

NORMA
BRASILEIRA

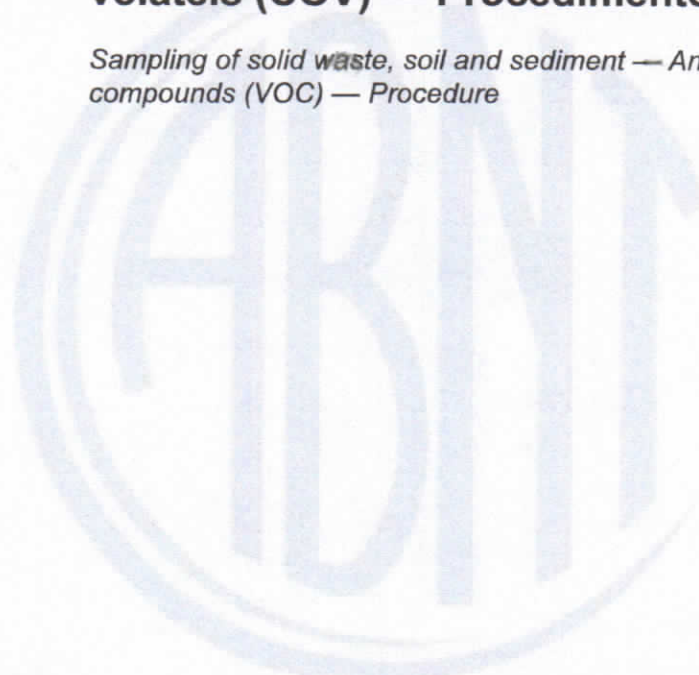
ABNT NBR
16434

Primeira edição
01.09.2015

Válida a partir de
01.10.2015

**Amostragem de resíduos sólidos, solos e
sedimentos — Análise de compostos orgânicos
voláteis (COV) — Procedimento**

*Sampling of solid waste, soil and sediment — Analysis of volatile organic
compounds (VOC) — Procedure*



ICS 13.020; 13.030.10

ISBN 978-85-07-05745-1



ASSOCIAÇÃO
BRASILEIRA
DE NORMAS
TÉCNICAS

Número de referência
ABNT NBR 16434:2015
21 páginas

© ABNT 2015



© ABNT 2015

Todos os direitos reservados. A menos que especificado de outro modo, nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida ou utilizada por qualquer meio, eletrônico ou mecânico, incluindo fotocópia e microfilme, sem permissão por escrito da ABNT.

ABNT

Av. Treze de Maio, 13 - 28º andar

20031-901 - Rio de Janeiro - RJ

Tel.: + 55 21 3974-2300

Fax: + 55 21 3974-2346

abnt@abnt.org.br

www.abnt.org.br

Sumário

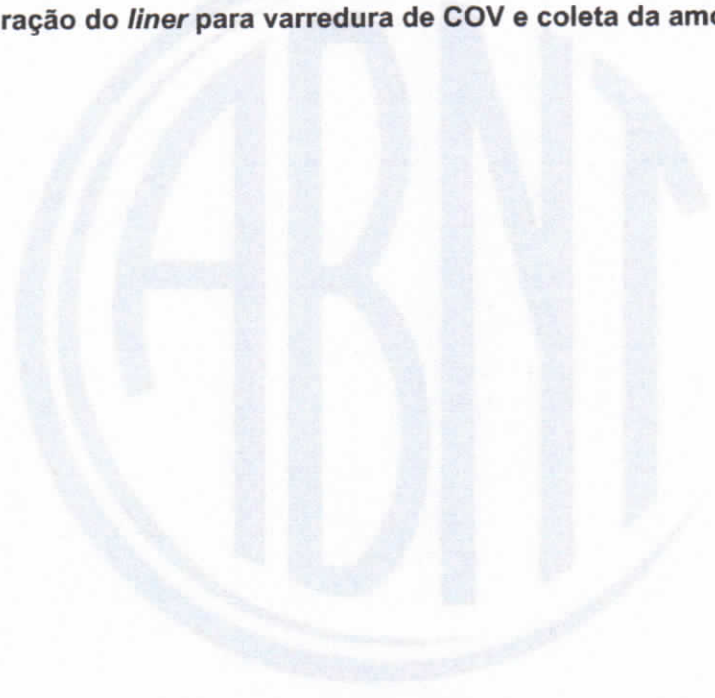
Página

Prefácio	v
Introdução	vi
1 Escopo	1
2 Referência normativa	1
3 Termos e definições	1
4 Resumo da Norma	1
5 Significado e uso	2
6 Seleção do método de preparação de amostras para análise de COV	2
6.1 Introdução	2
6.2 Extração com metanol	4
6.3 Particionamento para o vapor	5
7 Instrumentos e recipientes de amostragem	6
7.1 Generalidades	6
7.2 Instrumentos	6
7.3 Frascos	7
7.3.1 Preparação do frasco de análise de COV ou outro tipo de frasco	7
7.3.2 Preparação dos recipientes para extração por metanol	7
7.3.3 Preparação dos frascos para partição do vapor	8
7.3.4 Preparação de amostras transportadas e armazenadas em frascos de análise de COV sem solvente	8
8 Coleta de amostra	9
8.1 Norma geral de amostragem	9
8.1.1 Amostragem de material coeso, mas não cimentado usando-se dispositivos projetados para a obtenção de uma amostra apropriada para análise	9
8.1.2 Dispositivos que podem ser usados para a amostragem de material cimentado	10
8.1.3 Dispositivos que podem ser usados para a amostragem de material não coeso	11
8.1.4 Características físicas dos locais de amostragem	11
9 Armazenamento, transporte e preservação de amostras	11
9.1 Armazenamento e transporte de amostras	11
9.2 Preservação de amostras acima de 48 h	11
9.2.1 Preservação física	12
9.2.2 Preservação química	12
10 Preparação de amostras	13
10.1 Extração por metanol	13
10.2 Particionamento de vapor	13
Anexo A (informativo) Informações adicionais	14
A.1 Informações relacionadas à coleta e manuseio de amostras para análises de COV	14
A.2 Informações sobre preservação de amostras por meio de armazenamento em baixas temperaturas	15
A.3 Técnicas para triagem e subamostragem de solo subsuperficial para análise de COV	16

A.4 Teste de presença de carbonatos..... 19
Bibliografia..... 20

Figuras

Figura 1 – Opções de manuseio de amostras de materiais coesos..... 3
Figura 2 – Opções de manuseio de amostras de materiais não coesos e cimentados 4
Figura 3 – Componentes de um amostrador manual..... 8
Figura 4 – Instrumento de perfuração e amostragem feito a partir de uma seringa de ponta cortada 10
Figura. A.1 – Ferramenta de corte para perfuração do *liner* e coleta de amostra..... 17
Figura A.2 – Perfuração do *liner* para varredura de COV e coleta da amostra do solo..... 18



Prefácio

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) é o Foro Nacional de Normalização. As Normas Brasileiras, cujo conteúdo é de responsabilidade dos Comitês Brasileiros (ABNT/CB), dos Organismos de Normalização Setorial (ABNT/ONS) e das Comissões de Estudo Especiais (ABNT/CEE), são elaboradas por Comissões de Estudo (CE), formadas pelas partes interessadas no tema objeto da normalização.

Os Documentos Técnicos ABNT são elaborados conforme as regras da Diretiva ABNT, Parte 2.

A ABNT chama a atenção para que, apesar de ter sido solicitada manifestação sobre eventuais direitos de patentes durante a Consulta Nacional, estes podem ocorrer e devem ser comunicados à ABNT a qualquer momento (Lei nº 9.279, de 14 de maio de 1996).

Ressalta-se que Normas Brasileiras podem ser objeto de citação em Regulamentos Técnicos. Nestes casos, os Órgãos responsáveis pelos Regulamentos Técnicos podem determinar outras datas para exigência dos requisitos desta Norma, independentemente de sua data de entrada em vigor.

A ABNT NBR 16434 foi elaborada pela Comissão de Estudo Especial de Avaliação da Qualidade do Solo e Água para Levantamento de Passeio Ambiental e Análise de Risco a Saúde Humana (ABNT/CEE-068). O seu 1º Projeto circulou em Consulta Nacional conforme Edital nº 08, de 27.08.2013 a 25.10.2015, com o número de Projeto 068:000.002-001. O seu 2º Projeto circulou em Consulta Nacional conforme Edital nº 04, de 02.04.2015 a 11.05.2015, com o número de 2º Projeto 068:000.002-001.

Esta Norma é baseada na ASTM D4547:2009.

O Escopo em inglês desta Norma Brasileira é o seguinte:

Scope

This Standard describes recommended procedures for the collection, handling and preparation of solid waste samples, soil, and sediment for analysis of volatile organic compounds (VOCs). This class of substances includes aromatic low molecular weight hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, ketones, acetates, nitriles, acrylates, ethers, sulfides, with boiling point lower than 200 °C, insoluble or sparingly soluble in water.

This Standard does not cover the details of the sampling plan, preparing bottles and analysis of samples.

This Standard values are defined in International Units (SI). No other measurement unit is included.

Introdução

Esta Norma não pretende abordar todos os métodos e questões relacionados com a amostragem de resíduos sólidos, solo e de sedimentos. Ela descreve procedimentos recomendados para a coleta, manuseio e preparação de amostras de resíduos sólidos, solo, e de sedimentos para análise de substâncias orgânicas voláteis (COV).

Esta Norma oferece um conjunto de informações ou uma série de opções e não recomenda um método específico. Esta Norma não pode substituir a formação profissional. A formação e a experiência profissional devem ser utilizadas conjuntamente com este documento, sendo que as decisões tomadas devem ser justificadas tecnicamente.

Nem todos os aspectos desta Norma podem ser aplicáveis em todas as circunstâncias.

