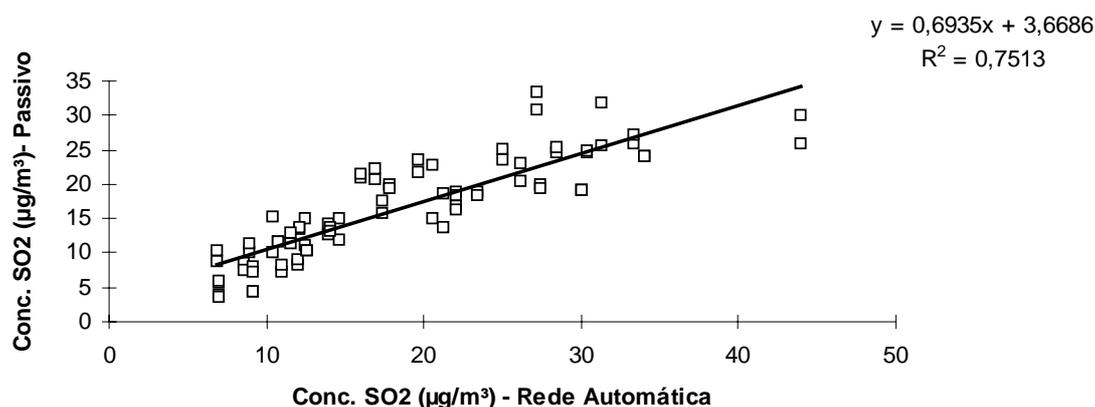
Uma vez determinada a taxa de coleta esta foi aplicada às massas obtidas na análise dos amostradores passivos resultando em um valor “estimado” para as concentrações de SO<sub>2</sub> medidas por estes amostradores.

Algumas análises estatísticas foram efetuadas a partir daí, comparando estes valores obtidos às respectivas concentrações de dióxido de enxofre medidas pela rede automática (telemétrica), visando verificar a validade do uso desta taxa de coleta experimental determinada.

### 3.5 Comparação entre as medidas efetuadas pelos monitores automáticos e amostradores passivos

A figura 6 ilustra o resultado da regressão linear entre as concentrações de SO<sub>2</sub> medidas pelos amostradores passivos (calculadas utilizando-se a taxa de coleta da tabela 4), e as médias das concentrações obtidas pelos monitores automáticos nos mesmos períodos.

**FIGURA 6 - Concentrações de SO<sub>2</sub> medidas pelos amostradores passivos e pela rede automática (Telemétrica)**



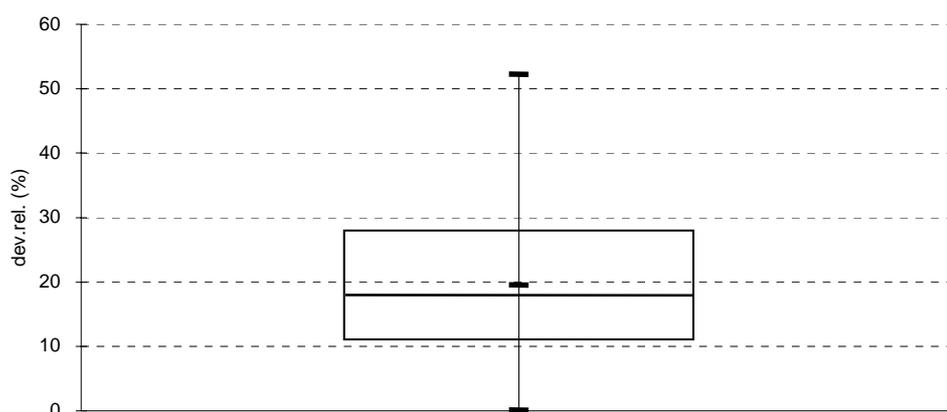
O coeficiente de correlação linear encontrado ( $r$ ) de 0,87 demonstra que os valores obtidos pelos amostradores passivos estão fortemente correlacionados com os respectivos valores obtidos pelos monitores automáticos na faixa de aproximadamente 5 a 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Foram calculadas as diferenças entre as concentrações medidas pelos amostradores passivos e rede automática. Analisando estas diferenças, tomando-se como base as medições da rede automática, observou-se que:

