

OCORRÊNCIA DE POLUENTES ORGÂNICOS VOLÁTEIS E SEMI-
VOLÁTEIS COM POTENCIAL TÓXICO EM AMBIENTES
INTERNOS

CAMILA RAMOS DE OLIVEIRA NUNES

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JULHO DE 2018

OCORRÊNCIA DE POLUENTES ORGÂNICOS VOLÁTEIS E SEMI-
VOLÁTEIS COM POTENCIAL TÓXICO EM AMBIENTES
INTERNOS

CAMILA RAMOS DE OLIVEIRA NUNES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciências Naturais (Área de Concentração: Ciências Naturais; linha de pesquisa: Ciências Ambientais).

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Canela

CAMPOS DOS GOYTACAZES

JULHO DE 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

N972

Nunes, Camila Ramos de Oliveira.

Ocorrência de Poluentes Orgânicos Voláteis e Semi-Voláteis com Potencial Tóxico em Ambientes Internos / Camila Ramos de Oliveira Nunes. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2018.

197 f. : il.

Bibliografia: 172 - 183.

Tese (Doutorado em Ciências Naturais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2018.

Orientadora: Maria Cristina Canela Gazotti.

1. Ambientes Internos. 2. COV. 3. Formaldeído. 4. HPA. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 500

OCORRÊNCIA DE POLUENTES ORGÂNICOS VOLÁTEIS E SEMI
VOLÁTEIS COM POTENCIAL TÓXICO EM AMBIENTES
INTERNOS

CAMILA RAMOS DE OLIVEIRA NUNES

Tese apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Ciências Naturais, como
requisito parcial para obtenção do título
de Doutora em Ciências Naturais (Área
de Concentração: Ciências Naturais;
linha de pesquisa: Ciências
Ambientais).

Aprovada em 27 de julho de 2018.

Comissão Examinadora:



Prof^ª. Dr^ª. Roberta Cerasi Urban (UFSCar – LBA)



Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva (UENF - LCFIS)



Prof^ª. Dr^ª. Cibele Maria Stivanin de Almeida (UENF - LCQUI)



Prof^ª. Dr^ª. Maria Cristina Canela (UENF - LCQUI)

*À dona Célia, por ter sido
meu exemplo de amor
incondicional.*

AGRADECIMENTOS

Depois de 11 anos na UENF é difícil começar os agradecimentos. Não que eu vá abandonar o GPQA, o Lab 103 ou a professora Cristina. Mas é que agora eu sinto que, depois de graduação, mestrado e doutorado, um ciclo se fecha e outro se inicia. É preciso finalizar, e então os agradecimentos dessa tese tem um sentido muito especial para mim.

Ao longo desses anos conheci pessoas incríveis, outras nem tanto. Pessoas que eu vou levar pra sempre comigo pra onde eu for, e outras que nunca mais vou ouvir falar. Mas todas essas pessoas fizeram parte do que a UENF foi pra mim. Minha segunda casa. Local de encontro com os amigos. Lugar onde aprendi a minha grande profissão que é ser professora. Lugar que me fez sorrir muito, mas que também me fez chorar muito. De saudade de casa, da mãe, dos meus avós, da roça, de vontade de largar tudo e voltar pra Varre-Sai. Mas não o fiz e aqui estou eu.

Nada disso teria sido possível se eu não tivesse a mãe maravilhosa que eu tenho. Minha maior incentivadora, meu porto seguro. Que projetou nas filhas tudo aquilo que ela não pode fazer. A verdade é que eu tenho uma família linda, cheia de defeitos, mas com muito amor. Uma família que não me faltou em momento algum, que sempre me apoiou em todas as decisões. Sou muito grata por tê-los na minha vida. Principalmente por ter um pedacinho dela aqui tão pertinho de mim. A Carol é hora minha mãe, hora minha irmã, hora minha melhor amiga e tem hora que ela é isso tudo junto. Não sei o que seria de mim sem você por perto.

Mas depois de tanto tempo fora de casa, a gente vai formando outras famílias. Sim! Famílias, no plural. O Lab 103 é uma dessas minhas famílias, a família com quem eu mais passei o meu tempo durante esses 11 anos. Quando a gente tem toda a formação acadêmica em um lugar só, tem o prazer de ver pessoas vindo e indo. E foi muita gente que já passou pelo Lab 103, foi muita gente que conquistou suas metas e foi atrás do que ainda tem pra conquistar. Tanta gente que nem me arrisco a nomear. Só sei que quem passou e quem está também fez parte da minha trajetória.

O Lab 103 é um lugar mágico, onde quando você menos espera alguém te chama pra tomar um café e lá se foi a tarde toda conversando, naquela salinha que de computador só tem a bancada. Muitas vezes, foram essas tardes “perdidas” que me animaram para continuar no dia seguinte. Por isso insisto em dizer, o café tem que continuar! Pessoas lindas do Lab 103, muito obrigada por fazerem meus dias de luta, dias tão alegres. Amigos do GPQA, obrigada por dividirem comigo os melhores congressos e as piores reuniões de grupo, estou falando daquelas em que a gente sabia que a Cris ia brigar.

Mas minha chegada do GPQA só foi possível graças à uma amiga sem igual. Cansada de me ver trabalhando de domingo a domingo, Amanda me ofereceu para a Cris. Foi quase uma venda de mão de obra qualificada, mas não posso reclamar, foi o empurrãozinho que faltava para que eu me enxergar na vida acadêmica. A Amanda, assim como a Kalyne, foram meus presentes da graduação. Amigas que levarei comigo para o resto da vida.

E aí no meio de tanta gente, eu encontrei meus anjos, ou melhor, minhas anjas. Duas pessoas que eu não tenho condição de dizer o quanto são importantes na minha vida. Thata e Poly, são presentinhos da UENF/GPQA, as irmãs que eu escolhi. E não precisam ficar com medo de eu ir embora, somos mais que 160 km.

Outras duas pessoinhas muito importantes, principalmente do decorrer desse trabalho, são a Iza e o Rodrigo. Esses eu posso falar que foram presentes da Cristina. Dois amigos a quem sou muito grata por toda ajuda, apoio, discussão, insistência e persistência. Vocês foram fundamentais nesse trabalho.

Nesse mesmo grupo de pessoas que desembolaram o meio de campo, ainda pude contar com a Cibele (aqui ela não era a professora, mas a amiga) e com o Murilo. Como tratar meus dados sem vocês dois? Muito agradecida pela paciência de vocês ao me explicarem quimiometria. Aprendendo a amar.

Ainda tem aquela família que não depende de estar ou não na UENF, mas que de alguma forma me ensinou muito e me deu o apoio que eu precisava, mesmo que sem saber, para que eu continuasse minha jornada. Essas pessoas são os meus amigos. Pessoas que viram o meu melhor e o meu pior mas que continuam ali, porque são os meus amigos. O mais legal nessa coisa de amigos é que quando você acha que o grupo já está formado, aparecem pessoas novas

que transformam a sua vida, que te mostram o outro lado, que chegam pra somar. Não vou me arriscar ao colocar nomes aqui, pois vou acabar me esquecendo de alguém. Não tenho tantos assim, mas eu tenho os melhores.

E para que eu conseguisse terminar, na minha correria de sempre, não posso deixar de agradecer à minha família IFF *campus* Itaperuna, principalmente aos colegas da Coordenação de Química, por terem me concedido o tão desejado afastamento para capacitação. Eu vim, mas agora eu volto cheia de ideias para o nosso curso superior.

E o maior agradecimento, vai pra chefe. Obrigada por tanto conhecimento compartilhado, por tantas oportunidades oferecidas, por ter confiado em mim quando eu mesma já não tinha esperanças. Eu devia estar brava por que você me roubou um mês de escrita, mas estou muito feliz por você estar indo fazer o que gosta. Na volta a gente conversa sobre a nossa parceria. Enquanto isso vamos tirar férias de nós, rsrs.

Deu pra entender agora o porquê de ser tão difícil pra mim agradecer? Vivi momentos maravilhosos (e ruins também) nesse ciclo. E foram esses momentos que me fizeram ser quem eu sou.

Obrigada, meu Deus, por me permitir desfrutar de tanta coisa boa, de tanta companhia agradável, de tantos momentos únicos. Obrigada, meu Deus, por não me deixar desistir, por me tornar um pouco mais resiliente a cada dia.

Aos membros da banca, professoras Roberta e Cibele e professor Marcelo, fica a minha gratidão por terem aceito o meu convite e por estarem fazendo parte desse momento muito especial para mim.

RESUMO

Título: OCORRÊNCIA DE POLUENTES ORGÂNICOS VOLÁTEIS E SEMI-VOLÁTEIS COM POTENCIAL TÓXICO EM AMBIENTES INTERNOS

Autora: Camila Ramos de Oliveira Nunes

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Canela

Palavras Chaves: Ambientes internos, COV, HPA, Formaldeído.

O ser humano passa cerca de 90 % do seu tempo em espaços confinados. Uma das maiores preocupações em relação a este fato está relacionada à contaminação da atmosfera desses ambientes devido à presença de diversos compostos orgânicos, material particulado e bioaerossóis (que correspondem aos fungos e bactérias). Dentre os compostos orgânicos, podemos destacar as classes dos voláteis e dos semi-voláteis. Os compostos orgânicos voláteis (COV) podem ser carregados do meio externo para o interno por meio de ventilação natural, ou então serem liberados no ambiente por mobiliários, materiais de escritório, como impressoras e copadoras, e materiais de construção. Um importante COV avaliado nessa tese é o formaldeído. Dentre os compostos orgânicos semi-voláteis estão os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, HPA. Os HPA são provenientes de processos de combustão incompleta de compostos orgânicos e são associados à emissão do tráfego e queimadas. Porém também podem ser liberados por processos internos, como atividades de impressão. A exposição a estes compostos pode causar danos à saúde dos ocupantes uma vez que são potencialmente tóxicos. Diante disso, o objetivo desta tese foi avaliar e quantificar esses compostos em salas de mecanografias/fotocópias em dois *campis* do Instituto Federal de Educação e Tecnologia Fluminense (IFFluminense), em Guarus e em Itaperuna, contemplando o Norte e o Noroeste, respectivamente. Foram feitas quatro amostragens em cada local. As amostras de COV foram analisadas por termodesorção (TD) em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM). As amostras de HPA passaram, previamente, por um processo de extração que teve seus parâmetros ajustados por meio de um planejamento experimental 2^3 com repetição, e posteriormente, analisadas no CG-EM. As amostras de formaldeído foram extraídas e analisadas pela técnica de fluorescência. Os resultados obtidos foram tratados quimiometricamente para melhores interpretações e avaliação das possíveis fontes de contaminação. Os resultados obtidos para os COV sugerem que a principal fonte seja interna, devido as atividades desenvolvidas. Entretanto, principalmente para o IFF *campus* Campos Guarus, não se deve descartar fontes externas. Para o formaldeído, as fontes de liberação são internas, uma vez que não foi detectado esse composto nas amostras externas. A principal fonte de contaminação de HPA é o tráfego de veículos, ou seja, uma fonte externa. A concentração de HPA no ambiente não se mostrou correlacionada com o processo de impressão, uma vez que não houve correlação com o número de cópias impressas. Finalmente, a concentração encontrada para os todos compostos avaliados não ultrapassaram os limites estabelecidos pelas legislações vigentes, apesar da atmosfera conter vários compostos prejudiciais à saúde.

ABSTRACT

Title: OCCURRENCE OF VOLATILE AND SEMI-VOLATILE ORGANIC POLLUTANTS WITH TOXIC POTENTIAL IN INTERNAL ENVIRONMENTS

Author: Camila Ramos de Oliveira Nunes

Advisor: Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Canela

Keywords: Internal environment, VOC, PAH, Formaldehyde

Humans spend about 90% of their time indoors. One of the major concerns regarding this fact is related to the atmosphere contamination of these environments due to the presence of several organic compounds, particulate matter and bioaerosols (corresponding to fungi and bacteria). Among the organic compounds, we can highlight the volatile and semi-volatile class. Volatile Organic Compounds (VOCs) can be transported from the external into the interior environments by natural ventilation, or released by furniture, office supplies such as printers and copiers, and building materials. An important VOC evaluated in this work is formaldehyde. Among the semi-volatile organic compounds are polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). The PAHs are derived from processes of incomplete combustion of organic compounds and are associated with the vehicle emissions and burning vegetation. However, they can also be released by internal processes, such as print activities. Exposure to these compounds can cause damage to occupant health as they are potentially toxic. The aim of this thesis is evaluate and quantify these compounds in typewriters/photocopy rooms in two campus of the Federal Institute of Education and Technology Fluminense (IFFluminense), in Guarus and Itaperuna, covering North and Northwest, respectively. Four samples were taken at each site. The VOC samples were analyzed by thermal desorption (TD) in a gas chromatograph coupled at mass spectrometer (GC-MS). The HPA samples were extracted and their parameters were adjusted through 2³ factorial design, with repetition and then analyzed by GC-MS. The formaldehyde samples were extracted and analyzed by fluorescence technical. The results were treated by chemiometry for better interpretations and evaluations of possible sources of contamination. The results obtained for the VOCs suggest that the main source is internal from activities developed. However, especially for the IFF campus Campos Guarus, external sources should not be ruled out. For formaldehyde, the release sources are internal, since this compound was not detected in the external samples. The main source of HPA contamination is vehicular emissions (i.e. an external source). The concentration of HPA in the environment was not shown to be correlated with the printing process, since it was not observed as a correlation or number of printed copies. The concentration found for all evaluated compounds did not exceed the limits established by current legislation, although the atmosphere contains several compounds harmful to health.

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

A/PI – Área do pico do analito/Área do pico do padrão interno
ABRAF – Associação Brasileira de Produtores de Formol e Derivados
ACGIH – *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*
ACN – Acenaftileno
ACN – Acetonitrila
ADN – Ácido Desoxirribonucleico
ANT – Antraceno
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASE – *Accelerated Solvent Extraction*
BaA – Benzo[a]antraceno
BaP – Benzo[a]pireno
BbF – Benzo[b]fluoranteno
BkF – Benzo[k]fluoranteno
BTEX – Benzeno, Tolueno, Xilenos e Etilbenzeno
BTU – *British Thermal Unit*
BZP – Benzo[ghi]perileno
CG – Cromatografia Gasosa
CG-EM – Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro e Massas
CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
COSV – Compostos Orgânicos Semi-Voláteis
COV – Compostos Orgânicos Voláteis
CRI – Criseno
CV – Coeficiente de Variação
DBZ – Dibenz[a,h]antraceno
DCE – Detector De Captura De Elétrons
DCM – Diclorometano
DDL – 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina
DIC – Detector De Ionização Em Chama
DNA – *Deoxyribonucleic Acid*
DNPH – 2,4-dinitrofenil hidrazina
DPR – Desvio Padrão Relativo

DT – Dessorção Térmica
EM – Espectrômetro De Massas
EPA – *United States Environmental Protection Agency*
FEN – Fenantreno
FLU – Fluoreno
GC – *Gas Chromatograph*
HCA – *Hierarchical cluster analysis*
HEX – Hexano
Hi-Vol – High-volume
HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC - *High Performance Liquid Chromatography*
I/O – *Indoor/Outdoor*
IARC – International Agency for Research on Cancer
IFF – Instituto Federal Fluminense
IN – *Indoor*
IND – Indeno[1,2,3-cd]pireno
INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LD – Limite de Detecção
LQ – Limite de Quantificação
LT – Limite de Tolerância
MBTH - hidrazona de 3-metil-2-benzotiazolona
MDF – *Medium-Density Fiberboard*
Med-Vol – Medium-Volume
MeOH – Metanol
MP – Material Particulado
NIOSH – *National Institute for Occupation Safety and Health*
NIST – *National Institute of Standards and Technology*
NR – Norma Regulamentadora
OMS – Organização Mundial da Saúde
OSHA – *Occupational Safety and Health Administration*
OUT – *Outdoor*
PFPH – 2,3,4,5,6-pentafluorofenil hidrazina
PFTBHA – O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzil) hidroxilamina

PI – Padrão Interno
PIR – Pireno
POP – Poluentes Orgânicos Persistentes
PR – Pressão Relativa
PTFE – Politetrafluoroetileno
PUF – *Polyurethane Foam*
QAI – Qualidade do Ar Interior
r – Coeficiente de Correlação
SCOEL – *Scientific Committee on Occupational Exposure Limits*
SIM – *Selective Ion Monitoring*
SPE – *Solid Phase Extration*
SRM – *Standard Reference Material*
STEL - *Short-Term Exposure Limit*
TD – *Termic Dessorption*
TWA – *Time-Weighted Average*
UV/Vis – Ultravioleta na Região Visível
WHO – *World Health Organization*
XAD – polímero poroso utilizado como adsorvente
 λ_{em} - comprimento de onda de emissão
 λ_{exc} – comprimento de onda de excitação

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Vista aérea da cidade de Itaperuna. Localização do Instituto Federal Fluminense <i>campus</i> Itaperuna (-21,187522, -41,929803). <i>Fonte: Google Maps.</i>	27
Figura 2. Planta do Instituto Federal Fluminense <i>campus</i> Itaperuna. Em destaque o Bloco B, onde está localizada a mecanografia.....	28
Figura 3. Planta do Bloco B do IFF <i>campus</i> Itaperuna. Em A está indicada a localização da mecanografia (ponto de coleta interna) e em B está indicado o <i>hall</i> principal (ponto de coleta externa).	29
Figura 4. Mecanografia do Instituto Federal Fluminense <i>campus</i> Itaperuna. ...	29
Figura 5. Vista aérea da cidade de Campos dos Goytacazes. Localização do Instituto Federal Fluminense <i>campus</i> Campos Guarus (-21,734280, -41,323526). <i>Fonte: Google Maps.</i>	30
Figura 6. Planta do Instituto Federal Fluminense <i>campus</i> Campos Guarus. Em destaque o Bloco D, onde está localizada a mecanografia.....	31
Figura 7. Planta do Bloco D do IFF <i>campus</i> Campos Guarus. Em A está indicada a localização da mecanografia (ponto de coleta interna) e em B está indicado o <i>hall</i> principal (ponto de coleta externa).....	32
Figura 8. Mecanografia do Instituto Federal Fluminense <i>campus</i> Campos Guarus.	32
Figura 9. Tipos de amostradores utilizados coleta de ar. Em a) sacos de Tedlar®, em b) recipientes de metal (<i>canisters</i>) e em c) seringas.	43
Figura 10. Materiais utilizados como adsorvente. Em a) carvão ativado e em b) tenax.	44
Figura 11. Tubos de aço inoxidável e tubos de vidro preenchido com material adsorvente.....	44
Figura 12. Desenho esquemático do funcionamento de um equipamento de dessorção térmica (Adaptado: Folder Shimadzu TD-5000).	48
Figura 13. Aparatos utilizados para amostragens de COV: tubo de vidro preenchido com Tenax TA® acoplado a uma bomba de sucção.....	52
Figura 14. Equipamento utilizado para análise dos COV por dessorção térmica (DT) acoplado a um cromatógrafo a gás (CG) com detector de espectrometria de massas (EM).	53
Figura 15. Cromatogramas sobrepostos dos padrões analíticos. Em preto cromatograma dos compostos aromáticos e em rosa cromatograma dos aldeídos, terpenos e cetona.	57
Figura 16. Perfil cromatográfico para as amostras da campanha 1 no IFF <i>campus</i> Itaperuna. Em preto a amostra A1, em rosa a amostra A2, em azul a amostra A3 e em marrom a amostra A4.....	68

Figura 17. Perfil cromatográfico para as amostras da campanha 1 no IFF <i>campus</i> Campos Guarus. Em preto a amostra A1, em rosa a amostra A2, em azul a amostra A3 e em marrom a amostra A4.	68
Figura 18. Cromatograma da amostragem A2 da campanha 2 do IFF <i>campus</i> Campos Guarus (em rosa) sobreposto ao cromatograma de análise do branco referente à essa campanha (em preto).	70
Figura 19. Concentração dos COV no interior da mecanografia do IFF <i>campus</i> Itaperuna nas amostras da campanha 1, em 18/10/2017.	74
Figura 20. Concentração dos COV no interior da mecanografia do IFF <i>campus</i> Itaperuna nas amostras da campanha 2, em 27/11/2017.	75
Figura 21. Concentração dos COV no interior da mecanografia do IFF <i>campus</i> Itaperuna nas amostras da campanha 3, em 18/12/2017.	75
Figura 22. Concentração dos COV no interior da mecanografia do IFF <i>campus</i> Campos Guarus nas amostras da campanha 1, em 25/10/2017.	76
Figura 23. Concentração dos COV no interior da mecanografia do IFF <i>campus</i> Campos Guarus nas amostras da campanha 2, em 08/11/2017.	77
Figura 24. Concentração dos COV no interior da mecanografia do IFF <i>campus</i> Campos Guarus nas amostras da campanha 3, em 29/01/2018.	77
Figura 25. Comparação entre as concentrações totais de COV para amostras internas (IN) e externas (OUT) na campanha de coleta 3 no IFF <i>campus</i> Itaperuna.	78
Figura 26. Comparação entre as concentrações totais de COV para amostras internas (IN) e externas (OUT) na campanha de coleta 3 no IFF <i>campus</i> Campos Guarus.	79
Figura 27. Concentração total de COV na atmosfera interna, umidade e temperatura no IFF <i>campus</i> Itaperuna durante as amostragens.....	80
Figura 28. Concentração total de COV na atmosfera interna, umidade e temperatura no IFF <i>campus</i> Campos Guarus durante as amostragens.....	80
Figura 29. Dendrograma obtido para os parâmetros avaliados durante cada amostragem de COV no IFF <i>campus</i> Itaperuna. Onde: CÓPIAS = número de cópias emitidas; PR = pressão relativa média (mmHg); UMIDADE = umidade interna média (%); TEMPERATURA = temperatura interna média (°C); COV = concentração total de COV (ng m ⁻³).	82
Figura 30. Dendrograma obtido para os parâmetros similares avaliados durante cada amostragem de COV no IFF <i>campus</i> Itaperuna. Onde: A1, A2, A3 e A4 representam as amostragens; C1, C2 e C3 representam as campanhas de coleta.	83
Figura 31. Dendrograma obtido para os parâmetros avaliados durante cada amostragem de COV no IFF <i>campus</i> Campos Guarus. Onde: CÓPIAS = número de cópias emitidas; PR = pressão relativa média (mmHg); UMIDADE = umidade interna média (%); TEMPERATURA = temperatura interna média (°C); COV = concentração total de COV (ng m ⁻³).	84

Figura 32. Dendrograma obtido para os parâmetros similares avaliados durante cada amostragem de COV no IFF <i>campus</i> Itaperuna. Onde: A1, A2, A3 e A4 representam as amostragens: C1, C2 e C3 representam as campanhas de coleta.....	84
Figura 33. Utilização de formaldeído em diversos segmentos industriais.	87
Figura 34. Variação da concentração interna de formaldeído no IFF <i>campus</i> Itaperuna (ITA) e no <i>campus</i> Campos Guarus (GUA).....	107
Figura 35. Concentração de formaldeído, umidade e temperatura durante as coletas no IFF <i>campus</i> Itaperuna.	108
Figura 36. Concentração de formaldeído, umidade e temperatura durante as amostragens no IFF <i>campus</i> Campos Guarus.....	109
Figura 37. Dendrograma obtido para os parâmetros avaliados durante cada amostragem de formaldeído no IFF <i>campus</i> Itaperuna. Onde: CÓPIAS = número de cópias emitidas; PR = pressão relativa média (mmHg); UMIDADE = umidade interna média (%); TEMPERATURA = temperatura interna média (°C); CH ₂ O = concentração de formaldeído (ppm).....	110
Figura 38. Dendrograma obtido para os parâmetros similares avaliados durante cada amostragem de formaldeído no IFF <i>campus</i> Itaperuna. Onde: A1, A2, A3 e A4 representam as amostras: C1, C2, C3 e C4 representam as campanhas de coleta.....	111
Figura 39. Dendrograma obtido para os parâmetros avaliados durante cada amostragem de formaldeído no IFF <i>campus</i> Itaperuna. Onde: CÓPIAS = número de cópias emitidas; PR = pressão relativa média (mmHg); UMIDADE = umidade interna média (%); TEMPERATURA = temperatura interna média (°C); CH ₂ O = concentração de formaldeído (ppm).....	112
Figura 40. Dendrograma obtido para os parâmetros similares avaliados durante cada amostragem de formaldeído no IFF <i>campus</i> Itaperuna. Onde: A1, A2, A3 e A4 representam as amostras: C1, C2, C3 e C4 representam as campanhas de coleta.....	113
Figura 41. Esquema de formação de HPA por pirossíntese a partir do etano. Adaptado de Ravindra; Sokhi; Grieken, 2008.	115
Figura 42. Esquema das rotas majoritárias envolvendo o transporte de HPAs. Adaptado de Ming-Ho, 2005.....	118
Figura 43. Materiais utilizados para amostragem de HPA na fase gasosa. Em a) XAD e em b) PUF.(Fonte: Arquivo pessoal.).....	122
Figura 44. Desenho esquemático de um amostrador passivo. (Fonte: Adaptado de MonAirNet)	122
Figura 45. Amostrador ativo de grandes volumes (<i>Hi-vol</i>).	123
Figura 46. Desruptor de partículas utilizado para extração das amostras.....	128
Figura 47. Amostrador <i>Med-Vol</i> (New Star Environment).	132
Figura 48. Cromatograma referente ao padrão de HPA.....	135