Esta Norma não pretende definir a quantidade de amostras a ser coletada em uma área, isto deve ser definido com base no modelo conceitual da área, elaborado conforme a ABNT NBR 16210 e no plano de amostragem desenvolvido de acordo com os objetivos definidos para a investigação ambiental.

Esta Norma está atualizada para a época do seu lançamento, porém podem surgir novos métodos alternativos anteriores às suas revisões.

É de responsabilidade do usuário desta Norma estabelecer práticas de segurança e saúde apropriadas, bem como determinar a aplicabilidade de limitações regulamentares, anteriormente à sua utilização.

Amostragem de resíduos sólidos, solos e sedimentos — Análise de compostos orgânicos voláteis (COV) — Procedimento

1 Escopo

1.1 Esta Norma descreve procedimentos recomendados para a coleta, manuseio e preparação de amostras de resíduos sólidos, solo, e de sedimentos para análise de substâncias orgânicas voláteis (COV). Esta classe de substâncias inclui hidrocarbonetos aromáticos de baixo peso molecular, hidrocarbonetos halogenados, cetonas, acetatos, nitrilos, acrilatos, éteres, sulfetos, com ponto de ebulição menor que 200 °C, insolúveis ou pouco solúveis na água.

1.2 Nesta Norma são descritos métodos de amostragem, manuseio, armazenamento e preparação para análises.

1.3 Esta Norma, não cobre os detalhes do plano de amostragem, preparação de frascos e análises das amostras.

1.4 Nesta Norma os valores são definidos em unidades internacionais (SI). Nenhuma outra unidade de medição está incluída.

2 Referência normativa

O documento relacionado a seguir é indispensável à aplicação deste documento. Para referências datadas, aplicam-se somente as edições citadas. Para referências não datadas, aplicam-se as edições mais recentes do referido documento (incluído emendas).

ABNT NBR 15492, *Sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental – Procedimento*

3 Termos e definições

Para os efeitos deste documento, aplicam-se os seguintes termos e definições.

3.1

amostra

porção de material obtida de uma quantidade maior com o propósito de estimar as propriedades e composição desta quantidade maior

3.2

subamostra

porção de uma amostra obtida com o propósito de estimar as propriedades ou composição de toda a amostra

NOTA Uma subamostra por definição também é uma amostra.

4 Resumo da Norma

Esta Norma define o uso de ferramentas para a coleta, transferência, condições de armazenamento e preservação de amostras a serem analisadas para COV, e duas formas comuns de amostragem e preparação para análise química. Atenção especial é dada para cada etapa, desde a coleta da amostra

até a análise, a fim de limitar a perda de COV por volatilização e biodegradação. A amostra coletada e analisada deve ser representativa da matriz do material amostrado. Os dois métodos citados para preparação da amostra para análise de COV são a extração com metanol e o particionamento para o vapor (que é purgado e extraído por *headspace*).

5 Significado e uso

5.1 Esta Norma descreve procedimentos para a coleta e manuseio de amostras, desenvolvidos para minimizar a perda de COV. Os principais mecanismos de perda de COV do material durante a coleta, manuseio e armazenamento são a volatilização e a biodegradação. A suscetibilidade de vários COV para estes dois mecanismos de perda é específica do composto e da matriz. No geral, compostos com pressão de vapor elevada são mais suscetíveis à volatilização do que compostos com baixa pressão de vapor. Compostos mais degradáveis em meio aeróbio são geralmente mais suscetíveis para a biodegradação do que os degradáveis em meio anaeróbio. Em alguns casos, pode ocorrer a formação de outros compostos não presentes originalmente no material. Perda ou ganho de COV leva a resultados analíticos que não são representativos do material original nas condições de campo.

5.2 Informações complementares a respeito da coleta, manuseio e armazenamento de amostras para análise de COV são apresentadas em A.1 a A.3. A consulta e leitura do Anexo A e das referências citadas são recomendadas para aqueles que não são familiarizados com a maioria dos problemas apresentados durante a coleta, manuseio e armazenamento de amostras para análise de COV.

6 Seleção do método de preparação de amostras para análise de COV

6.1 Introdução

6.1.1 A coleta, manuseio e métodos de preservação de amostras devem ser compatíveis com o método usado para sua preparação para a análise de COV, bem como atingir os objetivos de qualidade dos dados definidos para o projeto. A preparação da amostra para análise instrumental pode ser iniciada tanto em campo quanto em laboratório.

Em ambos os casos, previamente às análises, a amostra deve ser colocada em um frasco para análise de orgânicos voláteis que obedeça às especificações definidas em 7.3, previamente pesado.

Quando for necessário trabalhar com uma amostra de resíduo sólido não caracterizado, é recomendável executar testes de compatibilidade entre o material de amostragem e a solução (ver 6.2 e 6.3). Por exemplo, na coleta de solos altamente contaminados ou de resíduos de composição desconhecida, é fortemente recomendado que testes preliminares sejam executados para caracterizar adequadamente o material, e somente após isto, aplicar os procedimentos citados nesta Norma, para assegurar que não ocorrerá nenhuma reação química que possa comprometer a segurança do usuário.

6.1.2 As Figuras 1 e 2 são fluxogramas mostrando as opções diferentes para a combinação da coleta, manuseio e métodos de preparação para análises instrumentais.