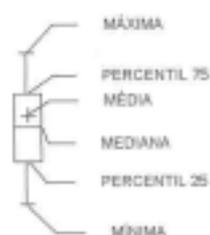
- A diferença média relativa (em módulo), foi 20 +- 3% e a máxima 52%.
- A diferença média absoluta (em módulo), foi de 3,7 +- 0,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

A figura 7 resume a distribuição do desvios relativos em módulo, sendo que os limites inferior e superior do retângulo representam respectivamente os percentis 25% e 75%, e o traço do meio a mediana.

**FIGURA 7 - Box-Plot dos desvios relativos (módulo)**



LEGENDA



## 4. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Através dos resultados apresentados e dos estudos realizados pode-se concluir que :

- Não foram observadas diferenças significativas em termos de concentração quando se comparam os resultados de duas amostras subseqüentes de 15 dias expostas paralelamente a uma de 30 dias.
- Não foram observadas diferenças significativas entre as concentrações de SO<sub>2</sub> monitoradas quando se instalam dois amostradores em paralelo.
- Foi encontrada uma diferença significativa entre as extrações feitas com e sem peróxido de hidrogênio. Optou-se então, pelas extrações com peróxido de hidrogênio por serem estas mais eficientes.
- A determinação experimental das taxas de coleta foi feita amostrando-se simultaneamente com amostradores passivos e monitores da rede automática em 6 locais na RMSP, obtendo-se a taxa média de coleta de 0,042 +/- 0,003 m<sup>3</sup>/dia.
- O coeficiente de correlação linear (r) de 0,87, demonstra que os valores obtidos pelos amostradores passivos estão fortemente correlacionados aos respectivos valores obtidos pelos monitores automáticos na faixa de 5 a 40 µg/m<sup>3</sup>
- A diferença média relativa (em módulo) entre as medições efetuadas pelos amostradores automáticos e passivos foi de 20 +- 3% e a máxima de 52%, sendo a diferença média absoluta de 3,7 +- 0,7 µg/m<sup>3</sup>.

Se este tipo de amostrador for utilizado em locais com médias mensais superiores a 40 µg/m<sup>3</sup>, testes para a validação do amostrador para estas faixas de concentração precisam ser efetuados.

É importante acrescentar que o novo amostrador passivo de SO<sub>2</sub>, aqui apresentado é uma técnica de baixo custo e que pode ser de extrema utilidade no levantamento de tendências históricas e no monitoramento de locais sem energia elétrica.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- (1) CETESB - Comportamento Sazonal da Poluição do Ar em São Paulo - Análise de 14 Anos de Dados da RMSP e Cubatão.
- (2) CETESB - Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo.
- (3) CETESB - Estudo de caracterização dos aerossóis da Grande São Paulo - Modelo Receptor - ECA/GSP nº3 - Volumes 1 a 5.
- (4) The Passive Sampling Device as a Simple Tool for Assessing Ecological Change - An Extended Monitoring Study in Ambient Air - James D.Milik and Jerry L Varns et ali... - International Symposium and Course - Measurement of Toxic and Related Air Pollutants May 3-8, 1992
- (5) Ohm's Lan, Fick's Lan and Diffusion Samplers for Gases - E.D.Palmes and R.H.Lindenboom, N.Y.University Medical Center - Analytical Chemistry, vol. 51 nº 14 - Dezembro/79.
- (6) Development and Evaluation of a Passive Sampler to Collect Nitrous Acid and Sufur Dioxide - Brian P.Leadever, Petros Koutrakis, etc. ali... Journal of Expositive Analysis and Environmental Epidemiology, vol.4, nº 4, 1994 (503-511).
- (7) Passive and Active Sampling Methodologys for Mesasurement of Air Quality - WHO GEMS/Air Methodology Review - Hand Book, vol.4.
- (8) A Diffusion Sampler for the Ion - Chromatrographic Measurement of Sulfur Dioxide in Ambient Air - Jia-Ming Lina and Tser-Sheng Lin - Toxicology and Environmental Chemistry, vol. 35, pp. 229-236.