Figura 49. Resultados da % de recuperação dos HPA utilizando o desruptor de partículas. As barras de erro representam o limite de confiança com 95 % de probabilidade.....	137
Figura 50. Amostrador <i>med-vol</i> utilizado para as coletas de material particulado nas mecanografias. Indicação do tamanho de partículas amostrado em cada segmento do amostrador.	143
Figura 51. Resultado em % para a recuperação de cada HPA pelos solventes testados. Onde: DCM = diclorometano; HEX = hexano; MeOH = metanol. ...	146
Figura 52. Confirmação do teste de recuperação de HPAs utilizando n-hexano como solvente extrator.	147
Figura 53. Representação gráfica da significância das variáveis e suas interações em planejamento experimental 2^3 com repetição.	151
Figura 54. Fotografia dos 9 filtros obtidos na campanha de coleta 1 no interior da mecanografia do IFF <i>campus</i> Campos Guarus.....	154
Figura 55. Ampliação dos cromatogramas referentes às amostras internas do IFF <i>campus</i> Campos Guarus (em rosa) e do IFF <i>campus</i> Itaperuna (em preto) da campanha de coleta 2.	157
Figura 56. Ampliação dos cromatogramas referentes às amostras interna (em rosa) e externa (em preto) da campanha de coleta 4 do IFF <i>campus</i> Campos Guarus.	158
Figura 57. Comparação das concentrações internas (IN) da campanha de coleta 4 entre os <i>campi</i> Itaperuna e Campos Guarus.....	162
Figura 58. Comparação das concentrações externas (OUT) da campanha de coleta 4 entre os <i>campi</i> Itaperuna e Campos Guarus.	162
Figura 59. Resultados da campanha de coleta 4 das amostras interna (IN) e externa (OUT) do IFF <i>campus</i> Itaperuna.	163
Figura 60. Resultados da campanha de coleta 4 das amostras interna (IN) e externa (OUT) do IFF <i>campus</i> Campos Guarus.....	164
Figura 61. Relação entre a concentração dos HPA e o número de cópias nas campanhas de coletas C3 e C4 no IFF <i>campus</i> Itaperuna.	165
Figura 62. Relação entre a concentração dos HPA e o número de cópias nas campanhas de coletas C3 e C4 no IFF <i>campus</i> Campos Guarus.....	165
Figura 63. Concentração total de HPA nos IFF <i>campus</i> Itaperuna e Campos Guarus e suas respectivas medidas de umidade e temperatura durante as amostragens.....	166
Figura 64. Dendrograma obtido para os parâmetros avaliados durante cada amostragem de HPA no IFF <i>campus</i> Itaperuna e no IFF <i>campus</i> Campos Guarus. Onde: CÓPIAS = número de cópias emitidas; PR = pressão relativa média (mmHg); UMIDADE = umidade interna média (%); TEMPERATURA = temperatura interna média (°C); HPA = concentração de HPA (ng m^{-3}).	167
Figura 65. Dendrograma obtido considerando os parâmetros similares avaliados durante cada amostragem de HPA no IFF <i>campus</i> Itaperuna e no no IFF <i>campus</i>	

Campos Guarus. Onde: ITA = IFF *campus* Itaperuna e GUA = no IFF *campus* Campos Guarus; C1, C2, C3 e C4 representam as campanhas de coleta. ... 168

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alguns COV encontrados na atmosfera e seus respectivos pontos de ebulição.....	36
Tabela 2. Concentração máxima de alguns COVs determinada pela OSHA na construção.....	41
Tabela 3. Parâmetros cromatográficos empregados nas análises.....	54
Tabela 4. Íons (fragmentos) selecionados para análise no método SIM para cada composto analisado e o respectivo tempo de retenção (t_r).	55
Tabela 5. Resultados de % DPR para duas repetições dos níveis C3, C5 e C7 das curvas analíticas para os COV analisados por essa metodologia.....	59
Tabela 6. Dados referentes às equações da reta para os COV analisados por esse método.....	61
Tabela 7. Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os COV analisados pelo método baseado em parâmetros da curva analítica.....	63
Tabela 8. Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os COV analisados pelo método visual.	64
Tabela 9. Dados meteorológicos (umidade relativa (%), temperatura (°C) e pressão relativa (mmHg)) e número de cópias feitas durante cada amostragem de COV no IFF <i>campus</i> Itaperuna.....	66
Tabela 10. Dados meteorológicos (umidade relativa (%), temperatura (°C) e pressão relativa (mmHg)) e número de cópias feitas durante cada amostragem de COV no IFF <i>campus</i> Campos Guarus.....	67
Tabela 11. Concentrações dos COV avaliados encontrados nas amostras internas (IN) e externa (OUT) do IFF <i>campus</i> Itaperuna. Onde: C1, C2, C3 e C4 são as campanhas de coleta; A1, A2, A3 e A4 são as amostras de cada campanha; <LD = valor de massa menor que o limite de detecção; <LQ = valor de massa menor que o limite de quantificação.	72
Tabela 12. Concentrações dos COV avaliados encontrados nas amostras internas (IN) e externa (OUT) do IFF <i>campus</i> Campos Guarus. Onde: C1, C2, C3 e C4 são as campanhas de coleta; A1, A2, A3 e A4 são as amostras de cada campanha; <LD = valor de massa menor que o limite de detecção; <LQ = valor de massa menor que o limite de quantificação.	73
Tabela 13. Propriedades físico-químicas do formaldeído puro (WHO, 2010). .	88
Tabela 14. Concentração de formaldeído, tempo de exposição e sintomas relacionados (Adaptado de Li, 2013).....	90
Tabela 15. Limites de exposição ao formaldeído.	91
Tabela 16. Resultados de DPR para triplicata do nível C4 da curva analítica para formaldeído.	99
Tabela 17. Dados referentes à equação da reta para formaldeído.	100

Tabela 18. Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para o formaldeído.	100
Tabela 19. Dados meteorológicos (umidade relativa (%), temperatura (°C) e pressão relativa (mmHg)) e número de cópias feitas durante cada amostragem de formaldeído no IFF <i>campus</i> Itaperuna.	102
Tabela 20. Dados meteorológicos (umidade relativa (%), temperatura (°C) e pressão relativa (mmHg)) e número de cópias feitas durante cada amostragem de formaldeído no IFF <i>campus</i> Campos Guarus.....	103
Tabela 21. Concentrações de formaldeído nas amostras internas (IN) e externa (OUT) do IFF <i>campus</i> Itaperuna. Onde: C1, C2, C3 e C4 são as campanhas de coleta; A1, A2, A3 e A4 são as amostragens de cada campanha; <LQ = valor de massa menor que o limite de quantificação.	105
Tabela 22. Concentrações de formaldeído nas amostras internas (IN) e externa (OUT) do IFF <i>campus</i> Campos Guarus. Onde: C1, C2, C3 e C4 são as campanhas de coleta; A1, A2, A3 e A4 são as amostragens de cada campanha; <LD = valor de massa menor que o limite de detecção; <LQ = valor de massa menor que o limite de quantificação.	106
Tabela 23. Lista dos PAHs prioritários de acordo com o perfil toxicológico. Estrutura e a respectiva distribuição fase gasosa/particulado.....	116
Tabela 24. Solventes utilizados para extração de HPAs citados na literatura.	125
Tabela 25. Parâmetros utilizados no desruptor de partículas no teste de solvente.	128
Tabela 26. Matriz de planejamento fatorial 2 ³ . Valores de máximos e mínimos das variáveis definidas para os testes do planejamento fatorial.....	130
Tabela 27. Parâmetros cromatográficos empregados nas análises.....	133
Tabela 28. Íons (fragmentos) selecionados para análise no método SIM com a substância correspondente e o respectivo tempo de retenção (t _r).	134
Tabela 29. Dados referentes às equações da reta para os HPA analisados por esse método.....	139
Tabela 30. Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para cada HPA analisado.....	140
Tabela 31. Datas das campanhas de coletas internas (IN) e externas (OUT) realizadas no IFF <i>campus</i> Itaperuna e no IFF <i>campus</i> Campos Guarus.	142
Tabela 32. Dados meteorológicos (umidade relativa (%), temperatura (°C) e pressão relativa (mmHg)) e número de cópias feitas durante cada dia de amostragem no IFF <i>campus</i> Itaperuna.	144
Tabela 33. Dados meteorológicos (umidade relativa (%), temperatura (°C) e pressão relativa (mmHg)) e número de cópias feitas durante cada dia de amostragem no IFF <i>campus</i> Campos Guarus.....	144
Tabela 34. Resultados da matriz de planejamento fatorial 2 ³	148
Tabela 35. Coeficientes de contraste para o planejamento fatorial 2 ³ . A última coluna contém as respostas obtidas nos ensaios.	149

Tabela 36. Cálculo do erro padrão de um efeito.	150
Tabela 37. Limites de confiança calculados para cada efeito.	151
Tabela 38. Dados do material particulado urbano NIST – SRM – 1648 ^a quanto a composição e massa da amostra pesada para cada ensaio.....	153
Tabela 39. Resultados para a recuperação dos HPA presentes na amostra de material particulado urbano NIST – SRM – 1648a.	153
Tabela 40. Resultados da concentração de HPA no IFF campus Itaperuna para as amostras internas (IN) e externas (OUT).....	160
Tabela 41. Resultados da concentração de HPA no IFF campus Itaperuna para as amostras internas (IN) e externas (OUT).....	161

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Estimativa do desvio padrão relativo, DPR, ou coeficiente de variação, CV.....	58
Equação 2. Estimativa do desvio padrão absoluto, s.....	58
Equação 3. Limite de detecção (LD).....	62
Equação 4. Limite de quantificação (LQ).....	62
Equação 5. Intervalo de confiança da média (IC).....	136

LISTA DE REAÇÕES

Reação 1. Formação de ozônio a partir de reações com os óxidos de nitrogênio e os COV na presença de luz.....	39
Reação 2. Reação entre a amônia e o acetilacetona produzindo o reagente de Nash.....	95
Reação 3. Reação entre o formaldeído e o reagente de Nash produzindo o 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL) (Sousa, et al., 2009).....	97

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	10
CONSIDERAÇÕES INICIAIS	26
1. INTRODUÇÃO	26
2. LOCAIS DE ESTUDO	27
2.1 INSTITUTO FEDERAL FLUMINENSE <i>CAMPUS</i> ITAPERUNA	27
2.2 INSTITUTO FEDERAL FLUMINENSE <i>CAMPUS</i> CAMPOS GUARUS	30
3. OBJETIVOS	33
3.1 OBJETIVOS PRINCIPAIS	33
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
CAPÍTULO 1: COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV)	35
1.1 INTRODUÇÃO	35
1.1.1 <i>Legislação</i>	40
1.1.2 <i>Técnicas de amostragem e análise</i>	42
1.2 METODOLOGIA	50
1.2.1 <i>Equipamentos e materiais utilizados na pesquisa</i>	50
1.2.2 <i>Reagentes e soluções</i>	51
1.2.3 <i>Metodologia de amostragem, análise e quantificação de COV</i>	51
1.2.4 <i>Validação da metodologia</i>	56
1.2.5 <i>Amostragens de COV nas salas de mecanografia</i>	65
1.3. RESULTADOS DE COV E DISCUSSÃO	66
1.3.1 <i>Dados gerais nos locais de amostragem</i>	66
1.3.2 <i>Aspectos gerais sobre análise</i>	67
1.3.3 <i>Quantificação</i>	71
1.3.4 <i>Análise quimiométrica dos dados</i>	81
CAPÍTULO 2: FORMALDEÍDO	86
2.1 INTRODUÇÃO	86
2.1.1 <i>Exposição ao formaldeído</i>	89
2.1.2 <i>Legislação</i>	90

2.1.3	<i>Técnicas de amostragem e análise</i>	92
2.2	METODOLOGIA	94
2.2.1	<i>Equipamentos e materiais utilizados na pesquisa</i>	94
2.2.2	<i>Reagentes e soluções</i>	94
2.2.3	<i>Metodologia de amostragem, análise e quantificação de formaldeído</i>	95
2.2.4	<i>Validação da metodologia</i>	98
2.2.5	<i>Amostragem de formaldeído nas salas de mecanografia</i>	100
2.3	RESULTADOS DE FORMALDEÍDO E DISCUSSÃO	102
2.3.1	<i>Dados gerais nos locais de amostragem</i>	102
2.3.2	<i>Quantificação</i>	103
2.3.4	<i>Análise quimiométrica dos dados</i>	109
CAPÍTULO 3: HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)		114
3.1	INTRODUÇÃO	114
3.1.1	<i>Exposição aos HPA</i>	120
3.1.2	<i>Legislação</i>	121
3.1.3	<i>Amostragem e análise de HPA</i>	121
3.2	METODOLOGIA	126
3.2.1	<i>Equipamentos e materiais utilizados na pesquisa</i>	126
3.2.2	<i>Reagentes e soluções</i>	126
3.2.3	<i>Teste de solvente</i>	127
3.2.4	<i>Planejamento Experimental</i>	129
3.2.5	<i>Teste de clean up</i>	130
3.2.6	<i>Metodologia de amostragem, análise e quantificação de HPA</i>	131
3.2.7	<i>Validação da metodologia</i>	135
3.2.8	<i>Amostragem de HPA nas salas de mecanografia</i>	141
3.3	RESULTADOS DE HPA E DISCUSSÃO	144
3.3.1	<i>Dados gerais nos locais de amostragem</i>	144
3.3.2	<i>Teste de Solvente</i>	145
3.3.3	<i>Planejamento Experimental para determinação dos parâmetros de extração</i>	147
3.3.4	<i>Teste de clean up</i>	152
3.3.5	<i>Aspectos gerais sobre a análise</i>	154

3.3.6 Quantificação.....	159
3.3.7 Análise quimiométrica dos dados	166
CONSIDERAÇÕES FINAIS	169
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	171
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172
APÊNDICES	184

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

1. Introdução

A crescente preocupação com a qualidade do ar interior (QAI) se dá porque passamos mais de 90 % do tempo em ambientes confinados como, por exemplo, casas, escritórios e locais públicos como os *shoppings centers* (EPA, 1997; WHO, 2010; Li, 2013; Terry et al., 2014). A concentração de poluentes neste tipo de ambiente pode chegar a ser de 2 a 5 vezes maior do que em ambientes externos (Zhang, 2004; Wang et al., 2007; Barro et al., 2009).

A QAI vem sendo estudada desde a observação de que a concentração de contaminantes químicos e biológicos aumentava consideravelmente, em ambientes confinados devido às baixas taxas de troca do ar com o meio externo (Turiel et al., 1983). Desde então, muitos trabalhos foram desenvolvidos com o intuito de identificar os compostos presentes e, conseqüentemente, avaliar a qualidade da atmosfera interna desses ambientes.

Dentre os contaminantes químicos, os contaminantes orgânicos tem sido os maiores responsáveis por problemas de saúde de trabalhadores em diferentes ambientes, principalmente aqueles com menor ventilação ou utilização de mobiliários e materiais que emitem altas concentrações destes compostos. Estes compostos são caracterizados pelos compostos orgânicos voláteis (COV) e semi-voláteis (COSV) e podem estar volatilizados na atmosfera ou associados ao material particulado (MP).

Tipicamente, a mensuração dos compostos presentes na atmosfera exige uma pré-concentração devido à baixa concentração em que estão dispersos na atmosfera. Essa pré-concentração pode ser feita, para os compostos na fase gasosa, em cartuchos contendo materiais adsorventes, como sílica, Tenax e XAD ou pelo borbulhamento do gás em uma solução adsorvente/derivatizante. Para compostos na fase particulada, a pré-concentração é feita em filtros.

Nesse trabalho foi avaliada a presença de 21 COV, incluindo o formaldeído, por meio de amostragem ativa com pré-concentração em tubos contendo material adsorvente. Os COSV avaliados são pertencentes a classe dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e treze deles foram avaliados por meio de amostragem ativa do material particulado.

2. Locais de estudo - Amostragem

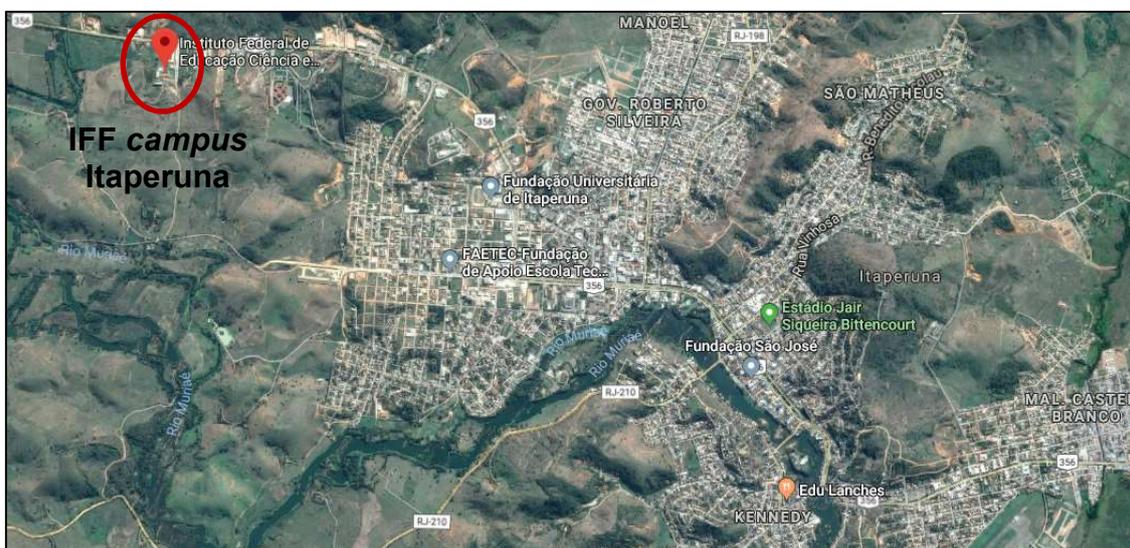
Os ambientes de estudo foram as salas de mecanografia (salas de fotocópias) do Instituto Federal Fluminense *campus* Itaperuna e do Instituto Federal Fluminense *campus* Campos Guarus.

A escolha por avaliar a atmosfera interna de mecanografias se deu pelo fato de que não há muitos estudos a respeito da qualidade do ar nesse ambiente, que pode ser comprometida pela atividade desenvolvida no mesmo.

2.1 Instituto Federal Fluminense *campus* Itaperuna

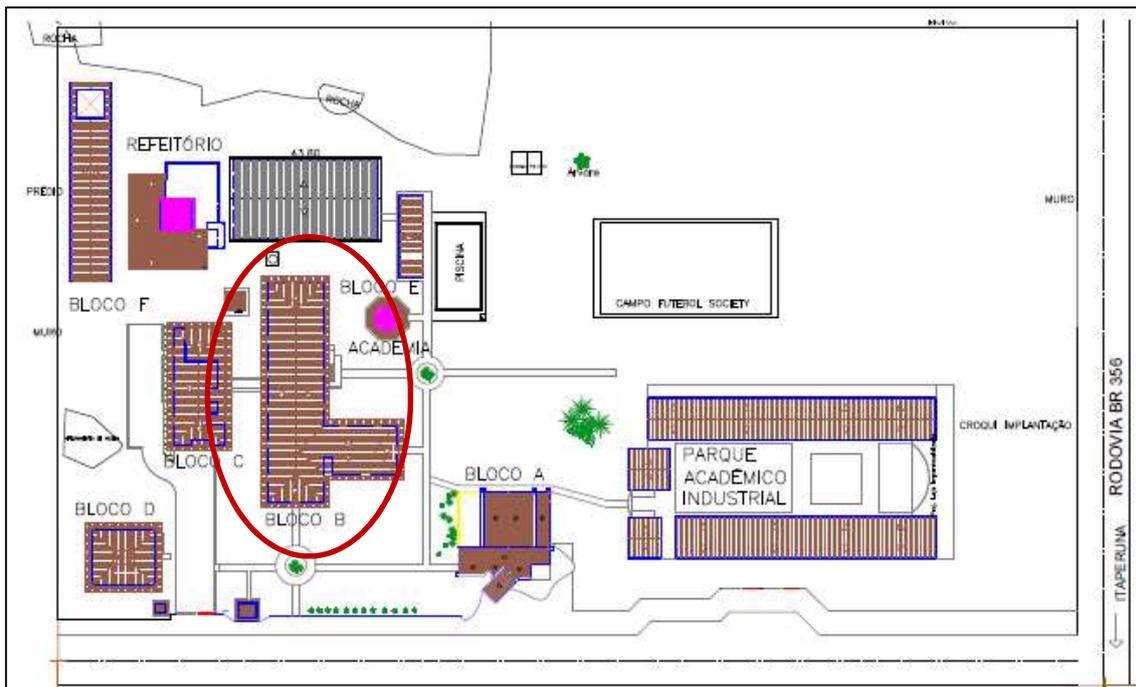
O IFF *campus* Itaperuna, na cidade da região Noroeste Fluminense, está localizado às margens da rodovia BR-356, no km 3, e afastado do centro da cidade (Figura 1).

Figura 1. Vista aérea da cidade de Itaperuna. Localização do Instituto Federal Fluminense *campus* Itaperuna (-21,187522, -41,929803). *Fonte: Google Maps.*



Inaugurado em março de 2009, esse *campus* possui hoje sete blocos em uma área territorial de 150 mil m² (Figura 2) e corpo discente de cerca de mil alunos. A mecanografia está localizada no Bloco B, mostrado em destaque na Figura 2.

Figura 2. Planta do Instituto Federal Fluminense *campus* Itaperuna. Em destaque o Bloco B, onde está localizada a mecanografia.



A Figura 3 apresenta a planta do Bloco e a localização da mecanografia, onde foram realizadas as coletas internas, e o *hall* principal, que foi o ponto de coleta externa.

A mecanografia conta com uma área de 17,22 m², com uma porta de acesso e uma janela para o exterior. A sala é equipada com 2 fotocopiadoras (RICOH), 5 mobiliários de MDF (3 mesas e 2 criados-mudo), uma estante de metal e dois armários também de metal (Figura 4). Para refrigeração, essa sala conta com um aparelho de ar condicionado do tipo *split* de 12.000 BTU. O expediente nesse setor se inicia às 7 horas e termina às 21 horas, totalizando 14 horas diárias com 2 a 3 funcionários, dependendo do horário.

O *hall* principal é um dos acessos ao Bloco B. Com uma área de 106,69 m², é um local de grande circulação de alunos e funcionários.

Figura 3. Planta do Bloco B do IFF *campus* Itaperuna. Em A está indicada a localização da mecanografia (ponto de coleta interna) e em B está indicado o *hall* principal (ponto de coleta externa).