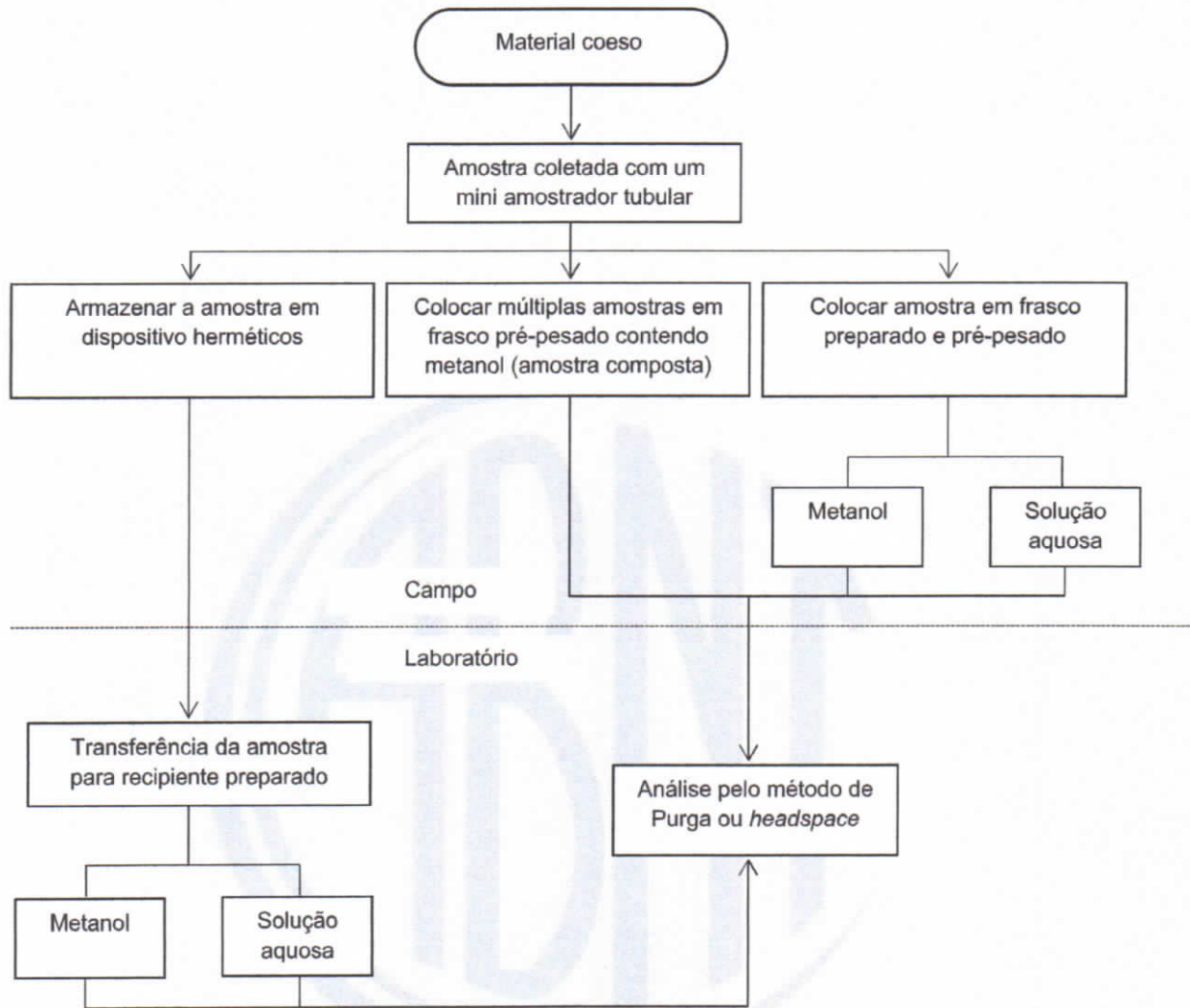


Figura 1 – Opções de manuseio de amostras de materiais coesos

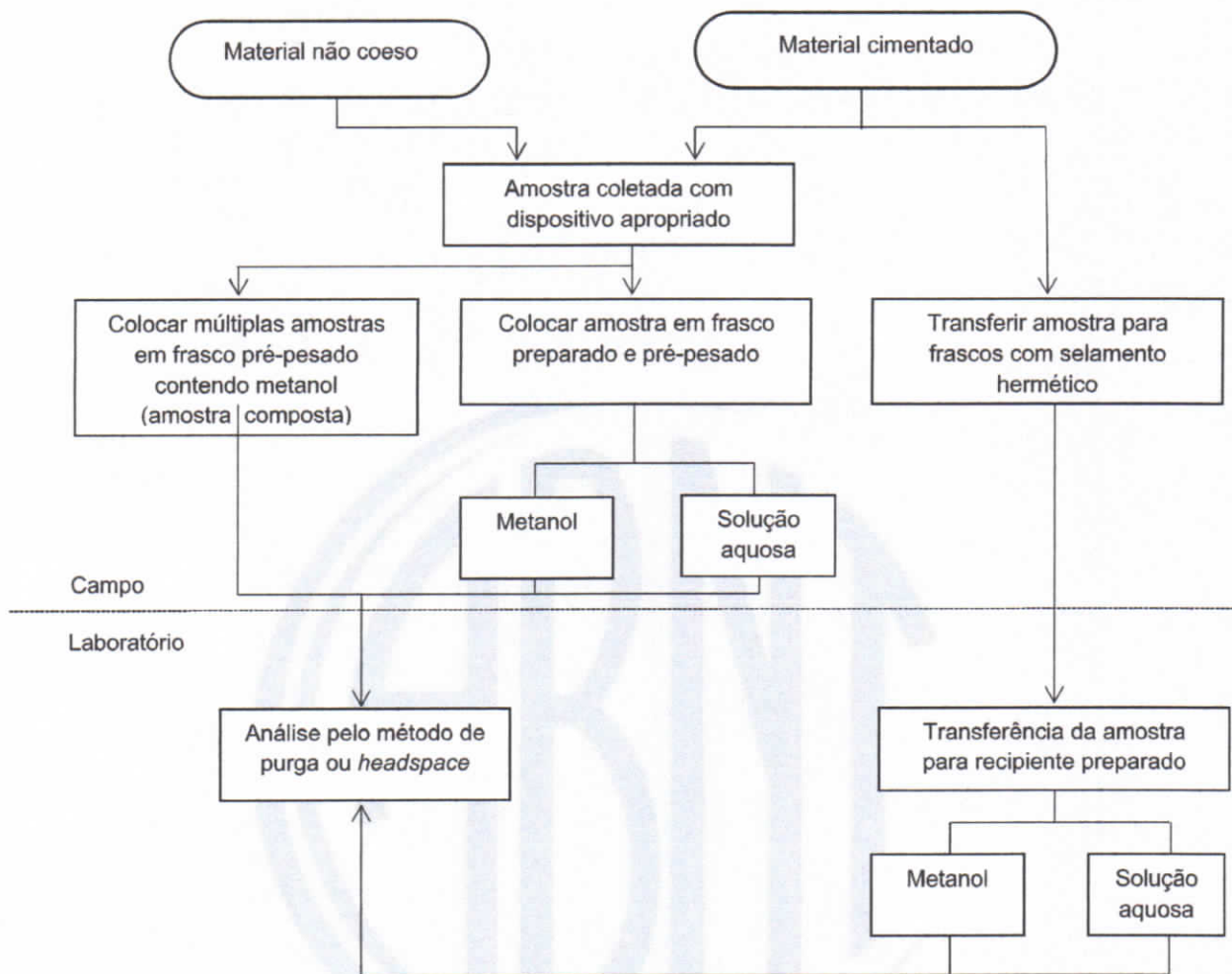


Figura 2 – Opções de manuseio de amostras de materiais não coesos e cimentados

6.2 Extração com metanol

6.2.1 Este método envolve a extração de COV de uma amostra com metanol, e a subsequente transferência de uma alíquota do extrato para a água, para análise pelos métodos de purga e captura (*purge and trap*) ou volatilização para o espaço superior do frasco (*headspace*).

6.2.2 As vantagens da extração com metanol são os seguintes:

- possibilidade de coleta de maior número de amostras no *liner*, de amostras compostas ou de ambos, para aumentar a representatividade;
- a biodegradação é inibida;
- uma extração eficaz de COV da matriz pode ser alcançada com o metanol devido a sua grande afinidade com esses componentes e suas propriedades umectantes favoráveis;
- uma subamostra pode ser analisada diversas vezes; e
- os extratos das amostras podem ser armazenados, se verificado que não ocorreram perdas de COV (ver 10.1).

6.2.3 As principais desvantagens da extração com metanol são as seguintes:

- a) as amostras podem precisar ser despachadas como sendo líquido inflamável, dependendo da quantidade de metanol presente;
- b) é tóxico e inflamável;
- c) os limites de detecção e quantificação são maiores devido à diluição dos analitos;
- d) possível interferência do pico de metanol com os COV de interesse;
- e) potencial de impacto adverso do metanol no desempenho de certos gases nos cromatógrafos/sistemas de detecção;
- f) amostras extraídas com metanol devem ser dispostas como resíduos de acordo como definido nos regulamentos vigentes; e
- g) exige conhecimento prévio dos níveis de concentração de COV na amostra.

6.2.4 Os desafios logísticos para a realização destes procedimentos em campo podem ser superados pela realização da extração com metanol no laboratório, desde que as amostras sejam transportadas em um frasco hermético (ver 6.3.2, 8.1 e 8.1.2). Além disso, se os níveis de COV forem desconhecidos, uma amostra replicada pode ser obtida e examinada para determinar se a extração com metanol é apropriada para a concentração de contaminante esperada.

NOTA O metanol é uma substância tóxica e perigosa que requer procedimentos específicos de saúde e segurança.

6.3 Particionamento para o vapor

6.3.1 O particionamento para o vapor envolve a análise direta da amostra por purga e captura (*purge and trap*) ou *headspace*. Em ambos os casos, a amostra é colocada em um frasco para análise de orgânicos voláteis, que é previamente pesado contendo água ou uma solução para sua preservação (por exemplo, água acidificada), da qual o vapor será removido para análise sem que o frasco seja aberto.

6.3.2 As principais vantagens deste método são as seguintes:

- a) ele pode oferecer limites de detecção e quantificação menores do que o com extração por metanol, porque não ocorre diluição;
- b) não há interferências de um solvente orgânico; e
- c) não há o uso de solventes orgânicos, o que dispensa, portanto, preocupação especial com o transporte, disposição das amostras e práticas de campo.

6.3.3 As desvantagens do método são as seguintes:

- a) os frascos para análise de orgânicos voláteis são diferentes em tamanho daqueles utilizados nos equipamentos automatizados de purga e captura (*purge and trap*) ou volatilização para o espaço superior do frasco (*headspace*), sendo necessário a utilização de um adaptador;
- b) o tamanho da amostra é limitado (<10 g) pelos sistemas automatizados;
- c) um método apropriado de preservação para cada matriz pode ser necessário (ver A.2);

- d) o particionamento para o vapor é menos eficiente na recuperação de COV de alguns materiais do que a extração com metanol; e
- e) quando é usado o método da purga e captura, somente uma única análise do material da mesma amostra pode ser feita. De forma similar, somente uma análise é permitida pelo método de *headspace*, a menos que a concentração permita o uso de um pequeno volume de injeção.

6.3.4 As limitações impostas por este método em relação ao número de análises que podem ocorrer em uma única amostra devem ser gerenciadas com a coleta de amostras em replicata.

6.3.5 Quando métodos de particionamento para a fase de vapor forem utilizados, os desafios logísticos de preparação das amostras em campo (ver 7.3.3) podem ser evitados, preparando as amostras no laboratório, desde que elas sejam transportadas em frascos herméticos (ver 7.2.1). Se os níveis de COV forem desconhecidos, uma amostra replicada deve ser obtida e avaliada para determinar se a preparação das amostras pelo método de particionamento é adequada.

7 Instrumentos e recipientes de amostragem

7.1 Generalidades

As ferramentas de amostragem de solo utilizados para obter amostras para análise de COV são os amostradores tubulares providos de recipiente plástico descartável (*liner*), que são concebidos para obter núcleos cilíndricos (testemunho) de material, com a menor deformação possível, variando de 2,5 cm a 10,0 cm de diâmetro e 30 cm ou mais de comprimento.). Ver ABNT NBR 15492. Amostras coletadas em recipiente plástico descartável (*liner*) não podem ser armazenadas neste recipiente com propósito de análise para COV, porque eles não garantem uma vedação hermética, ver A.1. O resgate a superfície deve ocorrer o mais rápido possível. O recipiente plástico descartável (*liner*) deve ser mantido intacto sem perturbações, e sem exposição ao Sol até serem reamostrados. A amostragem do volume de material deve ocorrer imediatamente depois que ele for trazido à superfície. É importante que isso ocorra desta forma, pois nos procedimentos de amostragem, o material é diretamente exposto à atmosfera com possibilidade do COV ser perdido. Sugestões de configurações do *liner* e exemplos de técnicas de amostragem para coleta de volume de solo com amostrador tubular por métodos de cravação (*Direct Push*), que fornecem exposição limitada da amostra de solo à atmosfera são descritos em A.3 (ver 6.1 a 6.3 para orientação de amostragem adicional).

7.2 Instrumentos

Há, frequentemente, várias etapas de amostragem, particularmente se ela envolve a obtenção de grande volume de material do subsolo. Os sistemas de amostragem de solo utilizados para obter amostras para análise de COV são os amostradores tubulares providos de recipiente plástico descartável (*liner*), que são concebidos para obter núcleos cilíndricos, intactos ou indeformados de material, variando de 2,5 cm a 10,0 cm de diâmetro e 30 cm ou mais de comprimento. Dois instrumentos geotécnicos que têm sido utilizados para coleta de amostras de solo subsuperficial são o amostrador tubular bipartido, que permite a sua abertura na superfície para expor o testemunho de solo coletado para descrição ou amostragem, e o amostrador tubular com recipiente plástico descartável (*liner*). Ver ABNT NBR 15492. Amostras coletadas em recipiente plástico descartável (*liner*) não podem ser armazenadas neste recipiente com propósito de análise para COV, porque eles não garantem uma vedação hermética, ver A.1. As amostras devem ser coletadas em subsuperfície com o uso de amostradores tubulares providos de recipiente plástico descartável (*liner*), com o enchimento dos tubos de amostragem e resgate à superfície ocorrendo o mais rápido possível. O recipiente plástico descartável (*liner*) deve ser mantido intacto sem perturbações, e sem exposição ao Sol, até serem

reamostrados. A amostragem do volume de material deve ocorrer imediatamente depois que ele for trazido à superfície. É importante que isso ocorra desta forma, pois nos procedimentos de amostragem, o material é diretamente exposto à atmosfera com possibilidade do COV ser perdido. Sugestões de configurações do *liner* e exemplos de técnicas de amostragem para coleta de volume de solo com amostrador tubular por métodos de cravação (*Direct Push*), que fornecem exposição limitada da amostra de solo à atmosfera são descritos em A.3 (ver 6.1 a 6.3 para orientação de amostragem adicional).