## EQUIPE DE TRABALHO:

Carlos Roberto Sachi - EQQA  
Hilton Barbosa - EQQA  
Jesuino Romano - EQQ  
Maria Cristina N. de Oliveira - EQQA  
Maria Helena R.B.Martins-EQQA  
Maria Lucia G. Guardani - EQQA  
Mario Negrini - EQQA  
Nelson Álamo Filho - EQQA  
Viviane A.O.Ferreira - EQQA

Relatório elaborado por Maria Lucia G.Guardani (EQQA), Maria Helena R.B.Martins (EQQA) e Maira Segalla Passareli Peris (EQQI)

## ANEXOS

**CÁLCULO DAS TAXAS DE SO<sub>2</sub> EM SÃO PAULO**  
**MONITORES AUTOMÁTICOS DA TELEMÉTRICA**  
 Período 1996 e 1997  
 Extrações com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

LOCAL	PERÍODO DE AMOSTRAGEM	MASSA SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) Passivo	CONCENTRAÇÃO SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) Monitor Automático	DIAS	TAXA m <sup>3</sup> /DIA	TAXA MÉDIA m <sup>3</sup> /DIA
Cerqueira Cesar	07/09-20/09/96	6,07	13	13	0,075	0,075
Cerqueira Cesar	07/09-20/09/96	6,06	13	13	0,075	
Cerqueira Cesar	20/09-07/10/96	18,44	21	18	0,100	0,042
Cerqueira Cesar	20/09-07/10/96	12,26	21	18	0,066	
Cerqueira Cesar	07/10-18/10/96	9,94	22	12	0,038	0,036
Cerqueira Cesar	07/10-18/10/96	17,65	22	12	0,067	
Cerqueira Cesar	28/11-17/12/96	20,16	20	19	0,054	0,052
Cerqueira Cesar	28/11-17/12/96	18,68	20	19	0,050	
Cerqueira Cesar	27/12-27/01/97	15,90	11	30	0,049	0,049
Cerqueira Cesar	27/12-27/01/97	15,84	11	30	0,049	
Cerqueira Cesar	27/01-02/03/97	21,91	12	36	0,050	0,051
Cerqueira Cesar	27/01-02/03/97	22,25	12	36	0,051	
Congonhas	07/09-20/09/96	14,09	34	13	0,064	0,064
Congonhas	07/09-20/09/96	14,09	34	13	0,064	
Congonhas	20/09-07/10/96	24,31	44	18	0,061	0,057
Congonhas	20/09-07/10/96	21,01	44	18	0,053	
Congonhas	01/11-14/11/96	15,02	31	13	0,037	0,041
Congonhas	01/11-14/11/96	18,61	31	13	0,046	
Congonhas	27/12-27/01/97	25,26	21	30	0,040	0,034
Congonhas	27/12-27/01/97	18,49	21	30	0,029	
Congonhas	27/01-02/03/97	32,20	27	36	0,033	0,032
Congonhas	27/01-02/03/97	31,35	27	36	0,032	
Ibirapuera	07/10-18/10/96	4,49	12	12	0,031	0,033
Ibirapuera	07/10-18/10/96	4,87	12	12	0,034	
Ibirapuera	18/10-01/11/96	7,55	15	14	0,037	0,042
Ibirapuera	18/10-01/11/96	9,45	15	14	0,046	
Ibirapuera	01/11-14/11/96	5,88	10	13	0,044	0,055
Ibirapuera	01/11-14/11/96	8,90	10	13	0,066	
Ibirapuera	14/11-28/11/96	5,48	7	14	0,057	0,063
Ibirapuera	14/11-28/11/96	6,55	7	14	0,068	
Ibirapuera	28/11-17/12/96	8,73	9	19	0,052	0,055
Ibirapuera	28/11-17/12/96	9,81	9	19	0,058	
Ibirapuera	27/12-27/01/97	5,18	7	30	0,025	0,024
Ibirapuera	27/12-27/01/97	4,78	7	30	0,023	
Ibirapuera	27/01-02/03/97	7,23	9	36	0,022	0,022
Ibirapuera	27/01-02/03/97	7,24	9	36	0,022	