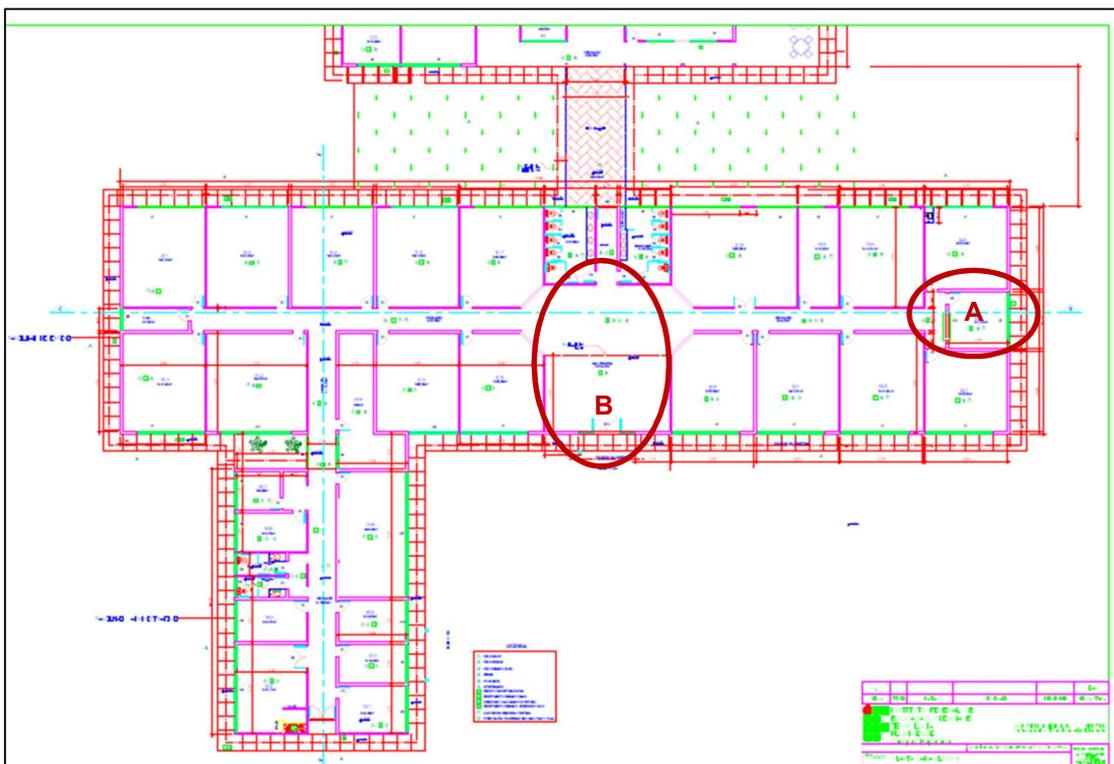
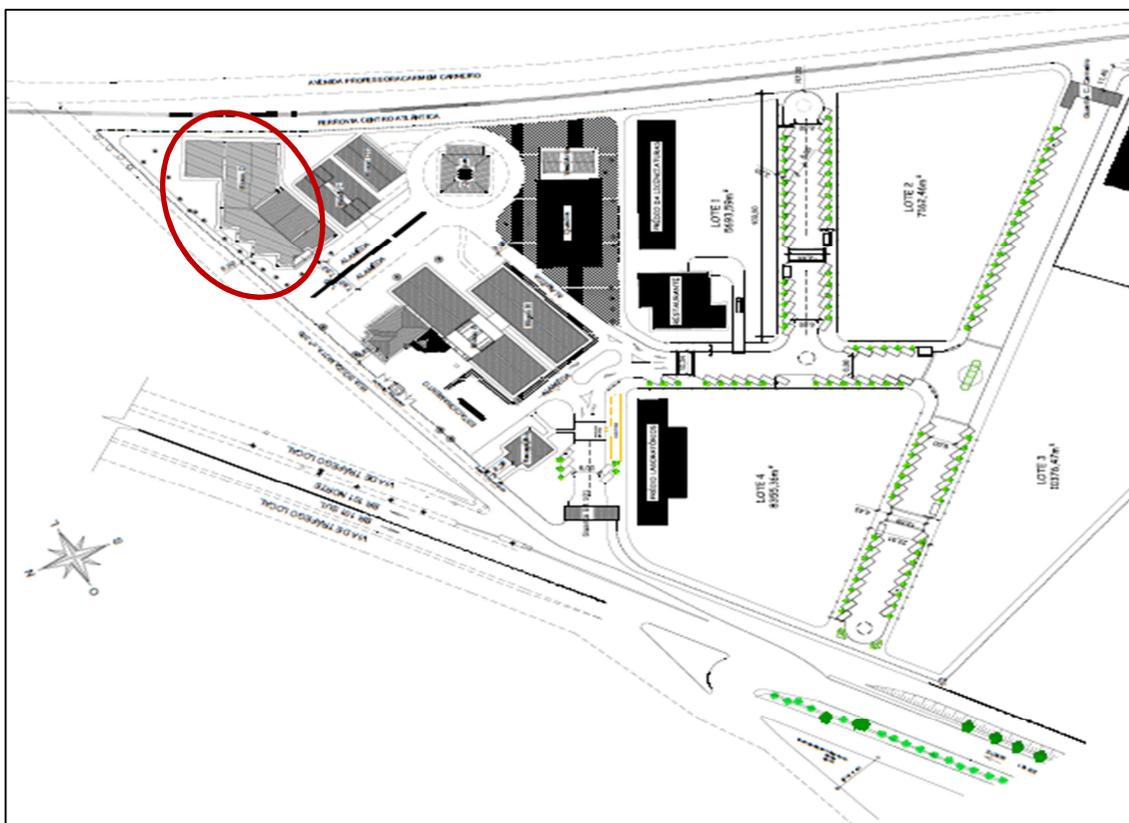


Figura 4. Mecanografia do Instituto Federal Fluminense *campus* Itaperuna.



Figura 6. Planta do Instituto Federal Fluminense *campus* Campos Guarus. Em destaque o Bloco D, onde está localizada a mecanografia.



A Figura 7 traz com detalhes a planta do Bloco D, com destaque para a localização da mecanografia (ponto de coleta interna) e para o hall de entrada (ponto de coleta externa).

A mecanografia desse *campus* conta com uma área de 15,11 m², com uma porta de acesso e sem janela para o exterior. É equipada com 2 fotocopiadoras (RICOH), 2 mesas de MDF, um armário de metal, uma guilhotina automática e um frigobar (Figura 8). A climatização desse ambiente é feita por meio de um aparelho de ar condicionado de 12.000 BTU. O expediente nesse setor se inicia às 7 horas e termina às 21 horas, totalizando 14 horas diárias com 1 funcionário.

Com área de 29,11 m², o *hall* de entrada é único acesso ao Bloco D, fazendo com que haja um grande fluxo de pessoas nesse ambiente.

Figura 7. Planta do Bloco D do IFF *campus* Campos Guarus. Em A está indicada a localização da mecanografia (ponto de coleta interna) e em B está indicado o *hall* principal (ponto de coleta externa).

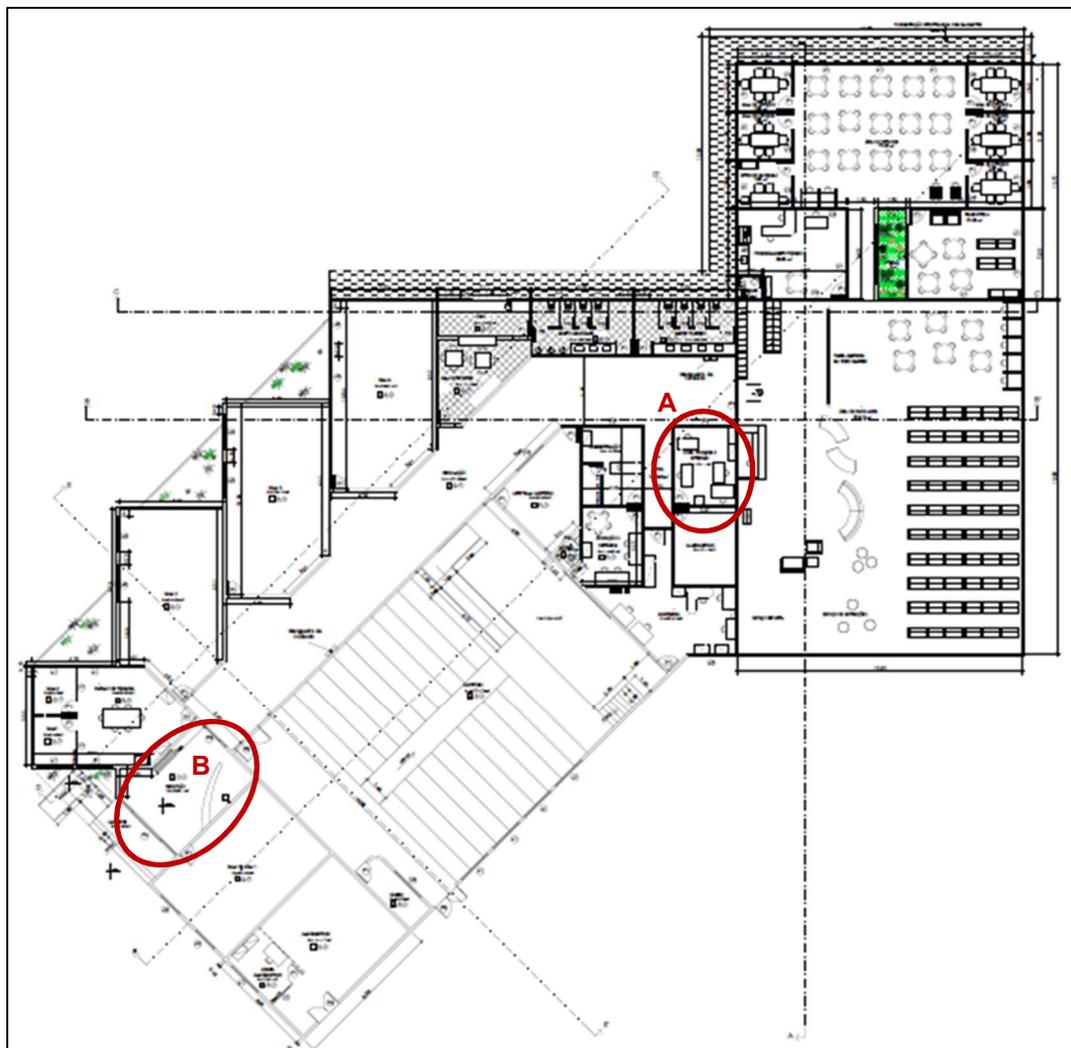


Figura 8. Mecanografia do Instituto Federal Fluminense *campus* Campos Guarus.



3. Objetivos

3.1 Objetivos Principais

Devido à carência de trabalhos sobre a qualidade do ar, principalmente em ambientes internos no Brasil e o contato com diferentes compostos voláteis e semi-voláteis em ambientes de trabalho, o objetivo desta tese foi avaliar a presença de poluentes orgânicos voláteis e semi-voláteis e se a concentração destes compostos pode apresentar alto risco de contaminação crônica devido a exposição prolongada. O ambiente de estudo foram atmosferas internas de mecanografias nos Instituto Federal Fluminense *campus* Guarus e *campus* Itaperuna, nas regiões Norte e Noroeste Fluminense, respectivamente.

3.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a presença de compostos orgânicos voláteis (COV), formaldeído e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em atmosferas internas e externas de mecanografias/sala de fotocópias na fase gasosa e no material particulado;
- Otimizar as melhores condições de extração dos HPA por meio de um planejamento experimental 2³;
- Validar as metodologias para análise de COV, formaldeído e HPA;

- Relacionar por meio de quimiometria as variações meteorológicas e o número de cópias feitas durante as amostragens com as concentrações encontradas para os analito de interesse;
- Confrontar as concentrações encontradas com as legislações vigentes, no Brasil e no mundo, para ambientes internos.

CAPÍTULO 1: COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV)

1.1 Introdução

Compostos orgânicos voláteis (COV), por definição da Organização Mundial da Saúde (OMS), são compostos orgânicos que têm seu ponto de ebulição na faixa de 50-260 °C, excluindo os pesticidas (Wang et al., 2007). Para a EPA (Environmental Protection Agency), os COV são compostos que contêm átomos de carbono, excluindo monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbonetos e carbonatos metálicos, que participam de reações fotoquímicas e, além disso, devem evaporar sob condições normais de temperatura e pressão (EPA, 2013).

A contaminação de uma atmosfera confinada por estes compostos pode se dar por meio de diversas fontes. Apesar de muitos COV serem carregados do meio externo para o interno através da ventilação natural, muitos são liberados no próprio ambiente, principalmente nos edifícios mais novos, em que novos materiais de construção e mobiliários atuam como fontes de emissão destes compostos em alta concentração, as quais vão diminuindo com o tempo (Wang et al., 2007; Shirmer et al., 2011). Outra fonte comum de COV é quando há atividades geradoras no próprio ambiente, como em escritórios onde são utilizadas muitas fotocopiadoras e impressoras (OSHA, 2011).

Os COV nos ambientes internos podem estar presentes em níveis considerados não prejudiciais à saúde em curto prazo, porém, à exposição em longo prazo pode apresentar efeitos carcinogênicos e mutagênicos. O benzeno e o tetracloroetano foram reconhecidos pela Organização Mundial da Saúde como poderosos agentes cancerígenos (Ras-Mallorquí et al., 2007).

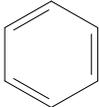
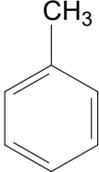
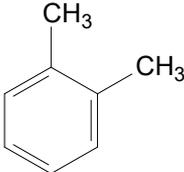
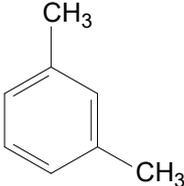
Além disso, segundo Shirmer e colaboradores (2011), muitos dos COV, em altas concentrações, são narcóticos e depressores do sistema nervoso central. A exposição a alguns destes compostos pode comprometer as funções neuro-comportamentais. Dentre estes compostos estão incluídos organohalogenados como tricloroetileno e tetracloroetileno (WHO, 2010). Além

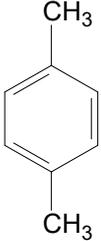
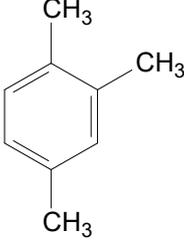
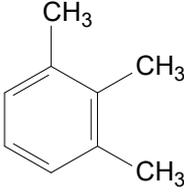
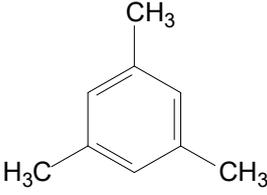
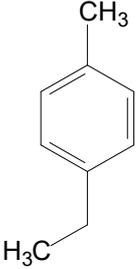
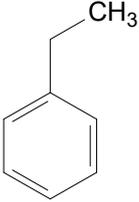
disso, a ação dos COV quanto aos danos à saúde pode ser potencializada quando eles interagem entre si (efeitos sinérgicos).

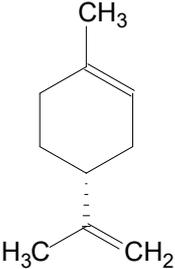
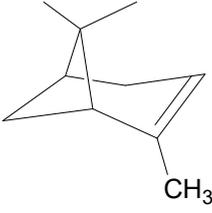
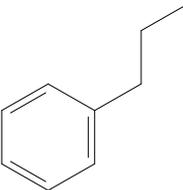
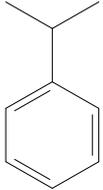
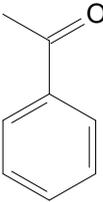
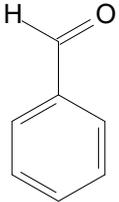
Dentre os COV, os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) são compostos orgânicos derivados do petróleo que contribuem de forma considerável para a poluição atmosférica e são difíceis de serem degradados. Estes compostos estão relacionados às causas de depressão e leucemia. O tolueno é o aromático de maior abundância e o benzeno é o mais tóxico dos BTEX por ser mais solúvel em água dentre os demais compostos e por ter o maior potencial carcinogênico (Shirmer, 2004; WHO, 2010).

A Tabela 1 traz alguns dos COV normalmente encontrados na atmosfera e que foram avaliados nesse trabalho.

Tabela 1. Alguns COV encontrados na atmosfera e seus respectivos pontos de ebulição.

COV	Estrutura	Ponto de Ebulição (°C a 1 atm) ^a
Benzeno		80,1
Tolueno		110,6
o-xileno		144,4
m-xileno		139,1

<i>p</i> -xileno		138,3
1,2,4-trimetilbenzeno		169,4
1,2,3-trimetilbenzeno		176,0
Mesitileno		164,7
4-etiltolueno		162,0
Etilbenzeno		136,2

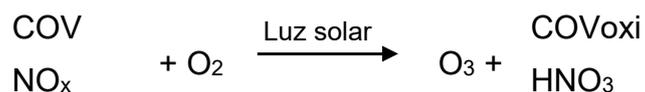
α -limoneno		177,6
α -pineno		156,3
Propilbenzeno		159,2
Cumeno		152,4
Acetofenona		202,1
Benzaldeído		178,7

^aHaynes; Lide; Bruno (2013-2014)

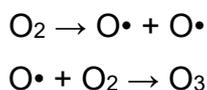
Outro efeito prejudicial dos COV em ambientes interiores é a reação com o ozônio. O ozônio, característico da estratosfera, também pode ser encontrado na troposfera e, conseqüentemente, em ambientes internos. Ozônio e outros oxidantes fotoquímicos podem ser formados a partir de reações com

contaminantes atmosféricos como os óxidos de nitrogênio e os COV na presença de luz, Reação 1 (onde COVoxi corresponde aos COV na forma oxidada) (Baird e Cann, 2011), ou ainda gerados por processos de descarga elétrica (Shirmer, 2004; Morales et al., 2010). Fontes comuns de ozônio são fotocopiadoras, impressoras a laser (Brickus; Neto, 1998; Rackes; Waring, 2013), equipamentos eletrostáticos para purificação de ar, motores elétricos e equipamentos de radiação UV, utilizados para desinfecção. A produção de ozônio por estes equipamentos se dá pelo fato de produzirem uma descarga elétrica entre as placas opostamente polarizadas ou pela presença de radiação ultravioleta (Morales et al., 2010) (Reação 2).

Reação 1. Formação de ozônio a partir de reações com os óxidos de nitrogênio e os COV na presença de luz.



Reação 2. Formação de ozônio a partir da descarga elétrica no oxigênio



O ozônio presente nestas atmosferas pode reagir com alguns COV produzindo radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) ou outros intermediários orgânicos. Alguns terpenos, como o d-limoneno e o alfa-pineno, comumente encontrados em atmosferas interiores, são precursores de radicais hidroxilas ao reagirem com o ozônio (Weschler; Shields, 1996). Estes radicais, por sua ação fortemente oxidante, podem trazer danos respiratórios aos ocupantes dos ambientes interiores.

Outro dano importante dos COV pode ser a própria reação com a superfície dos materiais, provocando deterioração, envelhecimento ou mudança de coloração, além da formação de radicais hidroxilas que levam a oxidá-los (Schieweck et al., 2005; Oikawa et al., 2006; Schieweck et al., 2007). Museus e bibliotecas são exemplos de ambientes internos onde há uma preocupação com a deterioração de obras de arte e artefatos antigos pela ação dos COV.

Nestes ambientes, apenas a temperatura e a umidade são constantemente controladas, o que tira destes parâmetros a responsabilidade pelos danos. Além disso, produtos utilizados para conservação de mobiliários e materiais de construção utilizados nas reformas são exemplos de fontes consideráveis de COV para o ambiente, os quais também podem depositar-se sobre os materiais ou serem fontes de radicais hidroxilas (Schieweck et al., 2005).

1.1.1 Legislação

A legislação que determina a concentração limite para exposição durante determinado período aos COVs é normalmente estabelecida por órgãos que tratam de saúde ocupacional, principalmente da saúde de trabalhadores, porém não especificando se é em ambientes confinados ou não.

Em 1970, com a Lei de Segurança e Saúde, foi criada nos Estados Unidos a OSHA (Occupational Safety and Health Administration), com o intuito de garantir condições de trabalho seguras e saudáveis para empregados através da criação e aplicação de normas, além do fornecimento de treinamento necessário (OSHA, 2013a). Porém, a OSHA não apresenta um padrão geral para QAI. Este órgão fornece orientações que consideram as principais queixas nos locais de trabalho sobre a QAI, que normalmente estão relacionadas com a umidade, temperatura, baixa taxa de renovação do ar e tabagismo. As normas OSHA tratam de condições potencialmente perigosas que podem levar a um dano físico grave ou até morte. Dentre essas normas estão as que incluem os contaminantes do ar (OSHA, 2011).

Em parceria com a NIOSH e com a EPA, a OSHA tem apresentado níveis de exposição máximos para vários segmentos do mercado de trabalho, tanto para COVs, como para outros compostos e espécies na atmosfera. No caso dos COVs, por exemplo, nas indústrias em geral, a exposição ao benzeno é recomendada a uma concentração limite média de 10 mg L^{-1} durante a jornada de 8 horas diárias, sendo aceitável 25 mg L^{-1} como concentração máxima nessa jornada. Durante o turno de 8 horas, o pico máximo aceitável acima desta concentração é de 50 mg L^{-1} com exposição máxima por 10 minutos. Já para o tolueno, que é um composto menos tóxico que o benzeno, estes valores são

maiores. A concentração limite média é de 200 mg L⁻¹, podendo chegar a 300 mg L⁻¹ em um turno de 8 horas e o pico máximo aceitável acima da concentração máxima é de 500 mg L⁻¹ por um período máximo de 10 minutos (OSHA, 2013b).

A Tabela 3 mostra os valores limites de contaminantes no ar no segmento da construção segundo a OSHA.

Tabela 2. Concentração máxima de alguns COVs determinada pela OSHA na construção.

Poluente	Concentração
Benzeno	1 mg L ⁻¹ / 3,19 mg m ⁻³
Tolueno	200 mg L ⁻¹ / 750 mg m ⁻³
Etilbenzeno	100 mg L ⁻¹ / 435 mg m ⁻³
Xileno (isômeros)	100 mg L ⁻¹ / 435 mg m ⁻³
Cumeno	50 mg L ⁻¹ / 245 mg m ⁻³
1,2,4-trimetilbenzeno	25 mg L ⁻¹ / 120 mg m ⁻³
1,2,3-trimetilbenzeno	25 mg L ⁻¹ / 120 mg m ⁻³

Fonte: OSHA, 2013c

Para ambientes internos, porém, não temos limites de exposição máximos definidos. A OSHA elaborou um documento abordando a contaminação deste tipo de ambiente, mas não estipula níveis máximos para os contaminantes. Porém, estes limites têm sido usados a fim de comparações e de riscos de exposição.

No Brasil não há legislação específica para muitos dos contaminantes atmosféricos. A ANVISA na resolução - RE ANVISA N° 9, de 16 de janeiro de 2003, revisa e atualiza a RE/ANVISA n° 176, de 24 de outubro de 2000, sobre Padrões Referenciais de Qualidade do Ar Interior em Ambientes Climatizados Artificialmente de Uso Público e Coletivo (ANVISA, 2003^a). Essa resolução define os parâmetros mínimos para uma boa qualidade do ar de interiores, como a concentração de CO₂ e material particulado, temperatura, umidade relativa e velocidade do ar. Porém, parâmetros mais complexos como COV e aldeídos ainda não têm seus limites estabelecidos, sendo necessário estudos para que se conheça sua influência sobre os ocupantes e limites possam ser estabelecidos (Gioda; Neto, 2003).

A Norma Regulamentadora NR15 – Atividades e operações insalubres, publicada pela Portaria MTb n.º 3.214, de 08 de junho de 1978, especifica limites

máximos para exposição de até 48 horas/semana para alguns COV: (Brasil, 2018)

- Tolueno – 290 mg m⁻³ ou 78 ppm_v;
- Etilbenzeno – 340 mg m⁻³ ou 78 ppm_v;
- Xileno – 340 mg m⁻³ ou 78 ppm_v;
- Cumeno – 190 mg m⁻³ ou 39 ppm_v.

Exceto pelo benzeno, os demais compostos apresentam os mesmos limites desde sua publicação (Gioda; Neto, 2003). O benzeno tem limite máximo para jornada de trabalho de 8 horas diária de 3,19 mg m⁻³ ou 1 ppm todas as empresas que produzem, transportam, armazenam, utilizam ou manipulam benzeno e suas misturas líquidas contendo 1% (um por cento) ou 7,98 mg m⁻³ ou 2,5 ppm para empresas siderúrgicas.