Além dos equipamentos de sondagem descritos acima, que retiram grandes volumes de material, há instrumentos pequenos de amostragem para obtenção de amostras de tamanho apropriado para análise (por exemplo, equipamentos capazes de coletar volume entre 3 cm³ e 15 cm³, para obtenção de amostras de aproximadamente 5 g e 25 g, respectivamente) (ver Figura 3). Se um desses equipamentos for utilizado para armazenar amostras (ver 8.1.1), o corpo principal dele deve ser constituído de materiais inertes, e ter uma boa vedação com adsorção e penetração de COV limitadas. Quando o equipamento é utilizado apenas para transferir rapidamente a amostra para um frasco apropriado, os requisitos são menos restritivos.

7.3 Frascos

Independentemente do tipo, todos os frascos para armazenamento e preparação de amostras para análise de COV devem ser feitos de vidro e ter um mecanismo de vedação hermético. Para alcançar uma vedação hermética, estes recipientes devem ter uma almofada de septo espesso entre o material de vedação (PTFE) e a tampa (tampa de rosca de plástico rígido ou de alumínio com friso no topo). As tampas com camada de PTFE que não possuam um apoio de septo flexível, frequentemente falham na vedação líquida ou hermética da armazenagem. Além disso, a espessura do PTFE usada para um septo revestido deve ser de pelo menos 0,254 mm.

7.3.1 Preparação do frasco de análise de COV ou outro tipo de frasco

Registrar a massa do conjunto de frasco e tampa antes da amostragem. Além disso, dependendo do método de preparação da amostragem e análise, o frasco deve também conter um solvente, ou água livre de COV e, se necessário, uma barra de homogeneização revestida por PTFE ou vidro, quando da coleta da amostra (ver Seção 8).

7.3.2 Preparação dos recipientes para extração por metanol

Os procedimentos para preparação do frasco se aplicam aos trabalhos em campo ou em laboratório. O volume apropriado de metanol com grau analítico (grau pesticida ou HPLC) é adicionado ao frasco livre de orgânicos pelo laboratório e pelo coletor da amostra. A parte que adiciona o metanol ao frasco deve, também, ser responsável por oferecer o branco de viagem. Se o metanol estiver presente no recipiente da amostra no campo, este deve ser aberto somente para adicionar a(s) amostra(s). A massa do frasco com metanol deve ser registrada antes de se adicionar a amostra. Um volume predeterminado da amostra que corresponde a uma massa em gramas (g) que seja equivalente ou menor do que o volume (mL) de metanol, pode então ser introduzido no frasco. A razão volumétrica (normalmente entre 1:1 a 10:1, metanol para o material) entre os dois componentes deve levar à formação de uma camada destacada de metanol acima da amostra depois da homogeneização. A diferença na massa do frasco com a tampa, medida antes e depois da amostra ser introduzida, é usada para estabelecer a massa úmida da amostra coletada. É por causa da água (umidade) presente em grande parte das amostras que o cálculo da recuperação da concentração da amostra analisada deve levar em conta essa fonte de diluição.

A Figura 3 mostra um exemplo de amostrador (*En Core*®)¹ utilizado para armazenar amostras.

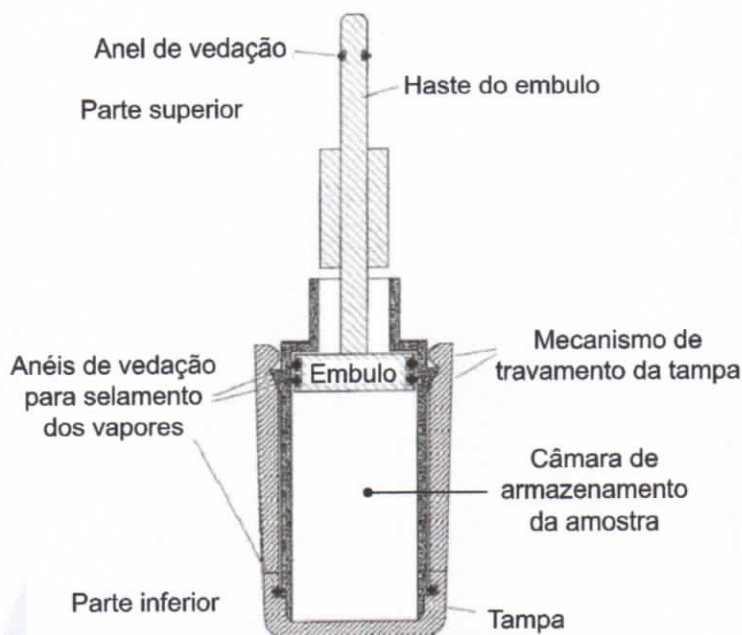


Figura 3 – Componentes de um amostrador manual

7.3.3 Preparação dos frascos para partição do vapor

A preparação do frasco se aplica a ambos os locais, campo e laboratório. Este método permite a análise direta de uma amostra pelas duas técnicas já citadas: purga e captura (*purge and trap*) ou volatilização para o espaço superior do frasco (*headspace*). Em ambos os casos, a amostra é colocada em um frasco de análise de COV de onde o vapor (somente uma porção para a técnica *headspace*) é coletado sem que o recipiente seja aberto. Além disso, água contendo níveis não detectáveis de COV, e se necessário uma barra revestida com PTFE ou vidro para agitação, pode ser necessária para auxiliar a entrada da amostra no frasco de análise. Os equipamentos automatizados atuais para o processo de análise por purga e captura (*purge and trap*) ou volatilização para o espaço superior do frasco (*headspace*) usam frascos de 40 mL a 44 mL e 22 mL, respectivamente. O volume de água usado por estes dois sistemas é usualmente 10 mL ou menos. Além disso, a massa do frasco deve ser registrada antes da adição da amostra. A diferença da massa do recipiente, medida antes e depois da amostra ser adicionada, é usada para determinar a massa úmida da amostra.

7.3.4 Preparação de amostras transportadas e armazenadas em frascos de análise de COV sem solvente

Quando amostras são mantidas em um frasco de análise, pode ser adicionado metanol ao recipiente pela perfuração do septo. No caso de um frasco de análise de 40 mL conter uma amostra de 5 g, 5 mL de metanol pode ser adicionado sem aumento de pressão. Para quantidade maior de amostra, ensaios experimentais devem ser realizados para estabelecer o volume de solução que pode ser adicionado. Se for realizado manualmente, uma agulha (bitola 23) com diâmetro nominal exterior de 0,635 mm e diâmetro interno de 0,318 mm ou menor deve ser usada para adicionar metanol. Depois do metanol

¹ *En Core* é nome comercial de um produto. Esta informação é dada para facilitar aos usuários desta Norma e não constitui um endosso por parte da ABNT ao produto citado. Podem ser utilizados produtos equivalentes, desde que conduzam aos mesmos resultados.

ser introduzido, a amostra de solo deve ser dispersa. Se a amostra for mantida além do período de extração e análise prescrito pelo laboratório, é recomendado que o septo perfurado seja substituído por um que esteja intacto, ou que uma alíquota de metanol seja transferida para um frasco apropriado de armazenamento. Caso necessário, o septo perfurado deve ser substituído por um íntegro (incluindo a tampa). Quando o método de extração prescrito pelo laboratório usar temperaturas elevadas ou ultrassom, ou os dois, recomenda-se que o septo perfurado seja substituído antes de passar por esse processo. Para limitar a perda de COV quando houver substituição da tampa ou transferência de alíquota do metanol, o recipiente deve ser resfriado para $(4 \pm 2) ^\circ\text{C}$, e essas operações devem ser realizadas o mais rapidamente possível. A refrigeração da amostra diminui a pressão de vapor do analito de interesse e reduz a pressão criada pela adição de metanol. Na presença do metanol no frasco de amostragem antes da introdução da amostra, precauções adicionais associadas ao septo perfurado podem ser evitadas. Além disso, o fato de ter metanol presente no frasco de amostragem reduz a possibilidade dos COV serem perdidos durante a etapa de transferência (isto é, a introdução da amostra por meio do instrumento de amostragem para o frasco vazio).

8 Coleta de amostra

8.1 Norma geral de amostragem

Usando um instrumento de perfuração de tamanho apropriado, coletam-se, com mínimas deformações, amostras provenientes de superfícies de solo ou de resíduos recentemente expostos. O solo ou o resíduo a ser amostrado deve vir de uma superfície intacta relativamente indeformada, ou de um amostrador tubular bipartido ou de um recipiente plástico (*liner*). Antes da amostragem, alguns centímetros de solo são removidos para expor uma superfície mais interna. Obtém-se uma amostra pressionando (ou martelando em alguns casos) a base do instrumento de perfuração (amostrador tubular) para dentro da superfície a ser amostrada, ou para dentro da base ou lado de uma amostra mais representativa de solo ou de resíduo. Remove-se o instrumento de perfuração. O diâmetro ótimo do instrumento de perfuração depende das seguintes informações: tamanho da abertura do frasco de coleta (o instrumento deve se ajustar no interior da boca do frasco), tamanho das partículas do material sólido (por exemplo, partículas com granulometria grossa exigem amostradores maiores), e volume de amostra requerido para a análise.