LOCAL	PERÍODO DE AMOSTRAGEM	MASSA	CONCENTRAÇÃO	DIAS	TAXA m <sup>3</sup> /DIA	TAXA MÉDIA m <sup>3</sup> /DIA
		SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) Passivo	SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) Monitor Automático			
Osasco	07/10-18/10/96	10,29	22	12	0,039	0,037
Osasco	07/10-18/10/96	9,16	22	12	0,035	
Osasco	18/10-01/11/96	16,41	33	14	0,035	0,036
Osasco	18/10-01/11/96	17,35	33	14	0,037	
Osasco	01/11-14/11/96	13,58	26	13	0,040	0,038
Osasco	01/11-14/11/96	12,13	26	13	0,036	
Osasco	14/11-28/11/96	13,32	16	14	0,060	0,060
Osasco	14/11-28/11/96	13,63	16	14	0,061	
Osasco	28/11-17/12/96	17,84	17	19	0,055	0,058
Osasco	28/11-17/12/96	19,21	17	19	0,060	
Osasco	27/12-27/01/97	20,37	12	30	0,055	0,048
Osasco	27/12-27/01/97	15,27	12	30	0,041	
Osasco	27/01-02/03/97	20,80	14	36	0,041	0,044
Osasco	27/01-02/03/97	23,23	14	36	0,046	
Parque D. Pedro	07/09-20/09/96	8,10	14	13	0,089	0,087
Parque D. Pedro	07/09-20/09/96	7,80	14	13	0,086	
Parque D. Pedro	20/09-07/10/96	19,86	28	18	0,078	0,079
Parque D. Pedro	20/09-07/10/96	20,50	28	18	0,080	
Parque D. Pedro	07/10-18/10/96	20,84	30	12	0,058	0,058
Parque D. Pedro	07/10-18/10/96	20,71	30	12	0,058	
Parque D. Pedro	18/10-01/11/96	21,07	27	14	0,056	0,053
Parque D. Pedro	18/10-01/11/96	19,44	27	14	0,051	
Parque D. Pedro	01/11-14/11/96	14,75	25	13	0,045	0,044
Parque D. Pedro	01/11-14/11/96	13,82	25	13	0,043	
Parque D. Pedro	14/11-28/11/96	9,89	17	14	0,041	0,043
Parque D. Pedro	14/11-28/11/96	11,16	17	14	0,046	
Parque D. Pedro	28/11-17/12/96	21,12	30	19	0,037	0,037
Parque D. Pedro	28/11-17/12/96	21,36	30	19	0,037	
Parque D. Pedro	27/12-27/01/97	27,07	18	30	0,051	0,050
Parque D. Pedro	27/12-27/01/97	26,32	18	30	0,049	
Parque D. Pedro	27/01-02/03/97	30,64	23	36	0,036	0,036
Parque D. Pedro	27/01-02/03/97	30,00	23	36	0,036	
Pinheiros	07/10-18/10/96	3,85	11	12	0,029	0,032
Pinheiros	07/10-18/10/96	4,54	11	12	0,034	
Pinheiros	22/10-01/11/96	7,14	17	10	0,043	0,046
Pinheiros	22/10-01/11/96	8,15	17	10	0,049	
Pinheiros	28/11-17/12/96	7,36	9	19	0,045	0,042
Pinheiros	28/11-17/12/96	6,42	9	19	0,039	
Pinheiros	27/12-28/01/97	8,03	6	31	0,044	0,045
Pinheiros	27/12-28/01/97	8,29	6	31	0,046	
Pinheiros	28/01-03/03/97	13,10	8	36	0,048	0,045
Pinheiros	28/01-03/03/97	11,77	8	36	0,043	