1.1.2 Técnicas de amostragem e análise

Para amostragem dos COV na atmosfera se faz necessária a pré-concentração destes compostos uma vez que se apresentam em baixas concentrações e são difíceis de serem detectados diretamente pelos métodos instrumentais disponíveis. Os métodos mais utilizados para análise de COV em uma atmosfera são amostragens em recipientes especiais (Lee et al., 2001; Xiong et al., 2013); amostragem e análise *on-line* (Filella; Peñuelas, 2006); e recolhimento em um composto adsorvente (Ras-Mallorquí et al., 2007; Ras et al., 2009; Król et al., 2010; Sofuoglu et al., 2011; Ongwandee et al., 2011).

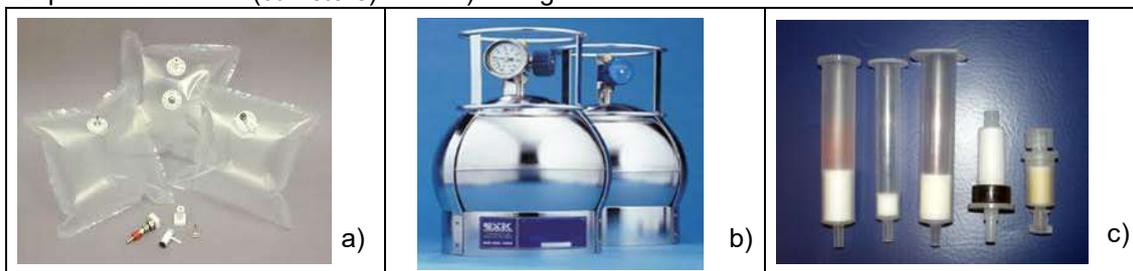
Para análise e identificação dos compostos, normalmente se opta por análise por cromatografia gasosa (CG) acoplada a detectores de ionização em chama (DIC), detectores de captura de elétrons (DCE) ou espectrômetro de massas (EM) (Ras et al., 2009).

1.1.2.1 Tipos de amostradores

Sacos plásticos de Tedlar® (fluoreto de polivinil) (Teflon® ou Tedlar® aluminizado), seringas, bulbos de vidro ou recipientes de metal (*canisters*) são

exemplos de tipos de recipientes para coleta de ar na técnica chamada "*whole-air sampling*" (Figura 9).

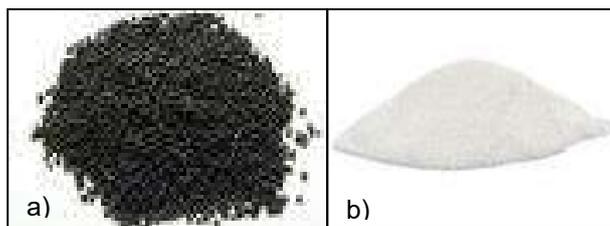
Figura 9. Tipos de amostradores utilizados coleta de ar. Em a) sacos de Tedlar®, em b) recipientes de metal (*canisters*) e em c) seringas.



Normalmente, se utiliza alguma técnica de pré-concentração dos compostos após a coleta, ou seja, antes da análise instrumental. Neste caso, se utilizam um material adsorvente ou armadilhas criogênicas, seguido por aquecimento e os compostos presentes são dessorvidos e arrastados para a coluna cromatográfica (Ras et al., 2009).

A pré-concentração em materiais adsorventes é outra maneira muito utilizada de amostragem de COV. Para a escolha de compostos adsorventes, alguns aspectos devem ser considerados, como: força de interação entre analito e adsorvente; custo e facilidade de utilização (Ras et al., 2009); assim como, tipo e concentração dos poluentes alvos; o equipamento de amostragem e a técnica analítica que serão utilizados (dessorção térmica ou extração com solvente); e as condições ambientais de amostragem (temperatura e umidade, principalmente) (Gallego et al., 2010). Polímeros orgânicos porosos, carbono grafitizado, peneira molecular de carbono e carvão ativado são exemplos destes adsorventes (Ras et al., 2009). Dentre estes adsorventes, os mais utilizados para pré-concentração de compostos voláteis está o carvão ativado granular (Zander; Pingert, 1997) e o Tenax® (Helmig; Greenberg, 1994; Kok et al., 1996; Trabue et al., 2008). A Figura 10 apresenta dois desses adsorventes, o carvão ativado e o Tenax®.

Figura 10. Materiais utilizados como adsorvente. Em a) carvão ativado e em b) tenax.



A Figura 11 ilustra uma das formas de se utilizar materiais adsorventes nas amostragens, tubos de aço inoxidável e tubos de vidro que são preenchidos com esses materiais.

Figura 11. Tubos de aço inoxidável e tubos de vidro preenchido com material adsorvente.



O Tenax[®] (óxido de 2,6-difenileno) é uma resina polimérica porosa utilizada para amostragem de compostos com volatilidade entre 100 – 400 °C. O Tenax[®] TA é a forma comercial pura da resina, enquanto que o Tenax GR[®] é uma mistura com 23 % de carvão grafitizado. Esta mistura oferece ao produto final características de ambos adsorventes. Recomenda-se o uso de Tenax[®] TA para análise de compostos: aromáticos, compostos não polares com ponto de ebulição maior que 100 °C e compostos pouco voláteis polares com ponto de ebulição maior que 150 °C (Ras et al., 2009).

Outro polímero orgânico utilizado para este fim é o Chromosorb. Este possui área específica maior que a do Tenax[®], mas, por outro lado, não deve ser utilizado para análises de traços por apresentar alto valor de branco e baixa temperatura de estabilidade (Ras et al., 2009).

Carbono grafitizado é um adsorvente com propriedades hidrofóbicas, não específico, não poroso e com superfície homogênea. Sua hidrofobicidade permite que moléculas polares pequenas, como a água, não sejam adsorvidas

em sua superfície (Ras et al., 2009). Este produto é de elevada pureza por ser preparado em altas temperaturas, acima de 2500 °C.

Outros materiais como as espumas de poliuretana (PUF, do inglês, *polyurethane foam*) e XAD (outro tipo de polímero poroso) são muito utilizados em amostragens passivas tanto em ambientes interiores quanto exteriores, porém são mais indicados para compostos semi-voláteis. Apesar de sua performance ser variável para diversos compostos, é de fácil manuseio e implantação no local de amostragem, dependendo da substância alvo, há variação no tempo de amostragem (Tuduri et al., 2012).

Para compostos carbonílicos como os aldeídos, por exemplo, é comum a utilização de adsorventes como a sílica gel ou C₁₈ dopada com agente derivatizante. Normalmente, se utilizam cartuchos comerciais adquiridos já com o derivatizante de interesse ou pode-se dopar cartuchos a serem utilizados.

1.1.2.2 Amostragem passiva

Na amostragem passiva, o analito se difunde no adsorvente (Shirmer et al., 2011) através da forte afinidade entre eles. Dessa forma, um gradiente de concentração é estabelecido a fim de favorecer a difusão do analito no adsorvente (Ras et al., 2009).

A interação dos analitos na amostragem passiva pode ser química ou física. No caso da adsorção química, o analito reage com o adsorvente originando outro produto que é então analisado. Um exemplo é a reação de compostos que contém o grupo carbonila com os derivatizantes DNPH (2,4-dinitrofenil hidrazina) (Sofuoglu et al., 2011), PFBHA [O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzil) hidroxilamina] e PFPH (2,3,4,5,6-pentafluorofenil hidrazina) (Ho; Yu, 2004). Este método de derivatização é muito utilizado para análise de aldeídos.

No entanto, em muitos casos a interação física é mais rápida que a química, uma vez que a transferência de fase e afinidade química deve ser alta para que ocorra a reação. A interação física deve ocorrer por adsorção na superfície através de forças de atração entre o analito e a superfície do material adsorvente. Para análise dos compostos amostrados utilizam-se duas técnicas

para dessorção dos compostos, por passagem de solvente pelo adsorvente para eluição ou por aquecimento do adsorvente, técnica chamada de dessorção térmica (Król et al., 2010). A amostragem passiva também pode ocorrer por deposição, quando se deseja amostrar o material particulado, no qual a deposição é feita sobre filtros.

Os amostradores passivos são de fácil construção e coleta, além de serem normalmente pequenos. Por terem baixa capacidade de pré-concentração, os amostradores passivos são utilizados por um período maior, o que possibilita a contaminação da amostra e um menor controle do volume amostrado. Este tipo de amostrador também é sensível a flutuações de temperatura.

1.1.2.3 Amostragem ativa

A amostragem ativa compreende em passar um determinado volume de ar através do adsorvente com o auxílio de uma bomba de sucção (Ras et al., 2009; Król et al., 2010; Shirmer et al., 2011). Neste tipo de amostragem, o analito é forçado a passar pelo adsorvente ao ser succionado pela bomba. As amostragens ativas são muito utilizadas em métodos oficiais de análise atmosférica, como o desenvolvido pelo NIOSH (National Institute for Occupation Safety and Health), o NIOSH 2549 (Ras et al., 2009).

Por se conhecer o volume de ar amostrado é possível saber a concentração dos analitos no meio. Assim, a confiabilidade é uma de suas principais vantagens (Shirmer et al., 2011), além de alta eficiência de pré-concentração com aumento do limite de detecção; utilização de adsorventes combinados, permitindo a adsorção de compostos variados; e a possibilidade de amostragens automáticas. A necessidade de calibração das bombas de sucção antes da amostragem é a desvantagem desta técnica (Król et al., 2010). Outra desvantagem é amostragem de um evento de contaminação isolado, já que o tempo de coleta é pré-determinado.

A amostragem ativa pode durar alguns minutos ou até horas, dependendo do volume de ar amostrado e da concentração necessária dos analitos para

determinação final. Os adsorventes utilizados podem ser os mesmos utilizados na amostragem passiva (Król et al., 2010).

1.1.2.4 Técnicas de dessorção

Depois de adsorvidos, os poluentes podem ser dessorvidos através de duas técnicas de dessorção: por solvente ou térmica. A escolha deverá ser baseada no tipo e nas propriedades dos adsorventes. O carvão ativado, por exemplo, é preferencialmente utilizado na técnica de dessorção por solvente; já o Tenax®, um polímero poroso, é muito utilizado na dessorção térmica, pois se decompõe com alguns solventes (Król et al., 2010).

- Dessorção por solvente

A técnica de dessorção por solvente consiste em passar um determinado solvente pelo adsorvente com a intenção de remover os compostos amostrados. Esta técnica é muito comum em amostragens passivas utilizando adsorventes como XAD e PUF e, por não atuar a altas temperaturas, é indicada para compostos termolábeis (Ras et al., 2009). Carvão ativado, sílica gel, polímeros porosos e peneiras moleculares são adsorventes comuns no uso desta técnica (Król et al., 2010).

A dessorção por solvente não necessita de equipamentos específicos, apresenta baixo custo e é útil para dessorver compostos com alto peso molecular, além de ser muito utilizada em casos de derivatização para análise de alguns aldeídos como o formaldeído. Por outro lado, a toxicidade do solvente e o risco de interferência proveniente do mesmo; a diluição da amostra pelo alto volume de solvente utilizado e a posterior concentração; e a necessidade de regenerar o adsorvente antes de reutilizá-lo, além do tempo de análise, são suas principais desvantagens (Król et al., 2010).

Em trabalhos que se utilizam a PUF ou XAD como materiais adsorventes, o volume de solvente requerido para extração dos compostos é maior, o que

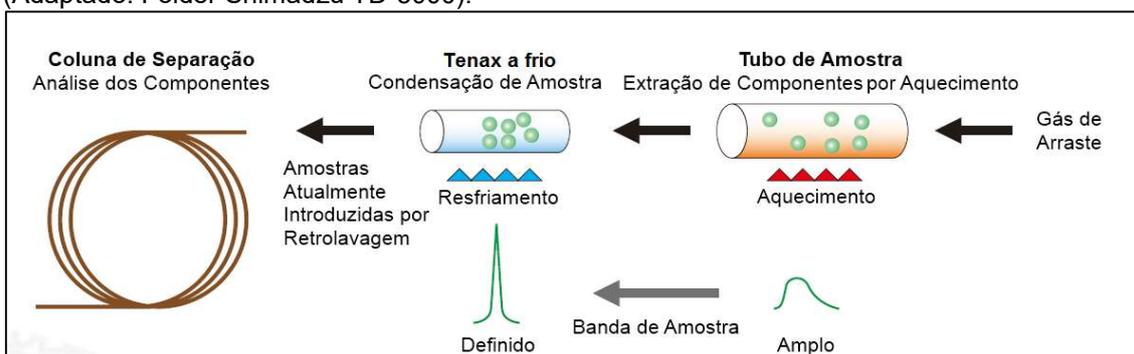
implica na necessidade de evaporar o volume final do solvente para concentrar a alíquota final.

- Dessorção térmica (DT)

A dessorção térmica é indicada quando os analitos se encontram a baixos níveis de concentração, são voláteis e não termolábeis. Esta técnica permite que a dessorção rápida dos analitos e os mesmos sejam completamente transferidos para uma coluna cromatográfica onde serão analisados sem a interferência de picos de solvente. As perdas dos analitos por manipulação da amostra e os riscos de contaminação pelo solvente são evitadas quando se utiliza a dessorção térmica (Ras et al., 2009; Terzic et al., 2012).

Para utilização desta técnica, a amostragem deve ser feita em tubos preenchidos com o material adsorvente resistente ao aquecimento. O tubo contendo a amostra é aquecido e o gás de arraste transfere todos os analitos para um segundo tubo, também com material adsorvente, que se encontra a uma temperatura muito baixa (cerca de -20°C). Este tubo frio é rapidamente aquecido, transferindo toda a amostra para uma coluna cromatográfica, onde ocorrerá a separação e análise dos compostos. A Figura 12 mostra esquematicamente o princípio de funcionamento da dessorção térmica.

Figura 12. Desenho esquemático do funcionamento de um equipamento de dessorção térmica (Adaptado: Folder Shimadzu TD-5000).



Equipamentos de dessorção térmica são de fácil manuseio e, geralmente, o processo é rápido. Não é necessário preparar a amostra previamente e o adsorvente pode ser reutilizado (Król et al., 2010). Entretanto, é uma técnica cara

devido ao custo inicial com o equipamento. Opera a temperaturas elevadas e, por isso, alguns analitos podem se decompor, ao mesmo tempo em que os compostos não voláteis são perdidos. Os adsorventes mais indicados para o uso desta técnica são Tenax[®], Chromosorb e carbono grafitizado. O carvão ativado é raramente utilizado quando se trata de dessorção térmica, o teor de metais presente no carvão pode catalisar a degradação dos analitos (Ras et al., 2009) e a sílica gel não é recomendada para esta técnica por se decompor às altas temperaturas exigidas para dessorver quantitativamente os analitos (Król et al., 2010).

O consumo da amostra em uma única análise também é visto como uma desvantagem. Porém, nos equipamentos mais modernos existe a possibilidade de recolhimento da amostra ao se realizar a análise no modo *split*. Assim, o que não foi injetado na coluna, volta para o tubo de amostragem, embora possa haver perdas dos mais voláteis. Este método é adotado para análise de compostos voláteis, sendo amplamente utilizado em estudos de COV em atmosferas (Ras et al., 2009).

Métodos envolvendo pré-concentração em Tenax, ou outro adsorvente específico, seguido por dessorção térmica (DT), têm sido um dos mais empregados para as análises acerca da presença destes compostos na atmosfera, tanto externa quanto interna (Trabue et al., 2008).

Francisco e colaboradores (2016) avaliaram as concentrações de COV e de ozônio troposférico em áreas com influência das emissões da agroindústria canavieira em Araraquara/SP. As amostragens de COV foram feitas em dois tipos de coletores, nas formas passiva e ativa. Os coletores utilizados foram tubos contendo Tenax-GR da Supelco (Tenax com 23 % de carbono grafitizado) e *canisters* com capacidade de 6 L. Os tubos contendo Tenax-GR foram posteriormente analisados por dessorção térmica.

As amostras foram coletadas em ambientes externos em período de safra e entressafra, na zona urbana e rural. Dos COV quantificados, etilbenzeno, m,p-xileno, estireno, 1,3,5-trimetilbenzeno e 1,2,4-trimetilbenzeno apresentaram diferenças de concentração estatisticamente significativas em relação ao período em que foram amostrados (safra e entressafra), mostrando-se mais altas no período de entressafra. Esse resultado foi justificado considerando que (i) a

variação nas concentrações dos COV deve estar associada à outras fontes de emissão que podem ser fixas, móveis e sazonais; (ii) o tempo de meia vida do COV na atmosfera; e (iii) as condições ambientais de dispersão dos poluentes.

Mandin e colaboradores (2016), através do projeto OFFICAIR, projeto europeu sobre a redução dos efeitos causados pela exposição a poluentes atmosféricos internos em escritórios, avaliaram a atmosfera interna e externa em mais de 140 escritórios em edifícios comerciais em 8 países da Europa (Finlândia, França, Grécia, Hungria, Itália, Holanda, Portugal e Espanha) durante o verão de 2012 e o inverno de 2012-2013. As amostragens foram feitas em 5 dias consecutivos de uma semana (de segunda a sexta-feira) com amostradores radiais (Radiello®) para COV os cartuchos eram preenchidos com adsorvente Carbograph (um tipo de carvão) e posteriormente analisados por dessorção térmica acoplado a um cromatógrafo a gás com detector de espectrometria de massas (DT-CG-EM). Dentre os COV analisados os compostos que tiveram maior concentração média foram o tolueno no verão ($4,7 \mu\text{g m}^{-3}$) e o *d*-limoneno, no inverno ($13 \mu\text{g m}^{-3}$).

1.2 Metodologia

1.2.1 Equipamentos e materiais utilizados na pesquisa

- Equipamento de termodessorção (modelo TD-20, Shimadzu) acoplado a um cromatógrafo à gás com detector espectrômetro de massas (modelo CGMS-QP2010 Plus, Shimadzu) e coluna cromatográfica DB-5MS (Agilent) (30 m, I.D. 0,25 mm, 0,25 μm);
- Tubos de vidro preenchidos com Tenax® TA (Supelco);
- Bombas de sucção (modelo LFS-113D, Gillian);
- Bolhometro de vidro com capacidade de 50 mL;
- Micro seringa para cromatografia gasosa de 10 μL (Hamilton);
- Micro pipetadores automáticos (Pipetman de 20 a 200 μL e de 100 a 1000 μL);
- Destilador Arium Mini (Sartorius);
- Estação meteorológica portátil – ITWH-1080, INSTRUTEMP.

1.2.2 Reagentes e soluções

Todos os padrões analíticos foram obtidos individualmente e com alto grau de pureza (padrão para GC) (cromatografia gasosa, do inglês Gas Chromatography). Os compostos benzeno, benzaldeído e α -pineno são da Sigma-Aldrich. Octanal, *p*-xileno, *m*-xileno, *o*-xileno, etilbenzeno, decanal, 4-etiltolueno, tolueno, propilbenzeno, *d*-limoneno, 1,2,3-trimetilbenzeno, cumeno, acetofenona e *p*-cimeno são da Fluka. E os compostos nonanal, 1,2,4-trimetilbenzeno e *n*-butilbenzeno são da Supelco.

O solvente metanol (99,9%) grau GC foi adquirido da Tedia® Brasil.

Todas as vidrarias utilizadas foram lavadas, previamente, com água destilada (obtida por destilador Arium Mini da Sartorius) e solução de Extran® alcalino 3% (Merck), seguida de lavagem com água da torneira e água destilada e submetida a 100 °C em estufa de secagem e esterilização (Solab, SL-100, 110V).

1.2.3 Metodologia de amostragem, análise e quantificação de COV

1.2.3.1 Amostragem

Para a amostragem dos COV foram utilizados tubos de vidro da Supelco preenchidos com Tenax® TA e uma bomba de sucção Gilliant (Figura 13) com um fluxo de amostragem regulado para aproximadamente 200 mL/min. Em todas as amostragens, um tubo limpo foi levado ao local de amostragem com a intenção de verificar a possível contaminação da Tenax® TA durante o transporte, além de ser o branco da amostragem.

Figura 13. Aparatos utilizados para amostragens de COV: tubo de vidro preenchido com Tenax TA[®] acoplado a uma bomba de sucção.



As amostragens dos COV foram realizadas durante o dia, de 8h às 20h. Amostras do ambiente externo também foram tomadas da mesma forma. Cada amostragem teve duração de três horas, gerando 4 amostras em cada dia para cada ambiente (interno e externo). As amostras internas e externas foram obtidas simultaneamente. Durante a amostragem, os demais tubos foram tampados e armazenados em caixa térmica. Após a amostragem, os tubos foram acondicionados em freezer onde permaneceram até o momento da análise (no máximo dois dias após as amostragens).

1.2.3.2 Análise

A análise dos tubos de amostragens foi feita em um equipamento de dessorção térmica acoplado a um cromatógrafo a gás com detector de espectrometria de massas (DT-CG-EM) (Figura 14).

Figura 14. Equipamento utilizado para análise dos COV por dessorção térmica (DT) acoplado a um cromatógrafo a gás (CG) com detector de espectrometria de massas (EM).



Para análise, o tubo foi conectado ao equipamento de dessorção térmica que o aquece sob um fluxo de 30 mL min^{-1} de gás inerte (hélio, 99,999%, White Martins), carreando os compostos adsorvidos para um tubo contendo Tenax[®] TA no interior do equipamento que está resfriado a $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Após total dessorção dos compostos do tubo de amostragem (12 minutos), o tubo de Tenax interno do equipamento é aquecido rapidamente a $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ carreando os compostos diretamente para dentro da coluna cromatográfica. O método de análise utilizado foi baseado no descrito por Sofuoglu e colaboradores (2011). Os parâmetros cromatográficos utilizados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros cromatográficos empregados nas análises.

Parâmetros	Valor ou especificação		
Temperatura do injetor	250 °C		
Temperatura da fonte de íons	200 °C		
Temperatura inicial do forno	40 °C		
Pressão	83,5 kPa		
Gás de arraste	Hélio		
Coluna	AGILENT, DB-5MS (30 m, I.D. 0,25 mm, 0,25 µm)		
Razão de <i>Split</i>	16,0		
Volume de injeção	1 µL		
Tempo total da corrida	45,00 min		
	Razão	Temperatura	Tempo de espera
Rampa de aquecimento	-	40 °C	10 min
	5 °C min ⁻¹	150 °C	0
	15 °C min ⁻¹	300 °C	3 min

1.2.3.3 Quantificação

A quantificação foi feita para os principais COV identificados em um primeiro teste, onde já se previa a determinação de compostos aromáticos, alguns aldeídos e terpenos. As curvas analíticas utilizadas para quantificação foram obtidas pelo método de padronização externa e foram preparadas a partir de uma solução padrão estoque obtida pela adição de 5 µL de padrões analíticos dos compostos de interesse em metanol (Tedia), totalizando de 1,0 mL. A partir dessa solução, foram feitas diluições para obtenção dos demais pontos da curva analítica.

O detector foi configurado para funcionar no modo SIM (*Selective Ion Monitoring*), a fim de aumentar a sensibilidade do método. A Tabela 4 mostra os íons de quantificação e de confirmação utilizados nas análises de COV. Os compostos foram identificados por comparação à biblioteca de massas NIST e aos tempos de retenção obtidos para os padrões analíticos. Com o método

cromatográfico utilizado não foi possível separar o *p*-xileno e o *m*-xileno, portanto esses dois compostos foram quantificados conjuntamente.

Tabela 4. Íons (fragmentos) selecionados para análise no método SIM para cada composto analisado e o respectivo tempo de retenção (t_r).

Compostos	t_r (min)	Íon de quantificação	Íons de Confirmação
Benzeno	2,592	78	77
Tolueno	4,463	91	92
Etilbenzeno	8,579	91	106
m,p-Xileno	9,298	91	106
o-Xileno	10,824	91	106
Cumeno	12,949	105	120
Alfa-pineno	13,485	93	91
Propilbenzeno	14,665	91	120
Benzaldeído	15,068	77	106
4-Etiltolueno	15,242	105	120
1,2,4-Trimetilbenzeno	16,724	105	120
Octanal	17,405	43	84
1,2,3-Trimetilbenzeno	17,925	105	120
p-Cimeno	18,211	119	134
d-limoneno	18,430	68	93
Butilbenzeno	19,523	91	92
Acetofenona	19,876	77	105
Nonanal	21,590	57	70
Decanal	25,117	57	70

Os cromatogramas obtidos foram analisados no software *Post Run Analysis* e através das curvas analíticas, se obteve a concentração de cada composto de interesse.