EXEMPLO Quando se especifica 5 g de amostra de solo, apenas um único volume de 3 cm^3 precisa ser coletado (assumindo-se que o solo tem densidade de $1,7 \text{ g/cm}^3$). Maiores porções de amostra ou amostras compostas podem ser preferíveis, na medida em que a heterogeneidade do material aumenta.

8.1.1 Amostragem de material coeso, mas não cimentado usando-se dispositivos projetados para a obtenção de uma amostra apropriada para análise

8.1.1.1 Usando um instrumento de perfuração e amostragem (amostrador tubular) feito de metal ou plástico rígido (Figuras 3 e 4), coletar uma amostra de tamanho apropriado para análise. Por exemplo, instrumentos de perfuração com o propósito de transferir uma amostra podem ser feitos a partir de uma seringa descartável, cortando-se a ponta onde vai a agulha e removendo-se o pistão de borracha do êmbolo. Este tipo de dispositivo de perfuração e amostragem não é apropriado para armazenamento da amostra. Estes pequenos dispositivos de perfuração e amostragem ajudam a manter a estrutura da amostra durante a coleta e a transferência para o frasco de análise de compostos orgânicos voláteis ou para um frasco maior (ver EPA/600/R-00/066). Quando para a coleta da amostra for inserido um instrumento de amostragem limpo dentro de uma superfície recém exposta, o ar não pode ser aprisionado atrás da amostra. Se o ar for aprisionado, ele pode passar através do material amostrado, causando a perda de compostos orgânicos voláteis (COV), ou fazer com que a amostra seja empurrada prematuramente do instrumento de perfuração e amostragem.

Para aumentar a facilidade de penetração do instrumento para dentro da matriz sólida, a ponta do instrumento pode ser afiada.

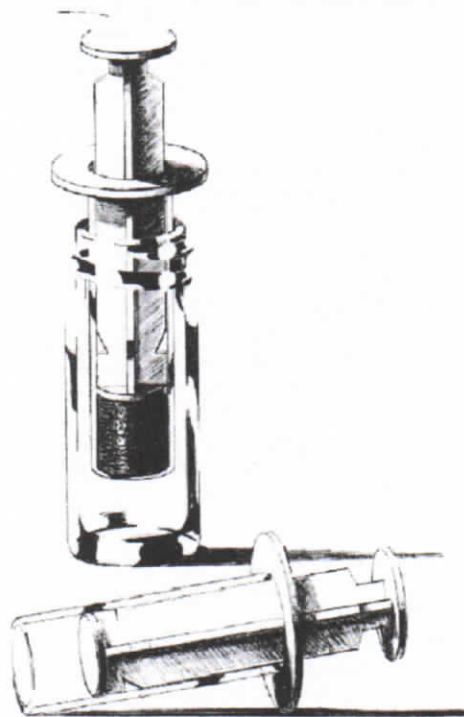


Figura 4 – Instrumento de perfuração e amostragem feito a partir de uma seringa de ponta cortada

8.1.1.2 Para obter uma amostra indeformada, pressionar o instrumento de perfuração e amostragem para dentro da superfície recentemente exposta, e removê-lo depois de preenchido. Limpar o exterior com uma toalha descartável. Se o instrumento de amostragem for um amostrador, que seja usado como um recipiente de armazenamento (*En Core®* ou similar)¹, tampar a abertura e assegurar que as superfícies do selo estão limpas (ver 9.1.1). Se o dispositivo for usado unicamente para a coleta e não armazenamento, remover imediatamente a amostra para dentro de um frasco de análise, pressionando cuidadosamente o êmbolo do dispositivo. Durante a transferência da amostra para dentro do frasco é necessário tomar cuidado para prevenir que a superfície da amostra entre em contato com o septo do frasco, de forma a garantir um selamento hermético. O volume de material coletado não pode causar tensão excessiva no instrumento de perfuração e amostragem durante a inserção para dentro da matriz a ser coletada, e também o instrumento não pode ser muito longo de modo que se perca facilmente a amostra durante a sua extrusão. A obtenção e a transferência de uma amostra devem ser feitas rapidamente (< 10 s) para reduzir perdas por volatilização. Se o frasco de coleta contiver metanol ou outro líquido, este deve ser inclinado durante a transferência da amostra para o frasco para minimizar respingos. Um pouco antes de fechar o frasco deve ser feita uma inspeção visual de sua borda e rosca, e qualquer material estranho deve ser removido com uma toalha descartável, permitindo uma boa vedação.

8.1.2 Dispositivos que podem ser usados para a amostragem de material cimentado

Amostras de materiais duros ou cimentados podem ser obtidas por fragmentação de uma porção maior de material usando-se uma talhadeira esterilizada para gerar fragmento(s) com um tamanho que caiba dentro de um frasco de coleta. Durante a transferência do(s) fragmento(s), precauções devem ser tomadas visando prevenir o comprometimento das superfícies selantes e a integridade

da rosca do frasco. Perdas de COV pelo uso deste procedimento dependem da localização do contaminante, relativa à superfície do material a ser coletado. Portanto, deve-se tomar cuidado na interpretação dos dados obtidos, provenientes de materiais que correspondam a essa descrição. Como um último recurso quando esta tarefa não pode ser realizada no campo, uma amostra maior pode ser coletada em um frasco hermético e transportada para o laboratório para processamento posterior (ver 8.1 e 8.1.2). A coleta, a fragmentação e a adição da amostra ao frasco devem ser concluídas o mais rapidamente possível.

8.1.3 Dispositivos que podem ser usados para a amostragem de material não coeso

Quando da amostragem de cascalho (pedregulho), ou uma mistura de frações grossas e finas, que podem não ser facilmente obtidas ou transferidas usando-se um instrumento de perfuração e amostragem, como um último recurso uma amostra pode ser rapidamente transferida usando-se uma espátula ou uma colher (ver A.1.5 a descrição a respeito do uso de espátula ou colher para a coleta de amostras para a análise de COV). Se os frascos de coleta contiverem metanol ou uma solução aquosa, transferir a amostra para o recipiente minimizando respingos e sem contato entre a espátula ou colher com o conteúdo líquido. Para alguns sólidos, pode ser necessário o uso de um funil de boca larga ou de um dispositivo similar para facilitar a transferência para o recipiente, prevenindo o comprometimento do septo do frasco. Deve-se ter cuidado na interpretação dos dados obtidos para os materiais correspondentes a esta descrição. Perda de COV são provavelmente por causa das características do método de amostragem e da natureza não coesiva do material, expondo mais área superficial do que outros tipos de amostra. Outra fonte potencial de erro durante o processo de amostragem é a segregação de materiais mais grossos de materiais finos. Esta segregação pode causar desvios e perda de representatividade, caso os diferentes tamanhos das partículas não estejam representados na amostra, na mesma proporção em que ocorrem na população amostrada.

8.1.4 Características físicas dos locais de amostragem

Coletar em um frasco adequado uma amostra separada distante de um raio de cerca de 2 cm e da mesma camada da amostra a ser encaminhada para a caracterização química, para a determinação do percentual de umidade do resíduo ou solo. Esta amostra deve ser coletada em um frasco adequado para a retenção da umidade da amostra. O local adjacente de onde a amostra para a análise de COV foi coletada deve ser inspecionado visualmente e suas características anotadas. Este material contíguo também pode ser mantido para a determinação de outras propriedades relevantes, como a aparência geral, cor, presença de óleo, outros sinais de contaminação, distribuição granulométrica, conteúdo de carbono orgânico etc. A coleta destas amostras complementares deve ser realizada após a coleta de amostras para a análise de COV.

9 Armazenamento, transporte e preservação de amostras

9.1 Armazenamento e transporte de amostras

Durante as primeiras 48 h do período de armazenamento e transporte, todas as amostras para a análise de COV devem ser mantidas em frascos herméticos e resfriadas a pelo menos (4 ± 2) °C. Para períodos maiores estes frascos herméticos, por exemplo, frasco de análise de orgânicos voláteis ou amostrador (*En Core*)¹, devem conter preservante químico ou devem ser mantidos sob condições que assegurem a retenção dos analitos de interesse (ver 9.2).

9.2 Preservação de amostras acima de 48 h

Atualmente, é recomendado que as amostras armazenadas em frasco hermético a (4 ± 2) °C não possam ser mantidas por tempo superior a 48 h antes da análise ou preservação. O armazenamento a (4 ± 2) °C por maiores períodos pode ser posto em prática se puder ser demonstrado que

as concentrações de COV não são alteradas, ou que os dados gerados no momento da análise estão de acordo com os parâmetros de qualidade. O prolongamento do tempo de armazenamento de amostras pode ser também alcançado pelo uso de métodos físicos ou químicos de preservação, conforme 9.2.1 e 9.2.2. A preservação de amostras pode ser iniciada no momento da coleta ou após a chegada ao laboratório.