1.2.4 Validação da metodologia

O procedimento de validação, também chamado de verificação da eficiência de um método analítico, é realizado para que se possa garantir a confiabilidade dos resultados provenientes do mesmo.

Não existe um procedimento padrão para validação de um método, porém os parâmetros comumente avaliados são: seletividade, exatidão e precisão, linearidade, limite de detecção e quantificação (RIBANI et al., 2004).

1.2.4.1 Seletividade

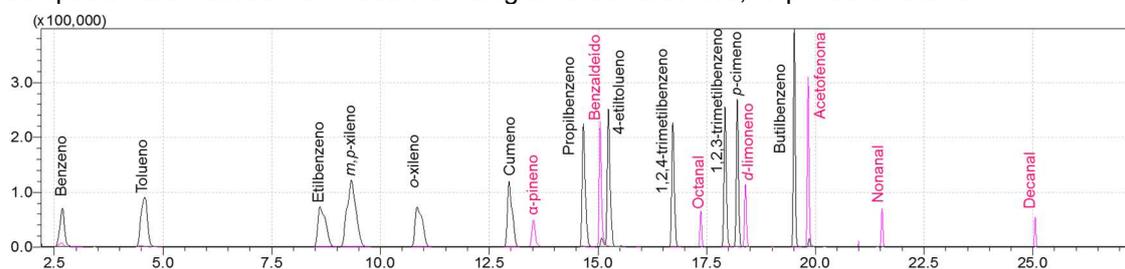
A seletividade é o parâmetro que avalia a capacidade do método em determinar o(s) analito(s) de interesse na presença de outros componentes que podem vir a interferir na sua determinação. Um método seletivo garante que a resposta obtida seja exclusivamente referente ao analito de interesse (RIBANI et al., 2004).

Existem muitas formas de se obter a seletividade. A escolhida para esse método foi a utilização do detector espectrômetro de massas nas análises. Esse tipo de detector compara o espectro obtido para a amostra com um padrão, indicando a presença do composto puro (RIBANI et al., 2004). Além disso, o espectrômetro de massas utilizado nas análises de COV possui o modo de aquisição de dados *SIM*, que permite monitorar apenas íons de interesse para cada composto, como citado acima. A Tabela 4 apresenta os íons monitorados para cada composto.

Como nesse método foram avaliados muitos compostos, as curvas analíticas foram obtidas separando os compostos aromáticos dos aldeídos, terpenos e cetona para facilitar a manipulação dos mesmos durante a confecção dos padrões analíticos. A Figura 15 apresenta os cromatogramas obtidos para o maior ponto das curvas analíticas. Em preto tem-se o cromatograma para os

compostos aromáticos e em rosa tem-se o cromatograma para os demais compostos.

Figura 15. Cromatogramas sobrepostos dos padrões analíticos. Em preto cromatograma dos compostos aromáticos e em rosa cromatograma dos aldeídos, terpenos e cetona.



É importante observar, que mesmo tendo separado os compostos em dois grupos, os picos não se sobrepõem, ou seja, os compostos apresentam tempos de retenção diferentes e portanto, o método está sendo seletivo para separar os compostos que estarão sendo estudados. A identificação de cada pico foi feita por comparação dos espectros de massas obtidos para cada um com a biblioteca NIST.

1.2.4.2 Precisão

O parâmetro precisão avalia a dispersão dos resultados obtidos em ensaios independentes e repetidos de uma mesma amostra ou padrão (ANVISA, 2003; Ribani, 2004). A precisão pode ser avaliada pela estimativa do desvio padrão absoluto (s), pelo intervalo de confiança da média ou pela estimativa do desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (CV) (Ribani, 2004).

Há três formas diferentes de se expressar a precisão: repetibilidade ou repetitividade, precisão intermediária, e reprodutibilidade (ANVISA, 2003^b; INMETRO, 2011). Para a metodologia em questão foram realizados os cálculos de DPR para cada composto e a precisão intermediária foi a forma escolhida para expressar esse parâmetro.

Para a precisão intermediária, foram calculados os valores de DPR para duas repetições, em três níveis diferentes. Os níveis considerados foram os pontos C3, C5 e C7 das curvas analíticas (apresentados no Apêndice A).

O DPR é calculado de acordo com a Equação 1 e é expresso em termos de porcentagem.

Equação 1. Estimativa do desvio padrão relativo, DPR, ou coeficiente de variação, CV.

$$DPR = CV = \frac{s}{\bar{X}} \times 100$$

Onde:

DPR = Estimativa do desvio padrão relativo

CV = Coeficiente de variação

\bar{X} = Média dos resultados

s = Estimativa do desvio padrão absoluto

A estimativa do desvio padrão absoluto é obtida de acordo com a Equação 2:

Equação 2. Estimativa do desvio padrão absoluto, s.

$$s = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}{n-1}$$

Onde:

s = Desvio Padrão

X_i = Valor medido

\bar{X} = Média dos resultados

n = número de medidas

A Tabela 5 apresenta os dados de DPR para todos os COV analisados por essa metodologia. Para análise de compostos a nível de traço, como é o caso dos COV (massa em ng), são aceitos DPR de até 20 % (Ribani, 2004).

Tabela 5. Resultados de % DPR para duas repetições dos níveis C3, C5 e C7 das curvas analíticas para os COV analisados por essa metodologia.

Compostos	DPR (%)		
	C3	C5	C7
Benzeno	56,2	3,4	2,2
Tolueno	60,2	10,4	7,8
Etilbenzeno	48,3	6,8	7,8
m,p-Xileno	15,3	4,6	7,8
o-Xileno	18,6	4,9	8,0
Cumeno	15,1	5,0	9,0
Alfa-pineno	1,5	9,1	5,9
Propilbenzeno	8,9	7,2	5,3
Benzaldeído	0,6	21,4	4,7
4-Etiltolueno	10,6	10,3	0,6
1,2,4-Trimetilbenzeno	10,0	8,3	5,2
Octanal	0,6	18,2	0,2
1,2,3-Trimetilbenzeno	10,0	8,5	5,7
p-Cimeno	10,5	8,2	5,6
d-limoneno	0,6	14,0	0,9
Butilbenzeno	9,0	6,5	7,4
Acetofenona	2,7	25,8	8,0
Nonanal	1,0	24,1	2,6
Decanal	0,5	26,5	3,9

Para a maioria dos compostos o valor de DPR para os três níveis ficou dentro do limite permitido, que é de até 20 %. Os compostos que tiveram seus valores de DPR maiores que 20 %, o tiveram em apenas um dos três níveis.

1.2.4.3 Linearidade

A linearidade corresponde à proporcionalidade oferecida pelo método entre a resposta obtida e a concentração ou massa do analito dentro de uma faixa de aplicação (Ribani, 2004; INMETRO, 2011). Para verificar a linearidade são construídas curvas analíticas, as quais devem conter pelo menos 5 pontos (INMETRO, 2011; ANVISA, 2003^b; ICH, 1995) e podem ser obtidas pelo método de padronização interna ou externa (INMETRO, 2011).

As curvas analíticas são obtidas preparando-se soluções de concentrações conhecidas dos analitos de interesse e analisando-as no método em questão. As respostas são utilizadas para calcular, pelo método dos mínimos quadrados, a equação da reta (ou equação da regressão linear), que relaciona matematicamente a relação entre o sinal medido e a concentração/massa do padrão. Essa equação será usada, para determinar a concentração do analito em uma amostra real (Ribani, 2004).

A equação da reta é expressa por:

$$y = ax + b$$

Onde:

y = resposta obtida

x = concentração ou massa do analito

a = coeficiente angular

b = coeficiente linear

Com os pontos experimentais também é possível calcular o coeficiente de correlação, r. Esse parâmetro estima a qualidade da curva obtida, sendo que quanto mais próximo de 1, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais (Ribani et al, 2004). A ANVISA (2003^b) determina que o coeficiente de correlação deve ser no mínimo 0,99.

O método utilizado para determinação da linearidade para análise dos COV foi o de padronização externa. Foram confeccionadas soluções a partir de padrões analíticos como descrito no item 1.2.3.3. Os resultados foram obtidos pelo mesmo procedimento de análise das amostras. Tubos preenchidos com

Tenax TA® foram contaminados com 5 µL de cada solução padrão e analisados em duplicata por dessorção térmica. Para construção da curva analítica e da equação da reta foram relacionadas as áreas obtidas nos picos referentes a cada composto como a massa dos mesmos presente em cada ponto da curva, que variou entre 6 e 8 pontos dependendo do composto. Os resultados obtidos e os gráficos com as curvas analíticas para cada composto estão dispostos no Apêndice A.

A Tabela 6 apresenta a equação da reta e o coeficiente de correlação (r) para cada analito. Os coeficientes de correlação obtidos para cada composto se encontram acima do valor estipulado pela ANVISA (2003^b), indicando a linearidade do método para análise dos mesmos.

Tabela 6. Dados referentes às equações da reta para os COV analisados por esse método.

Compostos	Faixa de massa (ng)	Equação da reta	Coefficiente de correlação (r)
Benzeno	1,68 – 53,75	$y = 6694,8x - 2474$	0,9984
Tolueno	1,70 – 54,31	$y = 9751,1x - 4155,5$	0,9989
Etilbenzeno	0,85 – 54,19	$y = 11942x - 6495,3$	0,9992
m,p-Xileno	0,84 – 53,91	$y = 20286x - 17762$	0,9995
o-Xileno	0,86 – 55,00	$y = 10074x - 8494,1$	0,9995
Cumeno	0,84 – 53,87	$y = 11829x - 10832$	0,9996
Alfa-pineno	0,42 – 53,62	$y = 3089,8x + 586,98$	0,9987
Propilbenzeno	0,42 – 53,87	$y = 14588x - 14315$	0,9995
Benzaldeído	0,51 – 65,31	$y = 4577,7x + 644,71$	0,9985
4-Etiltolueno	1,69 – 54,06	$y = 11636x - 18825$	0,9995
1,2,4-Trimetilbenzeno	0,86 – 54,75	$y = 10955x - 12048$	0,9995
Octanal	0,40 – 51,87	$y = 2791,2x + 2379,6$	0,9984
1,2,3-Trimetilbenzeno	0,87 – 55,87	$y = 10419x - 11753$	0,9995
p-Cimeno	0,84 – 53,56	$y = 10848x - 12580$	0,9994

d-limoneno	0,41 – 52,69	$y = 4061,5x - 3698,9$	0,9981
Butilbenzeno	0,84 – 53,75	$y = 11330 x - 12570$	0,9995
Acetofenona	0,50 – 64,19	$y = 5872,4x - 1608,9$	0,9983
Nonanal	0,40 – 51,62	$y = 2401,9x - 2234,4$	0,9979
Decanal	0,40 – 51,37	$y = 1689,9x - 1868,5$	0,9975

1.2.4.4 Limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) da metodologia

O limite de detecção (LD) de um método indica a menor concentração do analito de interesse pode ser detectado na análise, enquanto que o limite de quantificação (LQ) indica a menor concentração que pode ser medida.

Para determinação desses valores, existem três métodos possíveis: método visual, método relação sinal-ruído e o método baseado em parâmetros da curva analítica (Ribani, 2004).

O método baseado nos parâmetros da curva é o mais confiável e utiliza as Equações 3 e 4 para calcular esses parâmetros.

Equação 3. Limite de detecção (LD).

$$LD = 3,3 x \frac{S}{s}$$

Equação 4. Limite de quantificação (LQ)

$$LQ = 10 x \frac{S}{s}$$

Onde:

s = coeficiente linear da equação da curva (b)

S = coeficiente angular da equação da curva (a)

Os valores desses parâmetros para cada composto foram calculados utilizando as equações acima e estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os COV analisados pelo método baseado em parâmetros da curva analítica.

Compostos	LD (ng)	LQ (ng)
Benzeno	1,22	3,70
Tolueno	1,41	4,26
Etilbenzeno	1,79	5,44
m,p-Xileno	2,89	8,76
o-Xileno	2,78	8,43
Cumeno	3,02	9,16
Alfa-pineno	0,63	1,90
Propilbenzeno	3,24	9,81
Benzaldeído	0,46	1,41
4-Etiltolueno	5,34	16,18
1,2,4-Trimetilbenzeno	3,63	11,00
Octanal	2,81	8,53
1,2,3-Trimetilbenzeno	3,72	11,28
p-Cimeno	3,83	11,60
d-limoneno	3,01	9,11
Butilbenzeno	3,66	11,09
Acetofenona	0,90	2,74
Nonanal	3,07	9,30
Decanal	3,65	11,06

Porém, como a massa dos compostos encontradas nas amostras foi abaixo desses valores, foi adotado o método visual para determinar esses limites e então ser possível a quantificação dos analitos em questão. Esse método considera que o limite de detecção é a menor concentração ou massa analisada

de tal modo que se possa distinguir entre sinal e ruído (Ribani, 2004). Para o limite de quantificação foi adotado o menor ponto da curva analítica.

A Tabela 8 apresenta os valores para os limites de detecção e de quantificação utilizando o método visual.

Tabela 8. Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os COV analisados pelo método visual.

Compostos	LD (ng)	LQ (ng)
Benzeno	0,10	1,68
Tolueno	0,11	1,70
Etilbenzeno	0,11	0,85
m,p-Xileno	0,11	0,84
o-Xileno	0,11	0,86
Cumeno	0,11	0,84
Alfa-pineno	0,10	0,42
Propilbenzeno	0,11	0,42
Benzaldeído	0,11	0,51
4-Etiltolueno	0,11	1,69
1,2,4-Trimetilbenzeno	0,11	0,86
Octanal	0,11	0,41
1,2,3-Trimetilbenzeno	0,11	0,87
p-Cimeno	0,10	0,84
d-limoneno	0,11	0,41
Butilbenzeno	0,10	0,84
Acetofenona	0,11	0,50
Nonanal	0,11	0,40
Decanal	0,11	0,40

Considerando o volume médio de ar amostrado nas coletas de COV (36 L), os valores para LD e LQ calculados estão abaixo dos valores estipulados na legislação. Em termos de concentração, o maior limite de quantificação obtido foi de 47,22 ng m⁻³ para o tolueno, que na legislação tem limite máximo de 290 mg m⁻³.

1.2.5. Amostragens de COV nas salas de mecanografia

A seleção dos COV monitorados nesse trabalho levou em consideração os resultados encontrados por Nunes (2014) ao monitorar a atmosfera interna de um escritório comercial, onde foram detectados todos os COV aqui avaliados.

Com o objetivo de avaliar a presença e a concentração dos COV no interior de mecanografias, foram realizadas 3 campanhas de coletas de amostras em cada local. Para ambos, as campanhas 1 e 2 contaram apenas com amostragens internas enquanto na campanha 3 foram tomadas também amostras simultâneas da atmosfera externa às mecanografias.

As campanhas de coleta de COV tiveram início em outubro de 2017 e terminaram em janeiro de 2018. Cada campanha (identificadas como C1, C2 e C3) de coleta contou com 4 amostras coletadas durante o dia (identificadas como A1 (8 – 11h), A2 (11 – 14h), A3 (14 – 17h) e A4 (17 – 20h)), que tiveram duração individual de 3 horas e fluxo de amostragem de aproximadamente 200 mL min⁻¹, como descrito no item 1.2.3.1. No início de cada amostragem, o fluxo da bomba de sucção era medido com o auxílio de um bolhômetro de vidro com capacidade de 50 mL. Considerando o fluxo e o tempo de cada amostragem, foi possível calcular os volumes de ar coletados em cada tubo, valores esses que foram posteriormente utilizados nos cálculos de concentração dos compostos.

As amostragens foram feitas utilizando tubos de vidro preenchidos com Tenax TA[®] previamente limpos em fluxo de gás hélio e temperatura de 300 °C. Durante as amostragens, os tubos que não estavam sendo utilizados, limpos ou já amostrados, eram mantidos vedados e em caixa térmica. No fim das coletas, os tubos eram acondicionados em freezer onde permaneciam até o momento da análise, no máximo dois dias após as coletas.

Durante as amostragens, foram coletados os dados de umidade relativa (%), temperatura (°C) e pressão relativa (mmHg) com o auxílio de uma estação meteorológica portátil (ITWH-1080, INSTRUTEMP). Também foram contabilizadas as cópias executadas nas mecanografias durante cada amostragem interna. Como só há uma estação meteorológica e as coletas de COV ocorriam concomitantemente, demos prioridade às medidas internas.

1.3. Resultados de COV e discussão

1.3.1 Dados gerais nos locais de amostragem

A Tabela 9 apresenta os resultados dos dados meteorológicos e número de cópias obtidos durante as coletas realizadas no IFF *campus* Itaperuna e a Tabela 10, os dados para as coletas no IFF *campus* Campos Guarus.

Tabela 9. Dados meteorológicos (umidade relativa (%), temperatura (°C) e pressão relativa (mmHg)) e número de cópias feitas durante cada amostragem de COV no IFF *campus* Itaperuna.

Campanha de Coleta	Identificação da amostra	Número de cópias	Umidade Relativa (%)	Temperatura (°C)	Pressão Relativa (mmHg)
C1 – IN 18/10/2017	A1	158	52,0	21,8	759,7
	A2	125	59,0	25,3	758,0
	A3	150	55,7	23,8	758,2
	A4	111	57,3	23,1	758,9
C2 – IN 27/11/2017	A1	1137	58,6	24,5	760,1
	A2	253	52,4	23,4	759,8
	A3	123	60,9	21,8	758,2
	A4	1326	61,1	20,7	758,8
C3 – IN 18/12/2017	A1	1080	58,9	23,6	766,7
	A2	89	58,7	24,5	766,3
	A3	337	58,8	24,0	766,5
	A4	655	58,8	24,0	766,5
C4 – IN (não houve)	A1				
	A2				
	A3	Não houve coleta de COV na campanha C4 pois o equipamento de termo dessorção estava com defeito.			
	A4				

Tabela 10. Dados meteorológicos (umidade relativa (%), temperatura (°C) e pressão relativa (mmHg)) e número de cópias feitas durante cada amostragem de COV no IFF *campus* Campos Guarus.

Campanha de Coleta	Identificação da amostra	Número de cópias	Umidade Relativa (%)	Temperatura (°C)	Pressão Relativa (mmHg)
C1 – IN 25/10/2017	A1	1464	56,6	23,4	761,6
	A2	289	51,1	23,3	760,3
	A3	183	51,9	23,9	758,8
	A4	43	55,5	24,7	758,7
C2 – IN 08/11/2017	A1	2419	48,8	22,9	761,7
	A2	226	49,6	22,5	760,9
	A3	177	57,4	23,3	760,1
	A4	56	57,1	25,0	760,4
C3 – IN 29/01/2018	A1	2663	46,7	25,5	759,6
	A2	540	46,9	25,1	758,8
	A3	385	46,5	25,3	756,8
	A4	326	43,4	25,5	756,8
C4 – IN (não houve)	A1				
	A2				
	A3	Não houve coleta de COV na campanha C4 pois o equipamento de termo dessorção estava com defeito.			
	A4				

1.3.2 Aspectos gerais sobre análise

A metodologia de análise utilizada teve sua eficiência verificada pela avaliação dos parâmetros seletividade, precisão, linearidade e os limites de detecção e quantificação. Apenas o parâmetro precisão não apresentou valores de DPR aceitáveis para todos os compostos.

As amostras coletadas em um mesmo dia apresentaram mesmo perfil cromatográfico, como pode ser observado nas Figuras 16 e 17 para a campanha 1 no IFF *campus* Itaperuna e no *campus* Campos Guarus, respectivamente. A variação perceptível que se tem é em relação à concentração dos compostos, que se mostra variável durante o dia.

Figura 16. Perfil cromatográfico para as amostras da campanha 1 no IFF *campus* Itaperuna. Em preto a amostra A1, em rosa a amostra A2, em azul a amostra A3 e em marrom a amostra A4.

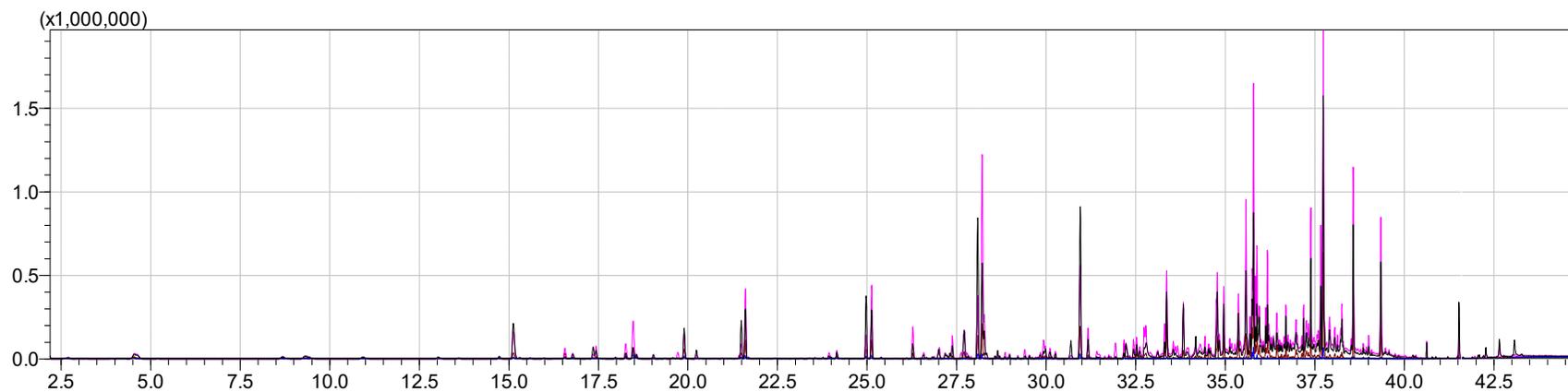
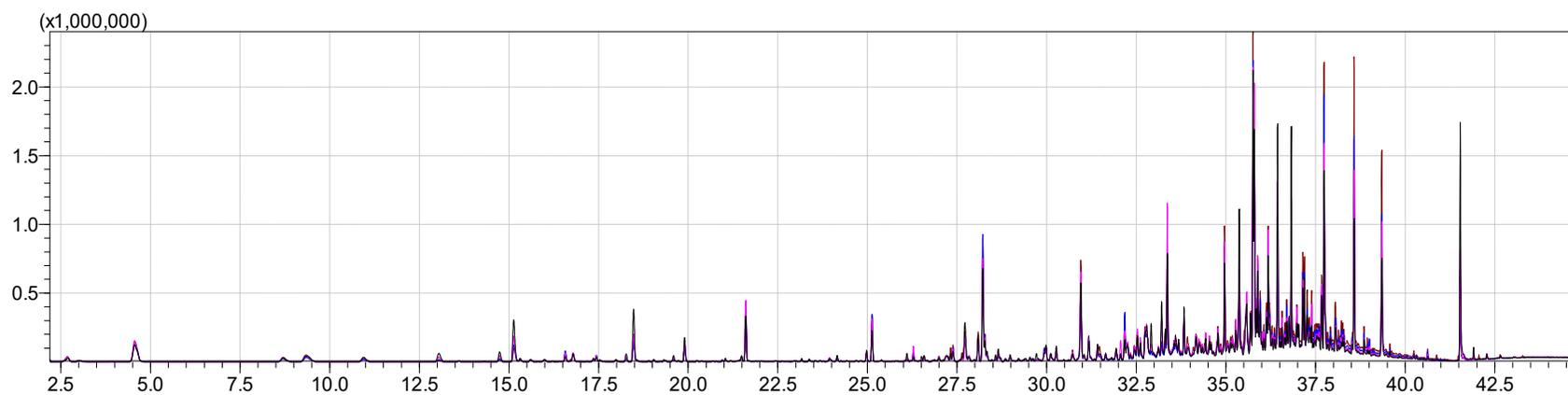


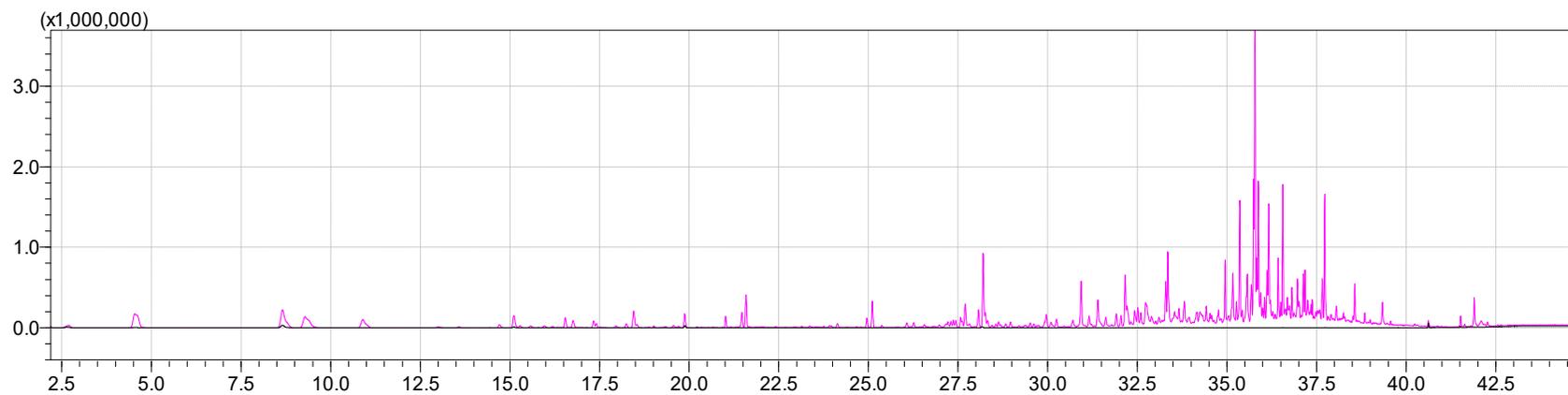
Figura 17. Perfil cromatográfico para as amostras da campanha 1 no IFF *campus* Campos Guarus. Em preto a amostra A1, em rosa a amostra A2, em azul a amostra A3 e em marrom a amostra A4.



Todas as campanhas de coletas contaram com um tubo para análise do branco. Esse tubo era armazenado com os demais durante e após as coletas. A análise desse tubo permite verificar se houve contaminação dos tubos de amostragem durante o transporte, o período de coleta e na armazenagem. Os valores encontrados para as áreas referentes aos compostos avaliados na análise do tubo branco eram descontados das áreas obtidas nas amostras. A Figura 18 apresenta os cromatogramas da análise de um tubo de amostragem e do respectivo branco.

Pelo cromatograma referente ao tubo branco, é possível verificar que não há contaminação significativa dos tubos durante os períodos de amostragem, visto que o cromatograma para esse tubo não apresenta picos intensos como o obtido para um tubo de amostra.

Figura 18. Cromatograma da amostragem A2 da campanha 2 do IFF *campus* Campos Guarus (em rosa) sobreposto ao cromatograma de análise do branco referente à essa campanha (em preto).



1.3.3 Quantificação

Para a quantificação de COV por dessorção térmica, duas metodologias para construção das curvas analíticas são comumente encontradas na literatura. A primeira considera a injeção das soluções contendo os padrões analíticos diretamente no cromatógrafo (Sufuoglu et al. 2011; Pérez-Rial et al. 2010), enquanto a segunda consiste em contaminar os tubos contendo material adsorvente, os mesmos utilizados nas coletas das amostras com posterior análise por dessorção térmica (Ho e Yu, 2004; Ras-Mallorqui et al. 2007; Ramírez et al. 2010).

Nesse trabalho foi utilizada a segunda metodologia, que é a descrita no Método TO-17 da EPA. Nessa norma são descritas 3 formas de preparo da curva analítica utilizando os tubos com material adsorvente: contaminação dos tubos com padrões gasosos, contaminação dos tubos com alíquotas de soluções dos padrões e analisando tubos comerciais pré-carregados com os compostos de interesse (EPA, 1999). Considerando o alto custo dos padrões na fase gasosa, essa metodologia foi descartada apesar de ser a mais indicada para esse caso, uma vez que os compostos avaliados estão em fase gasosa. Dessa forma, as curvas analíticas foram obtidas com soluções padrão dos compostos monitorados preparadas como descrito no item 1.2.3.3.

As massas dos compostos em cada ponto da curva analítica são apresentadas no Apêndice A, assim como as representações gráficas das curvas obtidas.

Com o auxílio das curvas analíticas, foi possível obter as massas para cada COV avaliado. Com os valores das massas (em ng) e o respectivo volume de ar amostrado em cada coleta, foi possível encontrar a concentração para os referidos compostos. A Tabela 11 apresenta os valores de concentração encontrados para os COV encontrados nas amostragens feitas no IFF *campus* Itaperuna e a Tabela 12, nas amostragens feitas no IFF *campus* Campos Guarus.

Tabela 11. Concentrações dos COV avaliados encontrados nas amostras internas (IN) e externa (OUT) do IFF *campus* Itaperuna. Onde: C1, C2, C3 e C4 são as campanhas de coleta; A1, A2, A3 e A4 são as amostras de cada campanha; <LD = valor de massa menor que o limite de detecção; <LQ = valor de massa menor que o limite de quantificação.

Compostos	Concentração (ng m ⁻³)															
	C1 - IN				C2 - IN				C3 - IN				C3 - OUT			
	A1	A2	A3	A4	A1	A2	A3	A4	A1	A2	A3	A4	A1	A2	A3	A4
Benzeno	0,12	0,10	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	0,21	0,09	0,07	0,23	0,06	0,20	0,06	0,08	0,12
Tolueno	0,51	0,63	0,04	0,20	0,11	0,65	0,96	1,45	0,07	<LQ	0,43	<LQ	<LQ	0,06	<LQ	0,06
Etilbenzeno	0,22	0,23	0,02	0,09	0,05	0,06	0,06	0,34	0,05	0,07	0,32	0,03	<LQ	0,05	0,06	0,03
m,p-Xileno	0,23	0,21	0,04	0,11	0,06	0,08	0,07	0,32	0,06	0,10	0,41	0,05	0,04	0,07	0,09	0,04
o-Xileno	0,23	0,21	0,04	0,11	0,06	0,08	0,07	0,33	0,06	0,11	0,42	0,05	0,03	0,07	0,09	0,04
Cumeno	0,17	0,10	0,04	0,06	0,07	0,08	0,05	0,65	0,04	0,05	0,14	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03
Alfa-pineno	0,19	0,18	0,01	0,07	0,13	0,10	0,18	0,43	<LQ	<LD	0,04	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Propilbenzeno	0,13	0,09	0,03	0,05	0,06	0,06	0,05	0,40	0,05	0,08	0,27	0,04	0,03	0,05	0,07	0,03
Benzaldeído	1,85	1,39	0,02	0,24	0,18	0,34	0,36	1,46	0,15	0,34	1,17	0,14	<LQ	0,19	0,40	0,45
4-Etiltolueno	0,10	0,10	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,13	0,07	0,13	0,41	0,07	0,06	0,08	0,12	0,06
1,2,4-Trimetilbenzeno	0,21	0,25	0,04	0,10	0,06	0,06	0,06	0,18	0,24	0,76	2,85	0,18	0,11	0,31	0,68	0,10
Octanal	2,06	0,76	0,05	0,23	0,03	0,04	0,04	0,27	0,83	5,05	16,34	0,79	0,52	1,98	5,52	0,23
1,2,3-Trimetilbenzeno	0,09	0,10	0,03	0,05	0,04	0,04	0,04	0,08	0,12	0,35	1,24	0,09	0,06	0,15	0,32	0,06
p-Cimeno	0,25	0,60	0,09	0,14	0,17	0,11	0,14	0,40	0,05	0,07	0,29	0,05	0,04	0,06	0,07	0,04
d-limoneno	1,03	3,65	0,39	1,02	0,89	0,61	0,83	2,92	0,26	0,04	2,50	0,20	0,03	0,28	0,04	0,04
Butilbenzeno	0,06	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,15	0,05	0,10	0,28	0,04	0,04	0,06	0,10	0,04
Acetofenona	1,02	0,80	0,03	0,28	0,04	0,18	0,51	0,83	0,14	0,32	1,12	0,13		0,12	0,46	0,53
Nonanal	6,16	9,01	0,41	2,31	0,78	1,45	1,46	6,82	0,55	0,43	5,81	0,58	0,08	0,86	0,52	0,71
Decanal	8,23	12,22	0,56	3,01	1,03	1,99	2,07	8,59	0,58	0,21	3,72	0,46	0,26	0,52	0,28	0,61
Σ COVT	22,86	30,69	1,94	8,19	3,89	6,03	7,04	25,96	3,44	8,27	37,98	3,00	1,53	5,00	8,96	3,21

Tabela 12. Concentrações dos COV avaliados encontrados nas amostras internas (IN) e externa (OUT) do IFF *campus* Campos Guarus. Onde: C1, C2, C3 e C4 são as campanhas de coleta; A1, A2, A3 e A4 são as amostras de cada campanha; <LD = valor de massa menor que o limite de detecção; <LQ = valor de massa menor que o limite de quantificação.

Compostos	Concentração (ng m ⁻³)															
	C1 - IN				C2 - IN				C3 - IN				C3 - OUT			
	A1	A2	A3	A4	A1	A2	A3	A4	A1	A2	A3	A4	A1	A2	A3	A4
Benzeno	0,23	0,34	0,37	0,54	0,69	0,66	0,29	0,28	<LD	<LD	<LD	-	-	<LD	<LD	-
Tolueno	2,04	2,37	1,94	2,28	3,31	3,95	4,01	5,88	0,32	0,06	0,08	-	-	0,15	<LQ	-
Etilbenzeno	0,49	0,51	0,36	0,49	5,04	3,75	1,39	1,84	0,05	<LQ	0,03	-	-	0,04	<LQ	-
m,p-Xileno	0,58	0,55	0,39	0,49	2,25	1,87	0,99	1,02	0,05	0,03	0,04	-	-	0,05	0,03	-
o-Xileno	0,57	0,48	0,33	0,39	2,60	2,07	0,94	1,03	0,05	0,03	0,04	-	-	0,05	0,03	-
Cumeno	0,75	0,41	0,21	0,14	0,23	0,18	0,09	0,10	0,04	0,03	0,03	-	-	0,03	<LD	-
Alfa-pineno	0,13	0,15	0,11	0,10	0,25	0,35	0,19	0,19	<LQ	<LQ	<LQ	-	-	0,01	0,00	-
Propilbenzeno	0,49	0,30	0,17	0,14	0,39	0,30	0,17	0,17	0,04	0,03	0,03	-	-	0,03	<LD	-
Benzaldeído	2,80	1,66	1,13	0,93	1,40	1,45	0,96	1,52	0,03	<LQ	0,03	-	-	0,18	<LQ	-
4-Etiltolueno	0,19	0,18	0,14	0,16	0,26	0,23	0,20	0,18	0,06	0,05	0,06	-	-	0,06	0,06	-
1,2,4-Trimetilbenzeno	0,40	0,45	0,33	0,43	0,72	0,66	0,59	0,53	0,06	0,04	0,05	-	-	0,07	0,04	-
Octanal	0,60	0,33	0,42	0,54	1,18	2,96	1,65	1,55	<LD	<LD	<LD	-	-	0,04	<LD	-
1,2,3-Trimetilbenzeno	0,13	0,13	0,11	0,13	0,22	0,20	0,18	0,16	0,04	0,03	0,04	-	-	0,04	0,04	-
p-Cimeno	0,41	0,23	0,17	0,19	0,48	0,41	0,39	0,40	0,05	0,04	0,04	-	-	0,06	0,04	-
d-limoneno	5,93	3,03	2,20	2,41	3,81	3,97	2,93	3,00	0,15	0,12	0,09	-	-	0,19	0,04	-
Butilbenzeno	0,18	0,12	0,08	0,08	0,17	0,15	0,09	0,09	0,04	0,03	0,04	-	-	0,03	<LD	-
Acetofenona	1,10	0,90	0,83	0,84	0,97	1,18	0,59	1,08	0,03	<LQ	0,03	-	-	0,14	0,02	-
Nonanal	6,93	9,11	8,94	9,26	7,13	9,65	9,83	10,13	0,31	0,23	0,51	-	-	0,60	0,09	-
Decanal	6,36	8,46	9,39	9,40	7,04	10,53	10,01	10,66	0,22	0,15	0,35	-	-	0,59	0,10	-
Σ COVT	30,31	29,72	27,64	28,96	38,14	44,50	35,51	39,82	1,53	0,88	1,48	-	-	2,38	0,48	-

Os cromatogramas das amostras A4 da campanha 3 interna e A1 e A4 da campanha 3 externa do IFF *campus* Campos Guarus não foram registrados devido à falhas ocorridas no cromatógrafo durante a análise dos tubos, impossibilitando a quantificação dos COV nessas amostras.

Como pode ser visto nas Tabelas 10 e 11, as concentrações obtidas para os COV no interior das mecanografias nos dois locais de coleta apresentaram variações durante o dia de coleta e entre as campanhas de coleta. Para melhor observação desse fato, as Figuras 19, 20 e 21 apresentam a variação da concentração dos compostos para cada campanha de coleta, ou seja, ao longo do dia de amostragem, no IFF *campus* Itaperuna.

Figura 19. Concentração dos COV no interior da mecanografia do IFF *campus* Itaperuna nas amostras da campanha 1, em 18/10/2017.

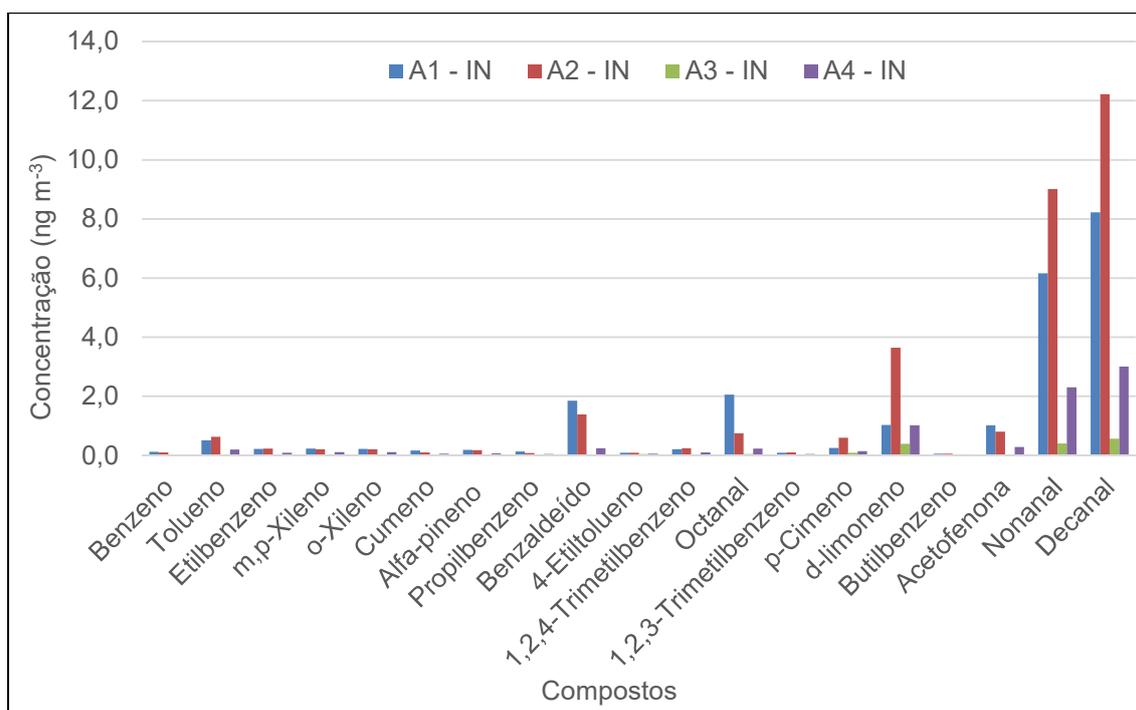


Figura 20. Concentração dos COV no interior da mecanografia do IFF *campus* Itaperuna nas amostras da campanha 2, em 27/11/2017.

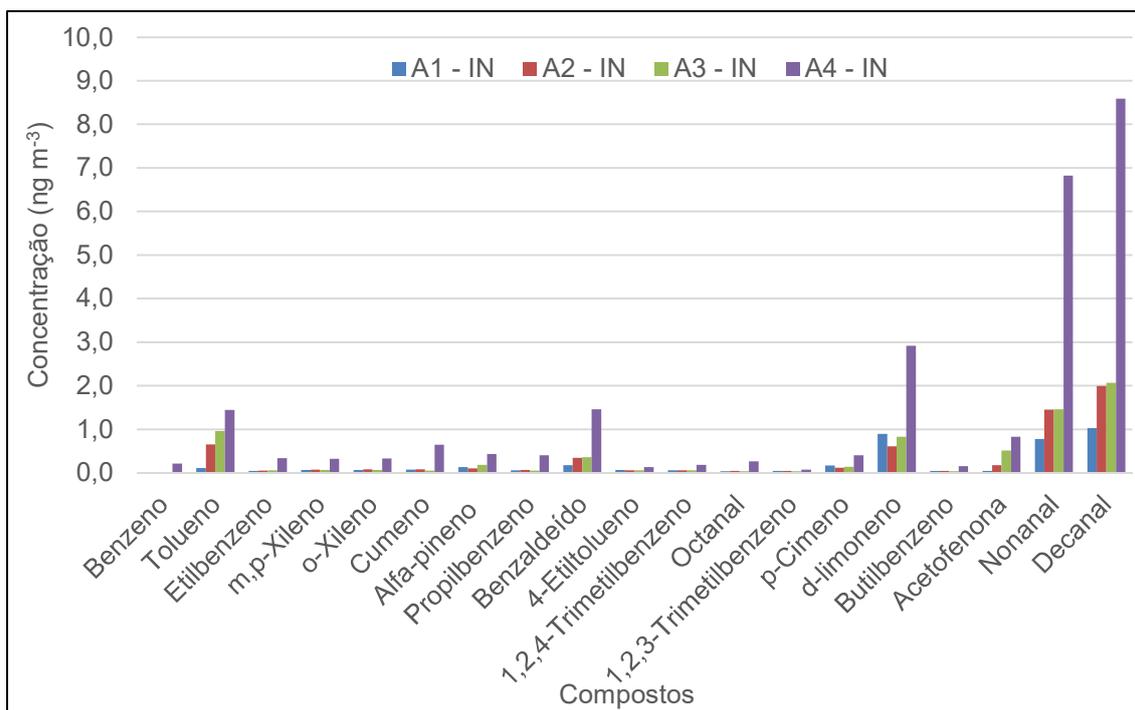
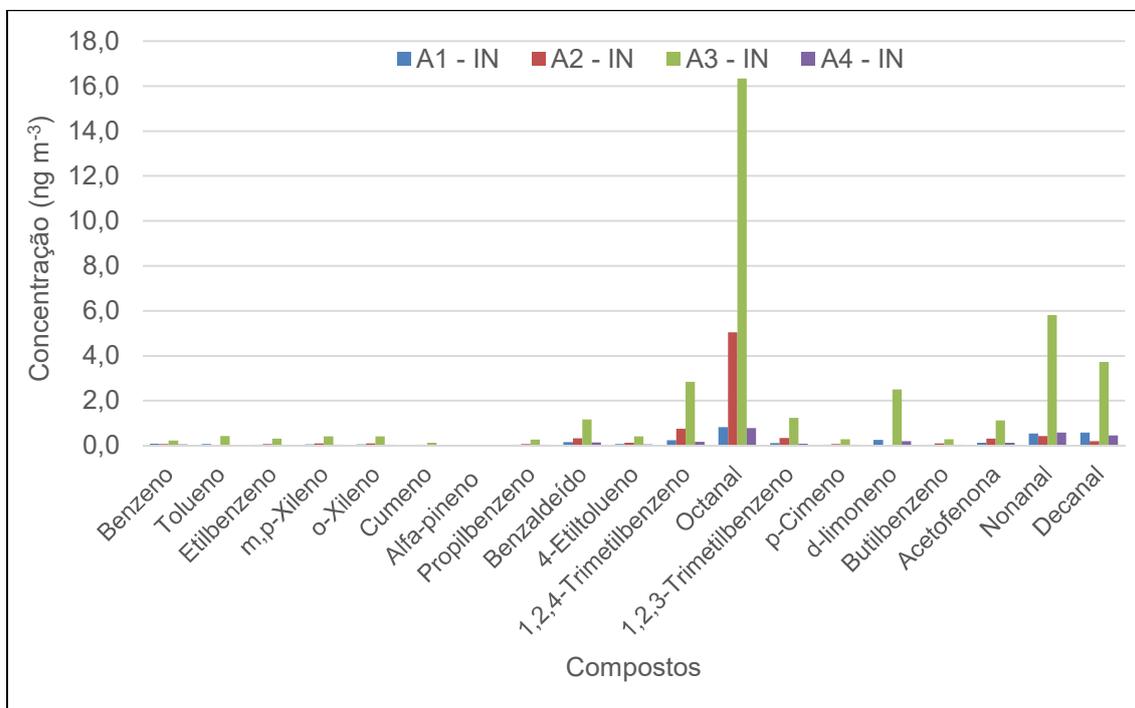


Figura 21. Concentração dos COV no interior da mecanografia do IFF *campus* Itaperuna nas amostras da campanha 3, em 18/12/2017.



As figuras acima mostram que compostos provenientes da emissão por tráfego, principalmente os BTEX, quando são encontrados não apresentam altas

concentrações. A localização do IFF *campus* Itaperuna, apesar de ser às margens de uma rodovia, favorece a dispersão dos compostos por ser uma região descampada. Por outro lado, os compostos nonanal e decanal apresentaram concentrações mais elevadas. Na campanha de coleta 3, o octanal também se destacou dos demais compostos por apresentar alta concentração. Outro aldeído que se mostrou presente foi o benzaldeído. A presença do *d*-limoneno, característico de produtos de limpeza, já era esperada.

A presença de COV em ambientes onde se utiliza impressoras à laser já é conhecida. Cerca de 60 COV podem ser liberados durante o processo de impressão, porém as pesquisas realizadas têm focado apenas nos BTEX (Sarkhosh et al. 2012).

Com a mesma intenção, as Figuras 22, 23 e 24 apresentam a variação da concentração dos compostos para cada campanha de coleta no IFF *campus* Campos Guarus.

Figura 22. Concentração dos COV no interior da mecanografia do IFF *campus* Campos Guarus nas amostras da campanha 1, em 25/10/2017.

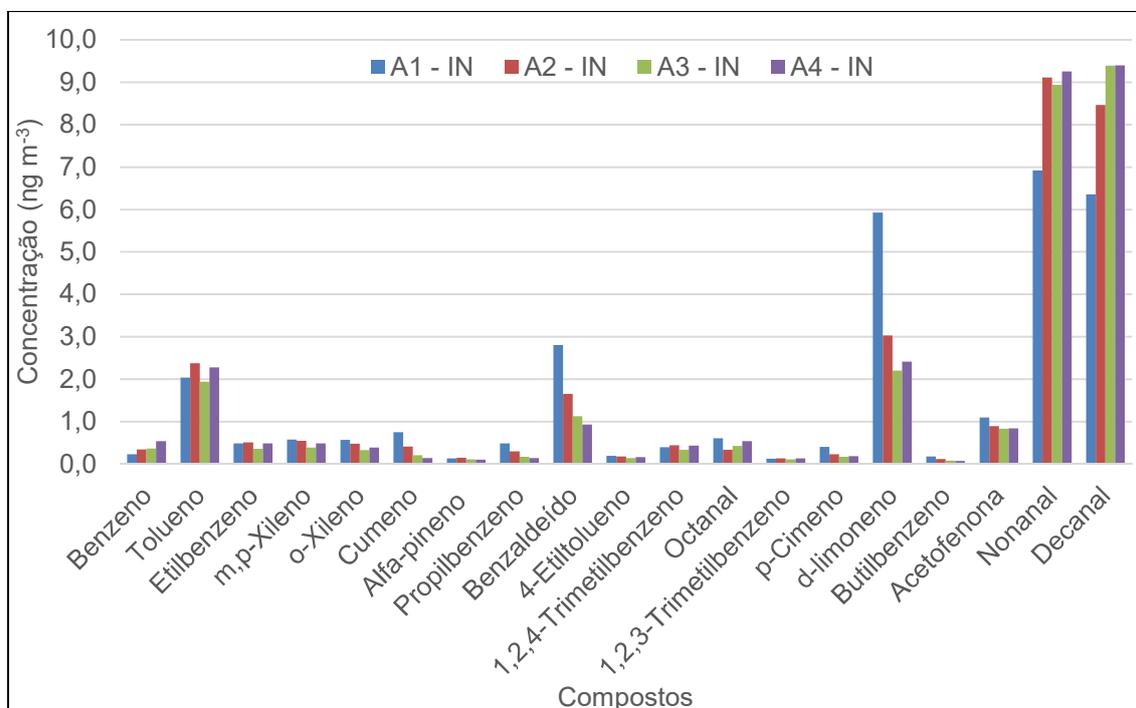


Figura 23. Concentração dos COV no interior da mecanografia do IFF *campus* Campos Guarus nas amostras da campanha 2, em 08/11/2017.