9.2.1 Preservação física

Amostras contidas em um frasco de análise de orgânicos voláteis ou no próprio dispositivo de amostragem (*En Core*®, por exemplo)¹ são fisicamente preservadas por armazenamento em baixa temperatura (por exemplo, de preferência, em um congelador programado para (-12 ± 5) °C, ou usando um refrigerante temporário, por exemplo, uma mistura de sal e gelo ou gelo seco. Consultar A.2). Sob esta condição, o armazenamento de amostras (período de tempo total a partir da coleta) pode ser estendido até 14 dias. Períodos mais longos para armazenamento em baixa temperatura podem ser utilizados, desde que se possa demonstrar que as concentrações de COV não são alteradas ou que os dados gerados no momento da análise satisfazem os requisitos de qualidade dos dados. Quando o armazenamento em baixa temperatura for usado para amostras destinadas à análise por particionamento de vapor e água livre de COV, se necessário, uma barra de agitação revestida de vidro ou PTFE deve estar presente antes da adição da amostra no campo (ver 7.3.3). Precauções especiais podem ser necessárias, por exemplo, o posicionamento do recipiente da amostra sobre sua lateral, quando se utiliza uma condição de baixa temperatura com frascos menores que 40 mL, ou quando mais de 5 mL de água estão presentes, devido a possibilidade de quebra do frasco causado pela formação de gelo. Quando a amostra destina-se a ser preparada por extração por metanol, este solvente pode ser introduzido através do septo do recipiente de armazenagem depois do armazenamento em baixa temperatura (ver 7.3.4). Em ambos os casos, imediatamente após o armazenamento em baixa temperatura, as tampas devem ser verificadas e, se necessário, apertadas. No caso do uso de amostrador que também armazena a amostra (*En Core*®)¹, a amostra é transferida para dentro de um frasco preparado após o armazenamento em baixa temperatura.

9.2.2 Preservação química

Amostras imersas em metanol estão quimicamente preservadas. Sob esta condição, o armazenamento (período de tempo total a partir de coleta) a (4 ± 2) °C pode ser prorrogado por até 14 dias. Períodos mais longos de preservação em metanol podem ser utilizados, desde que se possa demonstrar que as concentrações de COV não são alteradas, ou que os dados gerados no momento da análise satisfazem os requisitos de qualidade dos dados. Um método para preservação química de amostras destinadas a serem analisadas através de particionamento de vapor é a acidificação a um pH menor ou igual a 2, com bissulfato de sódio ou ácido clorídrico. As amostras contaminadas com COV que contêm carbonatos não podem ser adicionadas a uma solução ácida por causa da efervescência (para orientação sobre testes para carbonatos e uso destes ácidos para preservar amostras, consultar A.5). Precauções também devem ser tomadas quanto à preservação por acidificação porque determinados compostos dentro das classes, como olefinas, cetonas, ésteres, éteres e sulfuretos, reagem quando submetidos a uma condição de pH baixo (ver A.2 para outros problemas potenciais). O armazenamento de amostra acidificada (período de tempo total a partir de coleta) pode ser estendido até 14 dias a (4 ± 2) °C. Períodos mais longos de armazenamento da amostra acidificada podem ser usados, desde que se possa demonstrar que as concentrações de COV não são alteradas ou que os dados gerados no momento da análise satisfazem aos requisitos de qualidade dos dados.

10 Preparação de amostras

10.1 Extração por metanol

Dispersar completamente as amostras em metanol, se possível, por agitação, vortex ou por ultrassom. Permitir que as partículas em suspensão se depositem de forma que uma alíquota de sobrenadante límpido possa ser removida para análise. Alguns materiais apresentam uma liberação lenta de COV para o metanol; portanto, a concentração dissolvida de COV pode aumentar com o aumento do tempo de extração (ver A.1). Este aumento da extração de compostos orgânicos voláteis ao longo do tempo pode ser particularmente acentuado com materiais cimentantes ou materiais que adsorvem fortemente compostos orgânicos voláteis. A transferência de uma alíquota para análise deve ser executada usando uma seringa específica de gás, limpa, de material que não permita a passagem de COV (por exemplo, vidro, metal e teflon), para retirá-la através do septo do recipiente da amostra. Se necessário, a tampa do recipiente da amostra pode ser removida, e uma alíquota pode ser recolhida com uma seringa ou pipeta limpas. No entanto, o tempo em que o recipiente da amostra permanece destampado deve ser o menor possível, de modo a limitar as perdas por volatilização de solventes e compostos orgânicos voláteis. Para análises por purga e captura (*purge and trap*), alíquotas de metanol com volumes menores que 0,2 mL são normalmente transferidas para um recipiente contendo 5 mL de água livre de compostos orgânicos. Para análise por *headspace*, alíquotas de metanol com volumes até 1,0 mL, dependendo do detector e dos analitos de interesse, podem ser transferidas para frascos contendo 10 mL de água livre de compostos orgânicos. Quando houver a possibilidade de reanálise da amostra de extrato, uma alíquota do extrato deve ser arquivada transferindo-a para um frasco vedado (por exemplo, 2 mL) com uma tampa com septo de teflon.

A pesagem periódica do recipiente da amostra pode ser utilizada para determinar se uma vedação hermética está sendo mantida, isto é, se não ocorre qualquer perda de peso de metanol.

10.2 Particionamento de vapor

Dispersar completamente as amostras em água, se possível, por agitação, vortex ou por ultrassom. Esta mistura do material sólido com a solução aquosa não só ajuda a evitar o entupimento da agulha utilizada para aspersão nos sistemas de purga, mas também auxilia na obtenção de um estado de equilíbrio por meio da completa exposição da amostra à solução de particionamento.

Para aumentar a partição para a fase de vapor, sistemas automáticos de análise por purga e captura (*purge and trap*) ou volatilização para o espaço superior do frasco (*headspace*) aquecem a amostra a uma temperatura selecionada (tipicamente, 40 °C para *purge and trap*, e igual ou maior que 40 °C para *headspace*) antes da remoção de vapores para análise.

Anexo A (informativo)

Informações adicionais

A.1 Informações relacionadas à coleta e manuseio de amostras para análises de COV

A.1.1 Os compostos orgânicos voláteis (COV) estão entre os contaminantes do solo mais frequentemente identificados nas áreas contaminadas. Como alguns COV são potencialmente mutagênicos, carcinogênicos, teratogênicos, muitas vezes eles são fatores-chave para o processo de avaliação de riscos desses locais. Estas avaliações de risco e outras decisões sobre a remediação dependem de uma compreensão exata dos níveis e extensão da contaminação por COV presente nos solos e em outros materiais.

A.1.2 Na maioria dos materiais COV coexistem em fases gasosas, líquidas e sólidas (sorvidas). O equilíbrio de COV que existe entre estas fases é controlado por propriedades físico-químicas, propriedades dos materiais e variáveis ambientais. A perda não contabilizada de analitos a partir de qualquer fase pode tornar a amostra não representativa do material de que foi coletada. Por esta razão, a coleta, o manuseio e a análise da amostra devem ser realizados sob condições que mantenham a integridade de todas as fases presentes.

A.1.3 Em geral, as perdas não controladas de COV de materiais ocorrem por meio de dois mecanismos: volatilização e biodegradação. Perdas por volatilização ocorrem sempre que moléculas gasosas, que têm coeficientes de difusão até quatro ordens de grandeza maior do que os coeficientes de difusão de líquidos, circulam livremente. Por este motivo, sempre que uma nova superfície é exposta, ocorrem perdas de COV. A extensão das perdas de COV depende da concentração da fase de vapor (pressão de vapor do analito) da área superficial exposta, da duração da exposição, da porosidade da matriz e, em alguns casos, das condições meteorológicas.

A.1.4 A degradação biológica de COV em amostras é geralmente dominada por processos aeróbios porque muitos métodos convencionais intrusivos de coleta expõem a amostra à atmosfera. A taxa desta degradação biológica é dependente de vários fatores, incluindo a população microbológica endógena, as propriedades químicas do COV e a temperatura. Desde que quantidades suficientes de receptores de elétrons, nutrientes e umidade estejam presentes, os micróbios endógenos continuam a degradar aerobicamente os compostos, mesmo quando armazenados a 4 °C. Compostos aromáticos não halogenados são bastante suscetíveis a este mecanismo de perda. Para inibir a biodegradação destes compostos, a amostra pode ser imersa em metanol, congelada (ver A.2), ou acidificada para um pH igual ou menor que 2.

A.1.5 Um procedimento de amostragem que não consegue garantir a integridade de todas as fases de COV é a coleta de uma amostra bruta utilizando um dispositivo do tipo espátula para encher completamente um frasco para armazenamento e transporte da amostra. Não é possível controlar a exposição da área superficial de amostras coletadas e transferidas com dispositivos do tipo espátula. Além disso, no processo de enchimento completo de um frasco com amostra desestruturada, frequentemente, as superfícies de vedação têm sua função comprometida (devido à sujeira depositada nestas superfícies no momento do enchimento), não permitindo uma estanqueidade do vapor durante o armazenamento. Por estes motivos, considera-se que este procedimento pode reduzir as concentrações a valores inferiores a 10 % da contaminação *in situ*.

A.1.6 Outro procedimento de baixo desempenho é o recobrimento de recipientes plásticos (*liners*) com folhas de teflon ou de alumínio para o transporte e armazenamento da amostra, porque estas barreiras não servem como selos herméticos. Folhas de teflon com apenas 0,05 mm ou 0,08 mm de espessura são facilmente transpassadas pelos vapores de COV. Formulações elásticas de PTFE (por exemplo, fita teflon) apresentam taxas de penetração de COV muito maiores do que as formulações semitranslúcidas não elásticas. Uma vedação hermética muitas vezes não é alcançada com a utilização de folha de alumínio porque quando este material é dobrado sobre a extremidade do recipiente plástico "*liner*", ele às vezes corrói, permitindo a formação de pequenos orifícios. A adição de tampas de plástico e fita de vedação não melhora o desempenho do teflon ou do papel de alumínio, uma vez que plásticos flexíveis absorvem COV e que fitas de vedação muitas vezes contêm compostos orgânicos voláteis no adesivo, o qual pode servir como uma fonte potencial de COV não oriunda do local amostrado.

A.1.7 Os procedimentos discutidos nesta Norma são projetados para limitar as perdas de COV por volatilização e biodegradação. Isto é conseguido salientando que:

- a) as amostras sejam coletadas a partir de superfícies recém-expostas;
- b) a coleta e a transferência da amostra sejam realizadas de forma rápida e com o mínimo de perturbação de seu estado físico;
- c) as amostras sejam mantidas em condições que assegurem a retenção dos analitos de interesse; e
- d) no caso de amostras coletadas para análises por métodos de particionamento de vapor (purga e captura ou volatilização para o espaço superior do frasco), deve ser garantido que a vedação hermética do frasco nunca seja violada antes da análise.