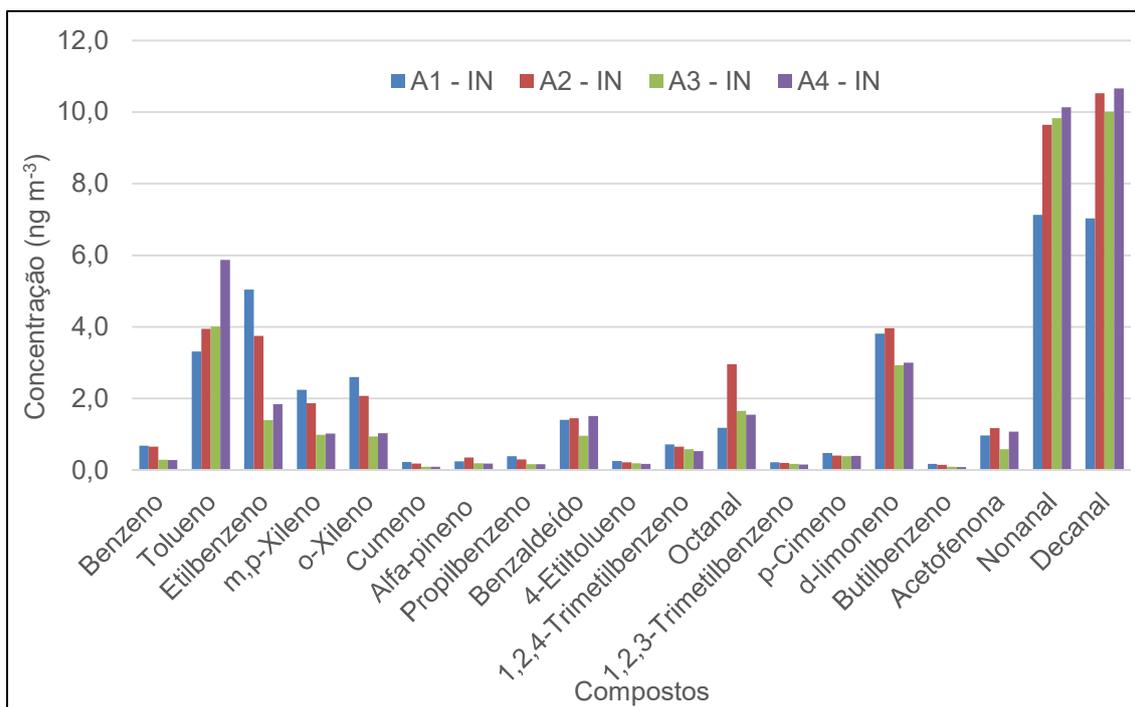
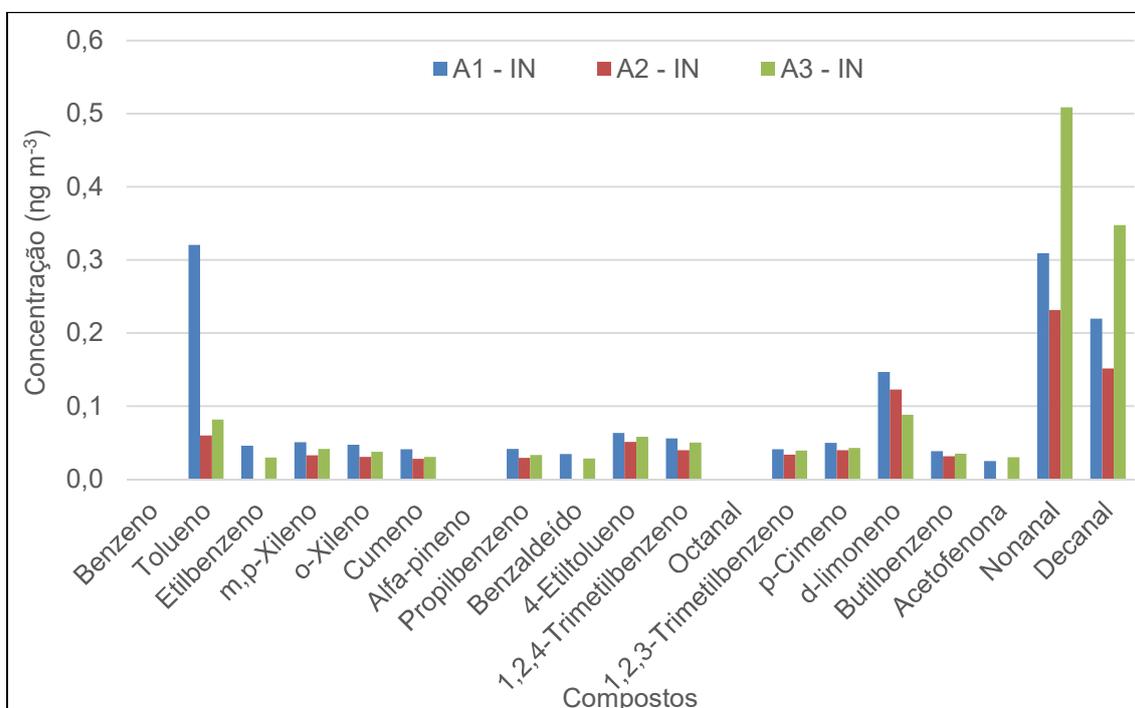


Figura 24. Concentração dos COV no interior da mecanografia do IFF *campus* Campos Guarus nas amostras da campanha 3, em 29/01/2018.



Contrário ao observado no IFF *campus* Itaperuna, as concentrações para os BTEX no interior da mecanografia do IFF *campus* Campos Guarus são mais

expressivas. A localização desse *campus* também justifica o resultado encontrado. O IFF *campus* Campos Guarus está localizado às margens de rodovia e avenida com alto tráfego. Uma vez que esses compostos adentram os ambientes internos e se não houver uma efetiva taxa de renovação do ar, eles podem ter sua concentração aumentada.

Por outro lado, os mesmos aldeídos encontrados na mecanografia do *campus* Itaperuna, também foram encontrados na mecanografia do *campus* Campos Guarus.

As Figuras 25 e 26 comparam as concentrações totais para os COV encontrados no interior e no exterior durante a campanha 3 no IFF *campus* Itaperuna e no *campus* Campos Guarus, respectivamente.

Para Itaperuna, verifica-se que, exceto para o benzeno, a concentração interna de COV é maior que a concentração externa, fazendo com que a razão I/O (*Indoor/Outdoor*) seja maior que 1 (entre 1,16 para a acetofenona e 7,67 para o *d*-limoneno), o que indica que os compostos estão se concentrando nesse ambiente, sendo portanto provenientes de fontes internas (Vicente et al. 2017). Apesar de ter uma janela para o meio externo, essa permanece fechada durante praticamente toda a jornada de trabalho.

Figura 25. Comparação entre as concentrações totais de COV para amostras internas (IN) e externas (OUT) na campanha de coleta 3 no IFF *campus* Itaperuna.

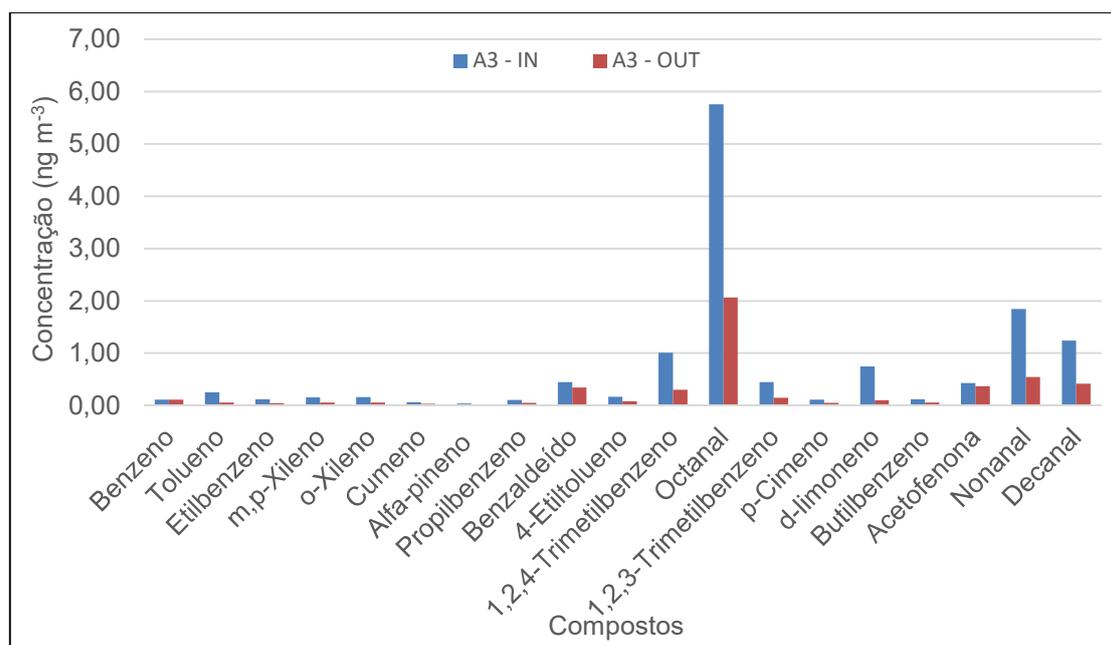
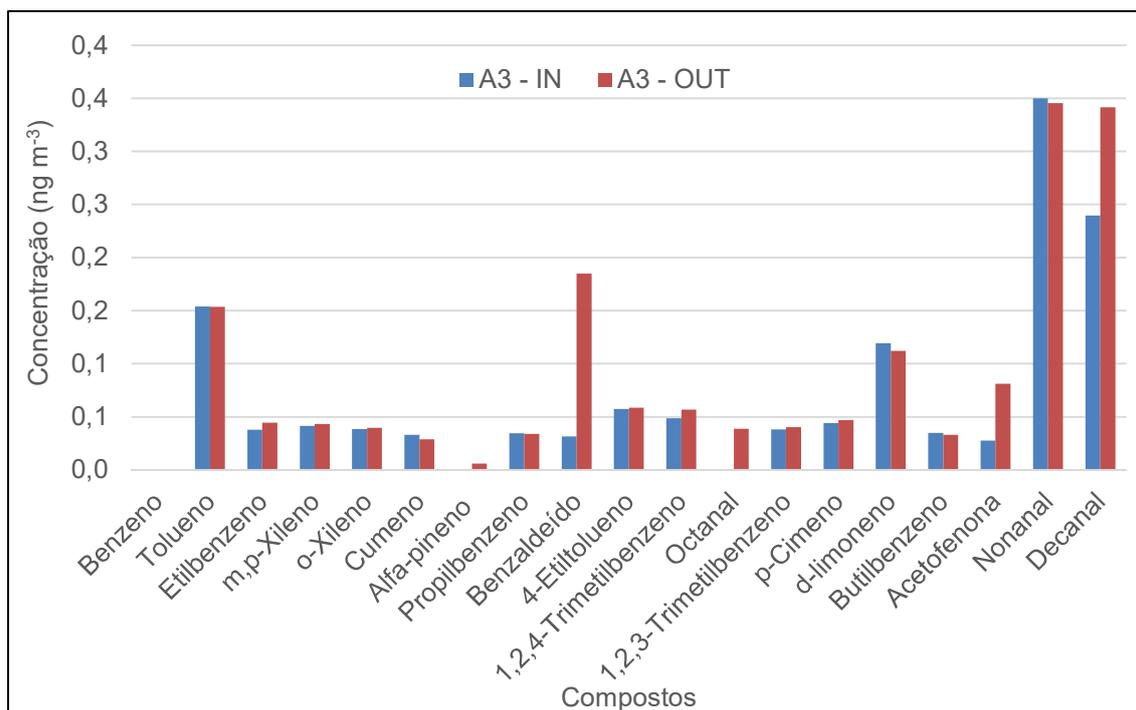


Figura 26. Comparação entre as concentrações totais de COV para amostras internas (IN) e externas (OUT) na campanha de coleta 3 no IFF *campus* Campos Guarus.



A mesma comparação feita para o IFF *campus* Guarus mostra que as concentrações interna e externa são muito próximas. Nesse local de coleta, os compostos benzaldeído, acetofenona e decanal foram os que apresentaram maiores concentrações externa em relação à interna (I/O igual à 0,17; 0,34 e 0,70, respectivamente). A razão I/O calculada para os demais COV apresentam valores muito próximos a 1, não sendo possível definir se a fonte é externa ou interna.

As Figuras 27 e 28 mostram a concentração total de COV em relação às medidas de temperatura e umidade durante as amostragens nos dois locais de amostragem, respectivamente. É possível observar que não houve muita variação de temperatura, devido ao fato de se tratar de atmosferas com temperatura controlada pelo uso de aparelhos de ar condicionado. Portanto, não foi possível relacionar a variação da concentração de COV com essa medida.

Na Figura 28 é possível verificar o efeito de dias chuvosos na campanha 3. O alto volume de chuva lixiviou os poluentes da atmosfera externa, colaborando com a diminuição desses compostos na atmosfera interna.

Figura 27. Concentração total de COV na atmosfera interna, umidade e temperatura no IFF *campus* Itaperuna durante as amostragens.

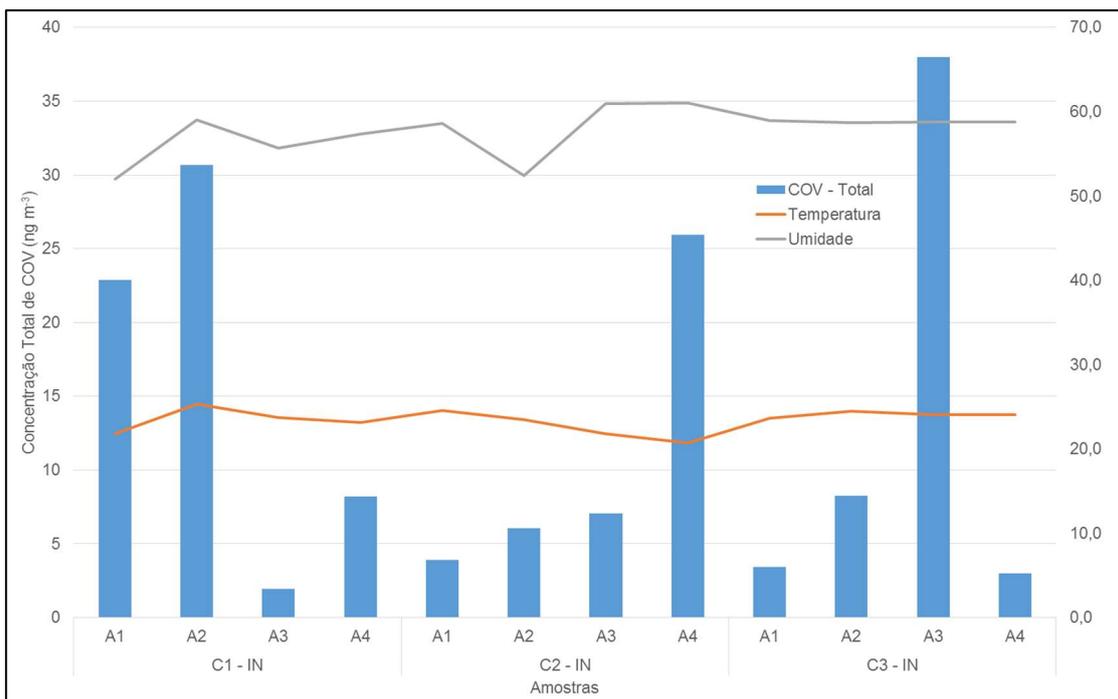
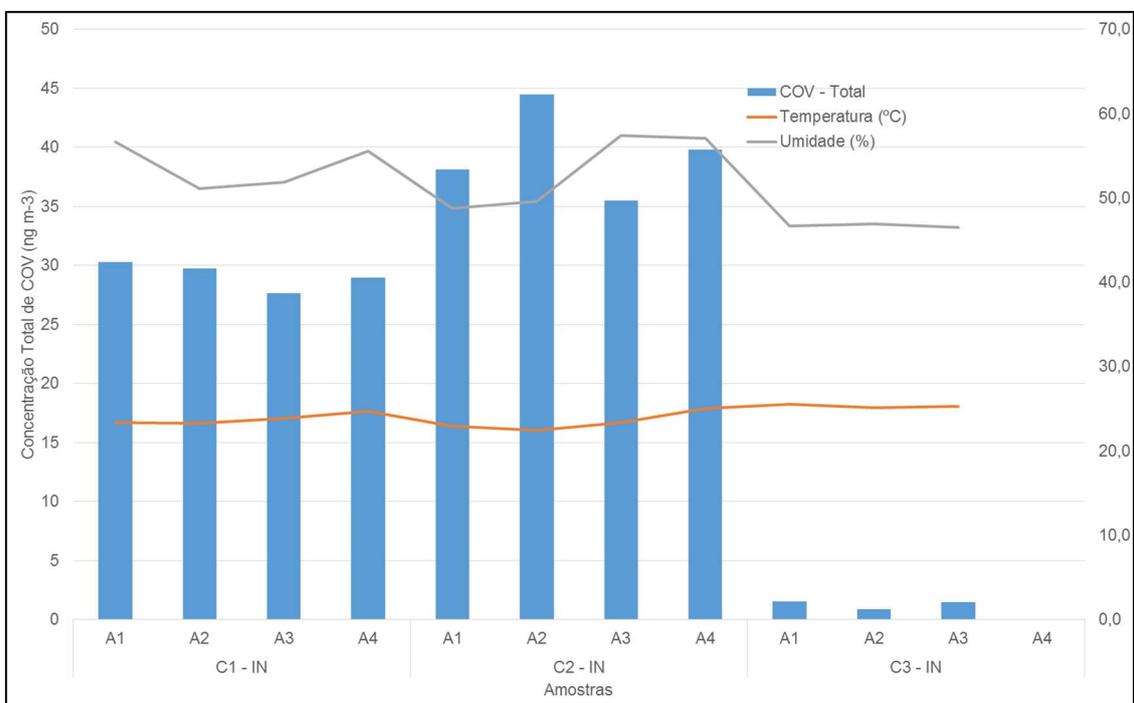


Figura 28. Concentração total de COV na atmosfera interna, umidade e temperatura no IFF *campus* Campos Guarus durante as amostragens.



1.3.4 Análise quimiométrica dos dados

Para entender melhor como a concentração dos compostos é afetada pelos parâmetros umidade, temperatura e pressão e pela principal atividade desenvolvida nos ambientes estudados, que é o processo de impressão, os dados de concentração e os parâmetros citados acima foram analisados quimiometricamente utilizando a análise de agrupamentos por métodos hierárquicos – HCA (do inglês, *Hierarchical Cluster Analysis*) no software Statistica versão 10.

A análise de agrupamentos agrega os objetos com base em suas características (Hair, 2009). A HCA é uma técnica multivariada que tem como principal finalidade reunir amostras com características semelhantes em um mesmo grupo, de modo a fazer com que elas sejam mais parecidas entre si do que com as amostras dos outros grupos (Ferreira, 2015).

Os resultados da HCA são apresentados graficamente em um sistema bidimensional. Esse gráfico apresenta forma de uma árvore hierárquica conhecida como dendrograma, em que os comprimentos dos ramos da árvore representam o grau de similaridade entre os objetos (Ferreira, 2015).

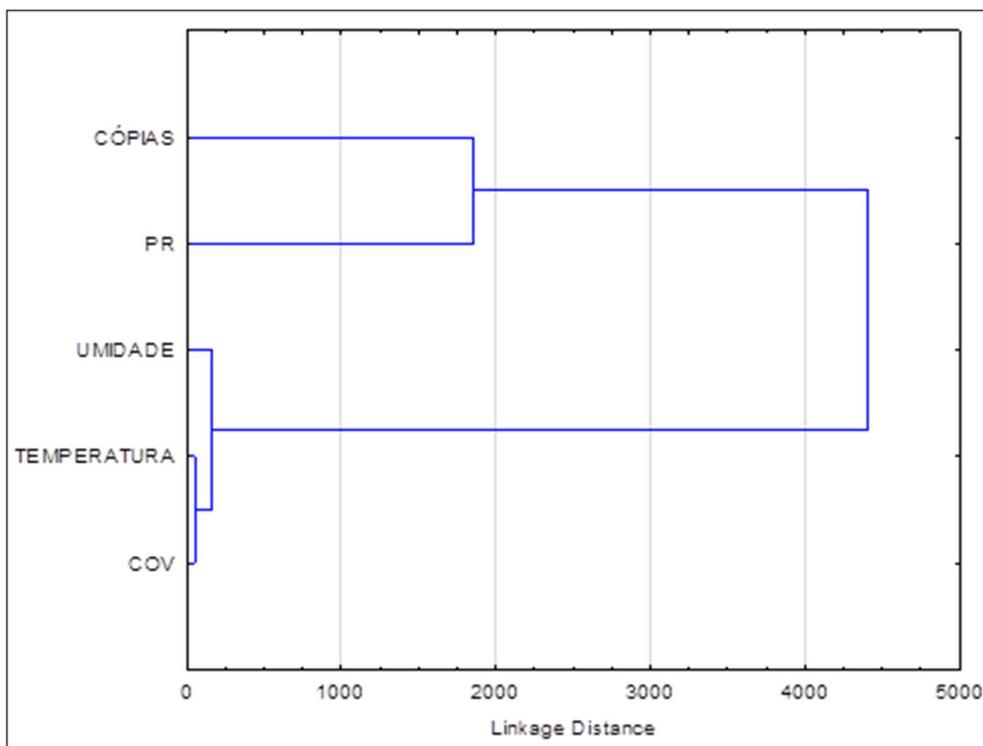
Para essa análise foi construída uma matriz de dados contendo o número de cópias, a umidade (%), a temperatura (°C), a pressão relativa (mmHg) e a concentração total dos COV em cada amostragem.

Primeiramente foi uma análise de agrupamentos para os parâmetros avaliados para verificar a concordância entre eles. Após definir aqueles que estão relacionados com a concentração dos COV, foi feita uma nova análise de agrupamentos, considerando as amostragens e apenas os fatores correlacionados.

O agrupamento hierárquico foi feito pelo método de divisão, que consiste em iniciar com um único grupo contendo todas as amostras e então dividi-lo em dois ou mais subgrupos, priorizando as amostras que são diferentes entre si. Esse processo vai se repetindo até que cada amostra seja o seu próprio grupo (Ferreira, 2015).