A.1.8 Uma fonte adicional de imprecisão nas análises de COV é a sua extração incompleta do material amostrado. Esta fonte de erro pode ser devido às diferenças entre os métodos de preparação de amostras (ou seja, a extração de metanol *versus* particionamento de vapor) ou pela cinética dos processos de dessorção. Em geral, quando aumenta o conteúdo de carbono orgânico total do endógeno em uma matriz, pode-se esperar que as recuperações utilizando métodos de particionamento de vapor sejam menores em comparação com métodos de extração por metanol, particularmente para os analitos mais hidrofóbicos. Foi demonstrado que calor ou ultrassom, ou ambos, aceleram os processos de dessorção (isto é, a transferência de massa do analito a partir da matriz de amostra para a fase de vapor ou para o metanol); conseqüentemente, estes passos mais agressivos de extração devem ser considerados quando for necessária a obtenção de uma concentração total de COV. Em alguns casos, a extração incompleta devido a qualquer método usado ou à cinética associada com a liberação de compostos orgânicos voláteis a partir de uma dada matriz, pode resultar em uma subestimação (podendo chegar a uma ordem de grandeza) da concentração total de COV presente em uma amostra.

A.2 Informações sobre preservação de amostras por meio de armazenamento em baixas temperaturas

A.2.1 A perda de COV devido à degradação biológica pode ser diminuída armazenando as amostras em baixa temperatura, por exemplo, em um congelador programado a $(-12 \pm 5) ^\circ\text{C}$. Este método de preservação oferece diversas vantagens sobre a opção recomendada de preservação química em campo, como:

- a) nenhum conhecimento prévio das concentrações de COV é necessário;
- b) evita restrições de transporte de amostras preservadas com material inflamável;

- c) a equipe de campo não tem que lidar com soluções químicas ou pesar as amostras; e
- d) pode ser utilizado para preservar em solos carbonáticos.

Uma preocupação adicional com a acidificação da amostra é que em algumas amostras de solo tem sido observada a formação de acetona.

A.2.2 Baixas temperaturas para congelar uma amostra de solo podem ser alcançadas com uma caixa térmica e a partir da mistura de sal de cozinha e gelo, ou utilizando gelo seco. É recomendado que, sempre que possível, um congelador seja preferencialmente utilizado invés da caixa térmica com a mistura citada anteriormente. Outros métodos para alcance de baixas temperaturas capazes de congelar o solo são destinados para uso em curto prazo (1 dia a 3 dias), e só devem ser utilizados quando as seguintes precauções forem tomadas:

- a) ao usar sal e gelo, esta mistura deve ser acondicionada em sacos plásticos;
- b) uma caixa térmica de boa qualidade deve ser utilizada e este refrigerante deve ser substituído quando a temperatura atingir $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- c) uma caixa de isopor com paredes espessas deve ser usada, de modo que cerca de dois terços do seu volume esteja cheio com sacos contendo uma proporção em massa de 1:3,6 de sal de cozinha para gelo, inicialmente estabelecendo uma temperatura de $(-14 \pm 3)\text{ }^{\circ}\text{C}$, e mantendo abaixo de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por até 20 h. No entanto, um período mais curto de refrigeração abaixo de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ é provável, caso a caixa térmica tenha sido aberta com frequência para adicionar ou retirar amostras;
- d) se for usado gelo seco, este deve ser colocado abaixo e acima dos frascos das amostras, não entrando em contato direto com eles

Isto pode ser feito colocando os frascos das amostras dentro de uma caixa de papelão, que é então colocada no interior da caixa térmica contendo gelo seco embalado em torno da caixa de amostras. Esta precaução é necessária porque quando o gelo seco entra em contato direto com alguns materiais plásticos, estes podem vir a rachar, ou podem ainda causar a falha na vedação de um frasco por causa dos materiais (por exemplo, vidro e plástico) que têm diferentes propriedades contráteis. A temperatura no interior de uma caixa térmica com o gelo seco geralmente não pode ser mensurada com termômetros convencionais, uma vez que esta geralmente está abaixo de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta temperatura extremamente baixa pode afetar a integridade da vedação dos frascos das amostras. Existem também algumas preocupações especiais no transporte com o uso destes dois refrigerantes temporários. Para a mistura de sal e gelo, o prazo e as condições de transporte devem ser cuidadosamente controladas para que a temperatura na caixa térmica permaneça abaixo de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Quando o gelo seco for usado como refrigerante, uma placa deve ser colocada no lado de fora da caixa térmica identificando a presença e sinalizando o peso do mesmo.

A.3 Técnicas para triagem e subamostragem de solo subsuperficial para análise de COV

A.3.1 As duas técnicas descritas a seguir foram desenvolvidas para fornecer meios de triagem e subamostragem de solo a partir de amostras de solo acondicionadas em *liner* plástico com o objetivo de reduzir o potencial de perda de COV durante a execução destes trabalhos.

A.3.1.1 Para a técnica de amostragem de solo subsuperficial usando uma ferramenta de corte, o *liner* de PVC com a amostra de solo, que tem aproximadamente 1 mm de espessura, é trazido para a

superfície, removido do amostrador tubular e colocado em um suporte de metal (com perfil em V) para que fique estabilizado durante a subamostragem. Uma ferramenta de corte (serra copo) acoplada a uma furadeira portátil é usada para cortar círculos no *liner* (ver Figura A.1 e Exemplo).

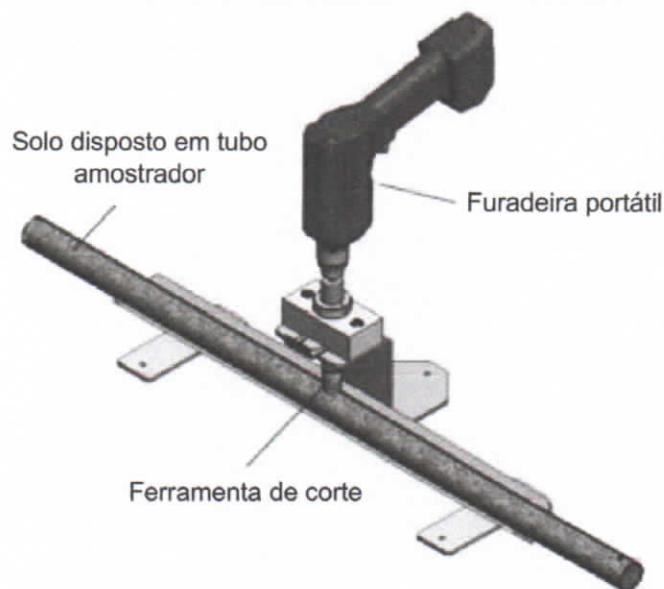


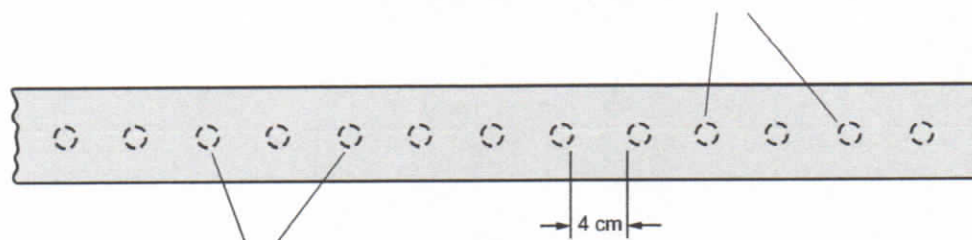
Figura. A.1 – Ferramenta de corte para perfuração do *liner* e coleta de amostra

EXEMPLO Ferramenta para perfuração do *liner*:

Material: aço inoxidável, diâmetro de 2,1 cm e extensão de 2,9 cm (Definido em função do diâmetro do amostrador manual). A extremidade de corte deve ser oca, sem broca-guia central, e possuir a extremidade chanfrada para ter um corte afiado e permitir a perfuração do invólucro sem perfurar o solo. No que diz respeito ao aquecimento pelo uso de uma ferramenta de corte rotativa e o efeito disto sobre a concentração de COV, ver A.3.3.1.

A.3.1.2 As perfurações podem ser feitas ao longo do *liner* em espaçamento definido no projeto de amostragem, ou baseado em observações de campo e experiência. As perfurações podem ser feitas ao longo do comprimento do invólucro que está completamente preenchido com solo, para uma leitura de COV e coleta das amostras. Devem ser efetuadas perfurações distintas para fazer a medição de COV e para coletar a amostra, o mais próximo possível uma da outra (ver Figura A.2). A parte do *liner* que não está completamente preenchida com solo não pode ser usada para varredura. A perfuração deve ter o diâmetro necessário para uma introdução fácil da ferramenta de amostragem (amostrador tubular) manual a ser usada para a amostragem ou a tubulação de medição de COV. O espaço acima do solo exposto pela perfuração pode ser usado para fazer uma leitura de varredura de COV usando um PID ou outro analisador portátil de COV, para determinar qual ponto do *liner* seria mais apropriado para a coleta de amostras de solo para análise de COV. Para a coleta da amostra após a perfuração do *liner*, o amostrador manual deve ser rapidamente introduzido no furo para a coleta da amostra de solo (ver Notas 1 e 2). Se a amostra é coletada usando uma ferramenta de perfuração manual para sua transferência para um frasco de amostragem, a amostra obtida deve ser colocada imediatamente no frasco apropriado que foi selecionado para o armazenamento e transporte até o laboratório. Se a amostra for coletada em um amostrador manual desenvolvido para armazenar e transportar a amostra até o laboratório, o amostrador deve ser imediatamente tampado, assegurando que a superfície de selamento está limpa (ver 8.1.1.2 e 9.1).

Perfurações realizadas no *liner* (recipiente plástico descartável) para coleta de amostra (diâmetro necessário para acomodar a ferramenta de perfuração)



Perfurações realizadas de 6 mm de diâmetro no *liner*, para realização de leituras de VOC

Figura A.2 – Perfuração do *liner* para varredura de COV e coleta da amostra do solo

NOTA 1 Devido ao fato do *liner* ter uma espessura aproximada de 1 mm, somente uma pequena quantidade de material do corte é gerado quando a perfuração é realizada. Este material cortado tende a acumular fora do testemunho de solo coletado e exposto para a amostragem, por outro lado, se algum fragmento de corte cair no solo exposto, este deve ser rapidamente removido antes da coleta da amostra de solo.

NOTA 2 Outra possibilidade é efetuar um corte transversal do *liner* na posição selecionada para amostragem após a varredura, cortar o testemunho de solo usando um fio de nylon, e rapidamente efetuar a coleta na parte central do testemunho, desde que sua estrutura seja mantida após o corte.

A.3.2 Um estudo de campo mostrou que a concentração de COV (Tricloroetileno, 1,1,1-Tricloroetileno e is-1,2-Dicloroetileno) pode ser diminuída nos solos com textura grossa/arenosa coletados em um *liner* aberto no sentido longitudinal, e o solo exposto ao ambiente atmosférico. Isto ocorre devido à exposição das partículas de solo à atmosfera durante a realização da varredura de COV e quebra da estrutura da amostra durante a coleta e preenchimento do frasco. As técnicas apresentadas anteriormente possibilitam uma varredura fácil, sem causar a perda da estrutura/integridade da amostra a ser coletada para análise química. Estas técnicas mantêm a integridade da amostra durante a coleta e possibilitam um tempo curto de exposição do solo à atmosfera.

A.3.3 Um estudo de campo demonstrou que quando é cortada uma tira do *liner* no sentido longitudinal, o solo é exposto para varredura e amostragem, se o solo tiver uma textura argilosa firmemente compacta, não é observada diferença estatística em nível de confiança de 95 % nas concentrações de COV medidas (clorofórmio, tetracloreto de carbono, tricloroetileno, benzeno, etilbenzeno e o-xileno) em amostras coletadas do solo exposto, quando comparadas com as amostras coletadas usando a técnica descrita em A.3.1.1. A temperatura ambiente durante estes estudos variou entre 28 °C e 33 °C.

Estes estudos indicaram também que não ocorre perda significativa pela geração de calor com o uso da ferramenta de corte, que geram um aquecimento desprezível. A broca de corte deve ser descontaminada ou trocada entre cada perfuração, assim um aquecimento pelo uso contínuo não ocorrerá.

A.3.4 Os resultados discutidos em A.3.2 e A.3.3 sugerem que para solos desestruturados, com textura grossa ou arenosos, devem ser usadas as técnicas descritas acima, para prevenir a perda de COV durante a reamostragem do tubo. Por outro lado, em solos com textura argilosa bem estruturada, esta precaução extra parece não ser necessária, de acordo com os dados atualmente disponíveis.

A.4 Teste de presença de carbonatos

A.4.1 Amostras de solo ou resíduos podem conter carbonatos que podem gerar dióxido de carbono (CO_2) quando em contato com conservantes ácidos. A geração de CO_2 pode expulsar COV e causar falha na vedação dos frascos de amostragem devido ao aumento da pressão dentro dos recipientes. Para determinar se os carbonatos estão presentes no resíduo ou no solo, o seguinte teste deve ser realizado:

- a) umedecer com água aproximadamente 1 g de material da amostra colocado sobre uma superfície de vidro de relógio ou semelhante, e então, misturar para remover qualquer ar aprisionado;
- b) adicionar gota a gota uma solução fria de 4N HCl ao material umedecido, enquanto se observa a ocorrência de efervescência usando uma lupa. Se ocorrer efervescência (rápida formação de bolhas), então a preservação por acidificação não é apropriada. se não for observada a efervescência, as amostras podem ser preservadas por acidificação.
- c) para determinar a quantidade de ácido clorídrico, ou bissulfato de sódio, necessária para se obter um pH de 2 ou menor, adicionar a quantidade prescrita (usualmente 5 g) de material da amostra a um recipiente contendo 5 mL de água, misturar bem, em seguida, adicionar lentamente um destes ácidos enquanto se monitora o pH. Determinado o volume ou massa de ácido necessário para atingir um pH de 2 ou menos, este ser então adicionado aos frascos de amostragem contendo 5 mL de água, antes da adição de amostras de materiais semelhantes.

Bibliografia

- [1] EPA/600/R-00/066), Integrity of vial seals
- [2] Minnich, M., Behavior and Determination of Volatile Organic Compounds in Soil: A Literature Review. EPA 600/R-93/140, National Exposure Research Laboratory, Las Vegas, NV, 1993.
- [3] Lewis, T. E., Crockett, A. B., Siegrist, R. L., and Zarrabi, K., Soil Sampling and Analysis for Volatile Organic Compounds, *Environmental Monitoring and Assessment*, 1994, 30: 213-246.
- [4] Hewitt, A. D., Lukash, N. J. E., Sampling for In-Vial Analysis of Volatile Organic Compounds in Soil, *Am. Environ. Lab*, 1996, 7: 15-19.
- [5] Siegrist, R. L., Jenssen, P. D., Evaluation of Sampling Method Effects on Volatile Organic Compounds Measurements in Contaminated Soils, *Environ. Sci. Technol.*, 1990. 24: 1387-1392.
- [6] Hewitt, A. D., Chemical Preservation of Volatile Organic Compounds in Soil, 1995, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 31, 67-70.
- [7] Urban, M. J., Smith, J. S., Schultz, E. K., Dickinson, R. K., Volatile Organic Analysis of a Soil Sediment or Waste Sample, Fifth Annual Waste Testing and Quality Assurance Symposium, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1989, II-87-II-101.
- [8] Ilias, A. M., Jeager, C., Evaluation of Sampling Techniques for the Analysis of Volatile and Total Recoverable Petroleum Hydrocarbons (TRPH) by IR, GC, and GC/MS Methods. In: Kostecki P. T.,
- [9] Calabrese E. J., Bonazountas M., Eds, *Hydrocarbon Contaminated Soils*, Vol 3, Chelsea, MI, Lewis Publishers, 1993, 3: 147-165.
- [10] Hewitt, A. D., Jenkins, T. F., Grant, C. L., Collection, Handling, and Storage: Keys to Improved Data Quality for Volatile Organic Compounds in Soil. *Am. Environ. Lab*, 1995, 7: 25-28.
- [11] Liikala, T. L., Olsen, K. B., Teel, S. S., Lanigan, D. C., Volatile Organic Compounds: Comparison of Two Sample Collection and Preservation Methods. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 3441-7.
- [12] Smith, J. S., Enj, L., Comeau, J., Rose, C., Schulte, R. M., Barcelona, M. J., Kloop, K., Pilgrim, M. J., Minnich, M., Feenstra, S., Urban, M. J., Moore, M. B., Maskarinec, M. P., Siegrist, R., Parr, J., and Claff, R. E., Volatile Organic Compounds in Soil: Accurate and Representative Analysis, 3152-4/96/0693, American Chemical Society, 1996, pp. 693-704.
- [13] Hewitt, A. D., Storage and Preservation of Soil Samples for Volatile Compound Analysis, USA Cold Regions Research and Engineering Laboratory, *Special Report 99-5*, 1999.
- [14] Sawhney, B. L., Pignatello, J. J., and Steinberg, S. M., Determination of 1,2 dibromoethane (EDB) in Field Soils: Implications for Volatile Organic Compounds, *J. Environ. Qual.*, 1998, 17: 149-52.
- [15] Hewitt, A. D., Miyares, P. H., Leggett, D. C., Jenkins, T. F., Comparison of Analytical Methods for Determination of Volatile Organic Compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26: 1932-8.

- [16] Askari, M. D. F., Maskarinec, M. P., Smith, S. M., Beam, P. M., and Travis, C. C., Effectiveness of Purge-and-trap for Measurement of Volatile Organic Compounds in Aged Soils, *Analytical Chemistry*, 1996, 68: 3431-3433.
- [17] Minnich, M. M., Zimmerman, J. H., and Schumacher, B. A., Extraction Methods for Recovery of Volatile Organic Compounds from Fortified, Dry Soils, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1996, 79: 1198-1204.
- [18] Ball, W. P., Xia, G., Durfee, D. P., Wilson, R. D., Brown, M. J., and Mackay, D. M., Hot Methanol Extraction for the Analysis of Volatile Organic Chemicals in Subsurface Core Samples from Dover Air Force Base, Delaware, *Ground Water Monitoring and Remediation*, 1997, 17: 104-21.
- [19] Hewitt, A. D., Comparison of Sample Preparation Methods for the Analysis of Volatile Organic Compounds in Soil Samples: Solvent Extraction versus Vapor Partitioning, 1998, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 143-9.
- [20] Hewitt, A. D., Frozen Storage of Soil Sample for Volatile Organic Compound Analysis, *Environmental Testing and Analysis*, Vol 8 (5), 1999, pp. 18-25.
- [21] Sorini, S. S., Schabron, J. F., Rovani, J. F., Jr., En Core Sampler Performance: Storing Soil for VOC Analysis, *Soil and Sediment Contamination*, 2002, 11(1): pp. 19-40.
- [22] Sorini, S.S., Schabron, J. F., Sanderson, M. M., *Soil Samplers: Evaluation of Techniques for Sampling Subsurface Soil Cores for VOC Analysis. RI Report to DOE under Cooperative Agreement DE-FC26-98FT40323. In Press.*