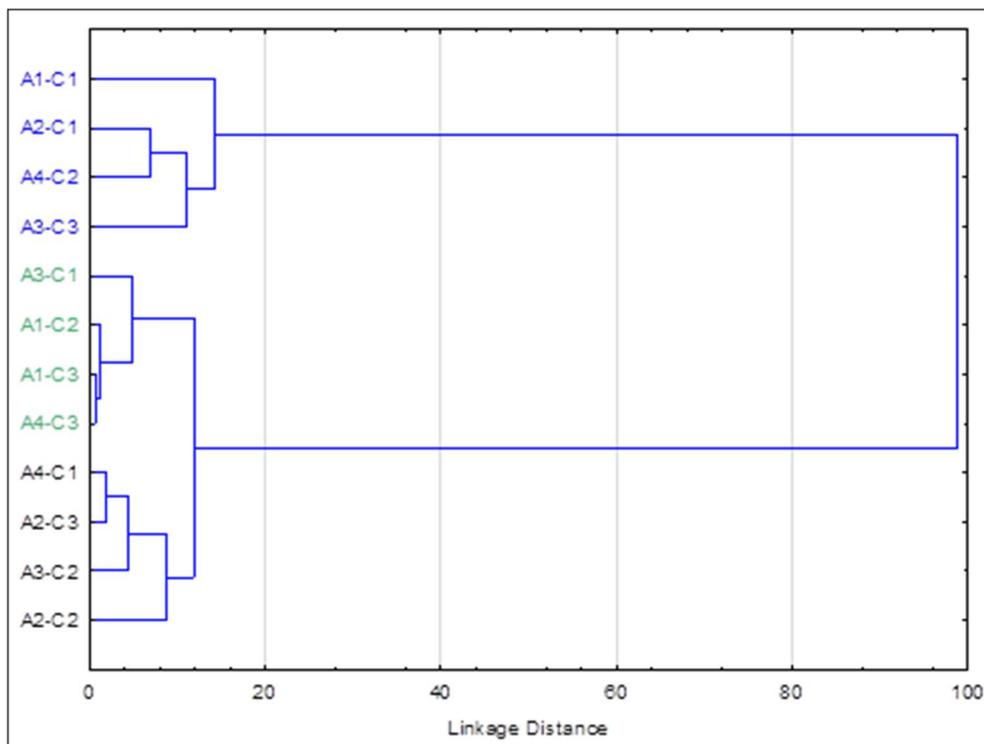
A Figura 29 apresenta o dendrograma para os parâmetros avaliados nas amostragens no IFF *campus* Itaperuna.

Figura 29. Dendrograma obtido para os parâmetros avaliados durante cada amostragem de COV no IFF *campus* Itaperuna. Onde: CÓPIAS = número de cópias emitidas; PR = pressão relativa média (mmHg); UMIDADE = umidade interna média (%); TEMPERATURA = temperatura interna média (°C); COV = concentração total de COV (ng m⁻³).



Pode-se observar que os parâmetros número de cópias e pressão relativa média não foram agrupados com a concentração total de COV, mostrando que há uma dissimilaridade entre esses parâmetros. Diante esse resultado, foi feita uma nova HCA porém considerando apenas os parâmetros similares (umidade média, temperatura média e concentração total de COV) e em função das amostragens (Figura 30).

Figura 30. Dendrograma obtido para os parâmetros similares avaliados durante cada amostragem de COV no IFF *campus* Itaperuna. Onde: A1, A2, A3 e A4 representam as amostragens; C1, C2 e C3 representam as campanhas de coleta.



Esse dendrograma formou 3 grupos menores que apresentam em comum a mesma faixa de concentração. As amostras em azul são as que apresentaram maior concentração total de COV, entre 22,86 e 37,98 ng m^{-3} . Em verde estão as amostras de concentração total de COV entre 1,94 e 3,89 ng m^{-3} . E em preto, as amostras de concentração total de COV entre 6,03 e 8,27 ng m^{-3} . A pouca diferença entre as concentrações nos dois últimos grupos de amostra, faz com eles sejam subgrupos de um grupo maior e que não tenham similaridade com o grupo de amostras em azul, por esse apresentar concentrações consideravelmente mais altas.

O mesmo tratamento quimiométrico foi realizado para as amostras do IFF *campus* Campos Guarus. A Figura 31 apresenta o dendrograma para os parâmetros avaliados durante as amostragens e a Figura 32 apresenta o dendrograma para as amostras.

Figura 31. Dendrograma obtido para os parâmetros avaliados durante cada amostragem de COV no IFF *campus* Campos Guarus. Onde: CÓPIAS = número de cópias emitidas; PR = pressão relativa média (mmHg); UMIDADE = umidade interna média (%); TEMPERATURA = temperatura interna média (°C); COV = concentração total de COV (ng m⁻³).

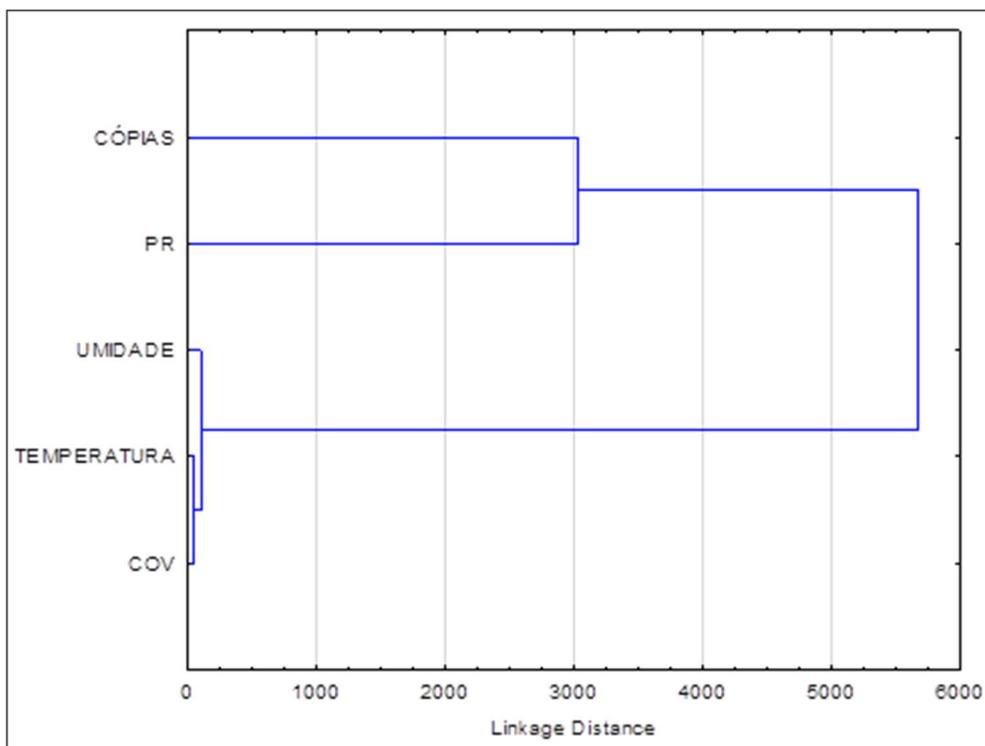
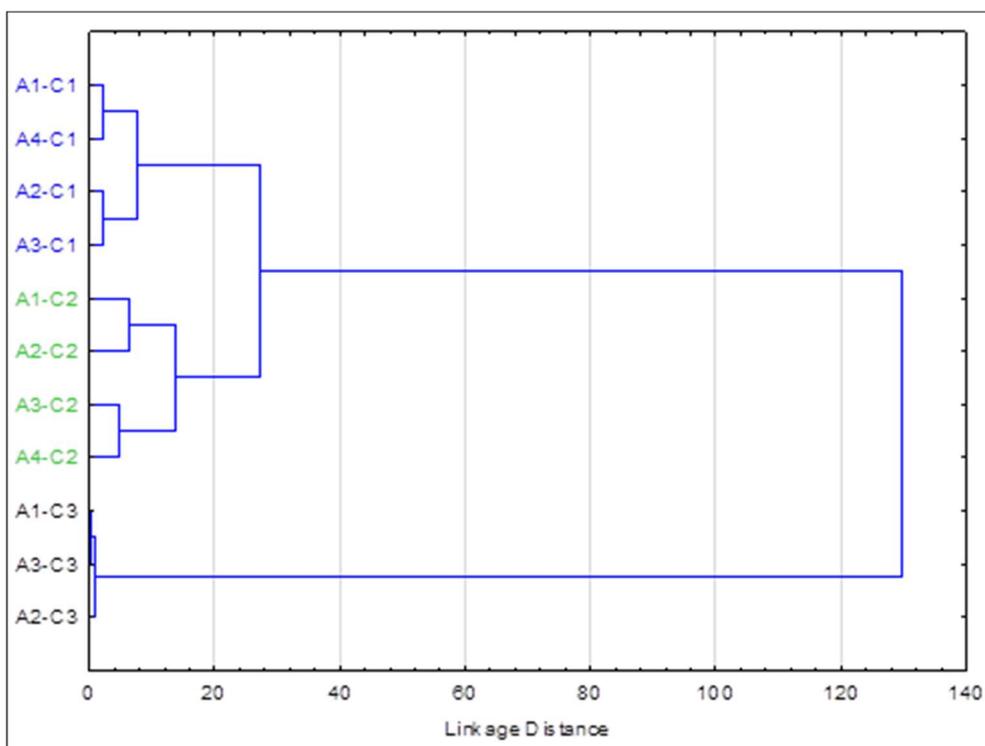


Figura 32. Dendrograma obtido para os parâmetros similares avaliados durante cada amostragem de COV no IFF *campus* Itaperuna. Onde: A1, A2, A3 e A4 representam as amostragens; C1, C2 e C3 representam as campanhas de coleta.



Os resultados da HCA para as amostragens no IFF *campus* Campos Guarus foram semelhantes aos obtidos para Itaperuna. O número de cópias emitidas e a pressão relativa média durante as amostragens não apresentam similaridade com os demais parâmetros. Ao analisar a Figura 30, observamos que as amostras foram agrupadas de acordo com as campanhas de coleta. Novamente, o parâmetro decisivo no agrupamento foi a concentração total de COV nas amostras.

A diferença entre as concentrações totais nas amostras das campanhas 1 e 2 é baixa, por isso essas são um subgrupo de um grupo maior, enquanto que a concentração total para as amostras da campanha 3 são bem menores. As amostras da campanha 1 apresentaram valores de concentração total entre 27,64 e 30,31 ng m⁻³, na campanha 2 ficou entre 35,51 e 44,46 ng m⁻³ e na campanha 3 entre 0,88 e 1,53 ng m⁻³.

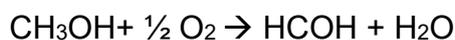
As concentrações encontradas para os COV que tem limites máximos de exposição estabelecidos pela legislação brasileira, ficaram abaixo do recomendado.

CAPÍTULO 2: FORMALDEÍDO

2.1 Introdução

O formaldeído (CH₂O) é um gás incolor, altamente inflamável e muito reativo à temperatura ambiente (WHO, 2010; Li, 2013). Comercialmente, o formaldeído é obtido como solução aquosa de 30 – 50 %(m/m) (WHO, 2010).

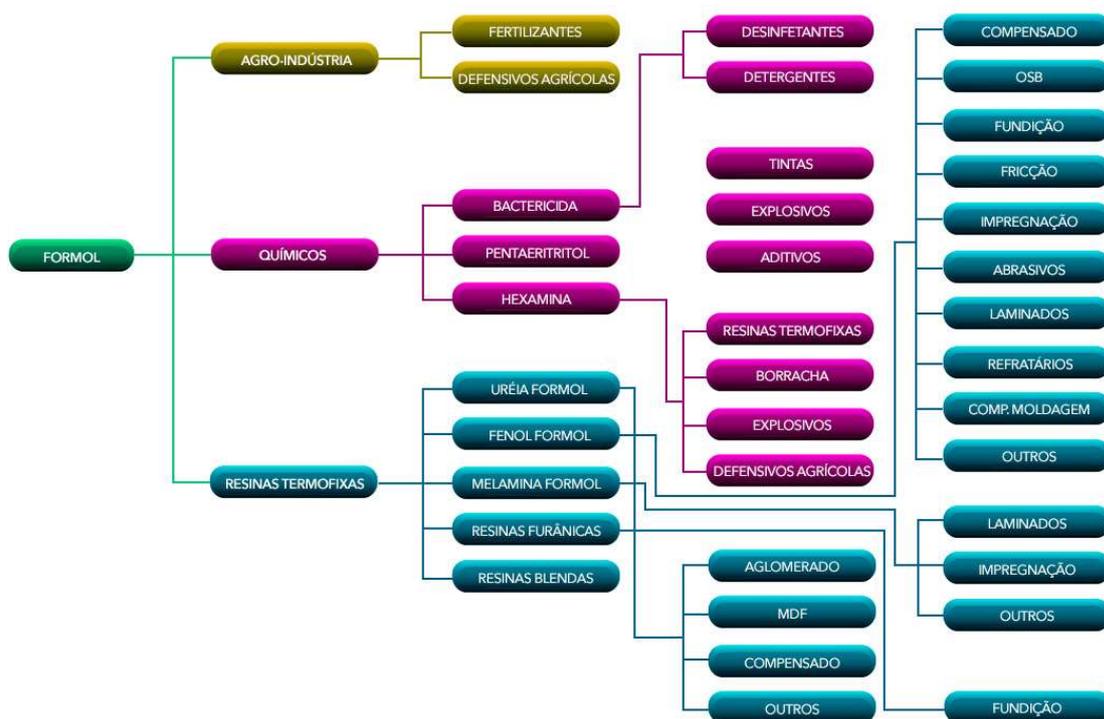
Esse importante COV é produzido industrialmente pela oxidação catalítica do metanol na presença de catalisador (IARC 2012). Dependendo do catalisador utilizado poderá ocorrer oxidação (catalisadores de óxidos de metais) ou oxidação e desidrogenação (catalisador de prata) (Chazin 2012) conforme reações abaixo:



A produção mundial anual de formaldeído está em torno de 21 milhões de toneladas, sendo mais consumido na fabricação de resinas utilizadas, por exemplo, na produção de papel e móveis (Souto; Dias; Pereira, 2017). O Brasil é um produtor médio de formaldeído, tendo produzido em 2005, cerca de 860 mil toneladas de formaldeído, segundo dados da ABRAF, Associação Brasileira de Produtores de Formol e Derivados (Cancer, 2017).

A Figura 33 apresenta um fluxograma em que é possível verificar os principais segmentos industriais onde o formaldeído é utilizado.

Figura 33. Utilização de formaldeído em diversos segmentos industriais.



(ABRAF, 2017)

Presente tanto em atmosfera externa quanto interna, o formaldeído possui maior concentração em ambientes internos. A concentração em ambiente interno é 2 a 10 vezes maior que no meio externo (Plaisance et al., 2014), devidos às fontes de liberação desse composto (Li, 2013). No ar ambiente, o formaldeído pode ser foto-oxidado em dióxido de carbono (CO₂). Ele também reage rapidamente com radicais hidroxila, formando o ácido fórmico. Dependendo das condições ambiente, o tempo de meia-vida dessas reações é de uma hora (WHO, 2010).

A Tabela 13 apresenta as propriedades físico-químicas do formaldeído puro.

Tabela 13. Propriedades físico-químicas do formaldeído puro (WHO, 2010).

Propriedades físico-química	
Massa molar	30,03 g mol ⁻¹
Densidade Relativa do Vapor	1,03 – 1,07 g cm ⁻³
Ponto de Fusão	- 92 °C
Ponto de Ebulição	-19,1 °C
Solubilidade	Água (cerca de 400 g L ⁻¹ a 20 °C), etanol e clorofórmio

Por ter como fontes, processos naturais e antrópicos, o formaldeído é ubiquamente encontrado nos ambientes. Além disso, é o composto orgânico volátil mais facilmente associado à poluição de ambientes internos (Bernstein et al. 2008).

De fontes naturais, o formaldeído pode ser liberado pela queima ou decomposição de biomassa e por vulcões, por exemplo (WHO, 2010) ou pela emissão natural por algumas frutas e pelo metabolismo oxidativo dos mamíferos.

Conservante de peças anatômicas e embalsamamento, as fontes antropogênicas são muitas, dentre as quais podemos destacar: (IARC 2012; Penney et al. 2010; WHO, 2010; Xu et al. 2011; Oliveira; Sousa; Andrade, 2007).

- Processos de combustão como incêndio em florestas, emissão de veículos motorizados, usinas de energia, incineradores, refinarias, fogões a lenhas e aquecedores a querosene;
- Produção de resinas industriais, fabricação de colas, pastas e vernizes para produtos de madeira compensada, papel, plástico e tecidos;
- Desinfetante industrial e hospitalar;
- Conservante de peças anatômicas e embalsamamento;
- Conservantes, inclusive para alimentos como bebidas, carnes, cogumelos, queijo de soja e comida hidratada para mantê-los agradáveis.
- Bebidas alcoólicas: a presença de formaldeído pode ser proveniente do processo de fermentação alcoólica ou por contaminação de aldeídos quando se utiliza garrafas de plástico;
- Tabagismo;

- Emissão por material de construção, carpetes e tintas;
- Intermediário químico com uso na agricultura;
- Uso em salões de beleza para alisamento dos cabelos (proibido no Brasil);
- Produtos de limpeza doméstica e cosméticos como detergente, desinfetante, sabão líquido, shampoo e esmalte de unhas.

O formaldeído também pode ser produzido na atmosfera interna pela reação entre terpenos e ozônio, pela chamada formação secundária de formaldeído (WHO, 2010; Li, 2013). Ainda como fontes internas, podemos citar materiais de construção, resinas e adesivos (WHO, 2010; Liang; Yang, 2013; Plaisance et al., 2014; Huang; Xiong; Zhang, 2015; Dong et al., 2016; Chen et al., 2016). Apesar da concentração de formaldeído proveniente de materiais de construção estar caindo ao longo do tempo, a concentração de formaldeído vem aumentando, principalmente em ambientes urbanos devido a emissão a partir de vários produtos domésticos contendo este composto (Dong et al., 2016).

2.1.1 Exposição ao formaldeído

A concentração de formaldeído em residências é dependente das seguintes condições: idade da construção, temperatura e umidade relativa do ar, taxa de renovação do ar e estação (WHO, 2010).

A exposição ao formaldeído traz riscos à saúde humana. Irritação sensorial, falta de concentração, lacrimejamento, tosse, dores de cabeça e asma são alguns sintomas causados pela exposição a curto prazo ao formaldeído (Li, 2013; Huang; Xiong; Zhang, 2015). A longo prazo, a exposição ao formaldeído pode causar câncer (Huang; Xiong; Zhang, 2015).

O formaldeído liberado por produtos domésticos tem se mostrado uma grande preocupação, uma vez que provoca o perigo de exposição a longo prazo para a saúde humana (Dong et al., 2016).

Na Tabela 14, são apresentados alguns sintomas de acordo com a concentração de formaldeído e o tempo de exposição.

Tabela 14. Concentração de formaldeído, tempo de exposição e sintomas relacionados (Adaptado de Li, 2013).

Concentração (mg m⁻³)	Tempo de Exposição	Efeitos Relatados
0,03	<i>Exposição Repetida</i>	<i>Detecção de odor (10 %)</i>
0,18	<i>Exposição Repetida</i>	<i>Detecção de odor (50 %)</i>
0,6	<i>Exposição Repetida</i>	<i>Detecção de odor (90 %)</i>
0,1 – 3,1	<i>Exposição única e repetida</i>	<i>Irritação no nariz e garganta</i>
0,6 – 1,2	<i>Exposição única e repetida</i>	<i>Irritação nos olhos</i>
0,5 – 2,0	<i>3 a 5 horas</i>	<i>Diminuição da taxa de muco nasal</i>
2,4	<i>40 minutos em dois dias</i>	<i>Dor de cabeça</i>
2,5 – 3,7	<i>Não definido</i>	<i>Irritação nos olhos e nariz</i>
3,7	<i>Exposição única e repetida</i>	<i>Diminuição da função pulmonar</i>
5 – 6,2	<i>30 minutos</i>	<i>Lacrimejamento</i>
	<i>Não definido</i>	<i>Lacrimejamento forte</i>
12 – 25		<i>com duração de uma hora</i>
	<i>Não definido</i>	<i>Edema pulmonar, pneumonia e risco para a vida</i>
37 – 60		
60 - 125	<i>Não definido</i>	<i>Morte</i>

2.1.2 Legislação

Existem diversos documentos e legislações que determinam ou recomendam limites máximos de exposição ao formaldeído. Cada órgão limita a exposição a um valor. A Tabela 15 apresenta os limites de exposição definidos pelas principais organizações mundiais e a legislação vigente no Brasil.

Tabela 15. Limites de exposição ao formaldeído.

Organização	Sigla	Tipo de exposição	Concentração (ppm_v)
Occupational Safety & Health Administration	OSHA	TWA	0,75
		STEL ^a	2,0
National Institute of Occupational Safety and Health	NIOSH	TWA	0,016
		Teto	0,1
Scientific Committee on Occupational Exposure Limits	SCOEL	TWA	0,3
		STEL ^a	0,6
World Health Organization	WHO	TWA	0,08
		STEL ^b	0,08
American Conference of Governmental Industrial Hygienists	ACGIH	Teto	0,3
Norma Regulamentadora n° 15	NR	TWA	1,6

TWA → *time-weighted average* (tempo médio de 40 horas semanais de trabalho)

STEL → *short-term exposure limit* (limite de exposição em curto prazo) ^a 15 min; ^b 30 min

No Brasil, a legislação vigente que determina o limite tolerado para a exposição ao formaldeído é a Norma Regulamentadora de atividades e operações insalubres (NR - 15) que no seu anexo 11, quadro 1, lista os limites de tolerância (LT) para agentes químicos que são absorvidos apenas pela via respiratória. Para o formaldeído esse valor é de 1,6 ppm_v. O LT é válido para 48 horas semanais de trabalho, que no caso do formaldeído também é o valor teto, ou seja, não pode ser ultrapassado em nenhum momento da jornada de trabalho. Nesse mesmo caso é considerado excedido o LT, quando pelo menos um resultado da amostragem ultrapassar o valor fixado (Brasil, 2018).

2.1.3 Técnicas de amostragem e análise

Assim como os demais COV, o formaldeído também precisa ser pré-concentrado a fim de que se alcance os limites mínimos de detecção (Ras, Borrull, and Marcé 2009).

A amostragem de aldeídos, principalmente de formaldeído, exige métodos específicos que possibilitem posterior análise com boa detecção, o que faz com que esses compostos sejam amostrados separadamente dos demais COV. Os métodos de amostragem mais utilizados são os cartuchos de adsorção passiva ou ativa. Nos dois casos, se faz uma pré-concentração em um adsorvente ou em um líquido durante a amostragem (Ras, Borrull, Marcé, 2009). A diferença entre os dois está em forçar a passagem do ar pelo material adsorvente com o auxílio de uma bomba de vácuo na amostragem ativa e realizar a amostragem por difusão ou permeação no material adsorvente (Salthammer, Mentese, and Marutsky 2010).

Além dos métodos citados, a amostragem de formaldeído também pode ser feita por borbulhadores (utilizando soluções de reagentes derivatizantes), câmaras (aço inoxidável, teflon) e bolsas plásticas (tedlar, teflon, tedlar aluminizado). Nas câmaras e bolsas, o ar é coletado no recipiente e pode ser analisado diretamente por cromatografia gasosa ou outra metodologia para gases ou, se necessário, passar por um processo de pré-concentração. Como vantagem desses dois métodos podemos citar a simplicidade, a variedade de tamanho de recipientes disponíveis e a eliminação do processo de dessorção. No caso das bolsas plásticas também existe o baixo custo inicial. Como desvantagens temos: a possibilidade de adsorção e permeabilidade de compostos químicos pelas paredes do material que compõe a bolsa, ocasionando a perda dos analitos e também a entrada de umidade (Ras, Borrull, and Marcé 2009).

A maioria dos métodos para análise de formaldeído atmosférico é através da reação de derivatização desse composto. Dentre os métodos podemos citar: reação com ácido cromotrópico (Fagnani et al., 2003; Gigante et al., 2004), bissulfito de pararosnilina (reagente de Schiff) (Gibson et al., 2008), cromatografia líquida por derivatização com 2,4-dinitrofenilhidrazina (Sofuoglu et

al., 2011), reação com o hidrazona de 3-metil-2-benzotiazolona (MBTH) (Pereira; Cardoso; Dasgupta, 2001) e reação com reagente de Nash (Oliveira; Sousa; Andrade, 2007).

O método padrão de análise de formaldeído atmosférico é com cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando o agente derivatizante 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH). A detecção é feita por espectrofotometria em comprimento de onda de 365 nm (Oliveira; Sousa; Andrade, 2007). Este método é padronizado pela USEPA para quantificar formaldeído gasoso emitido em ambientes internos (EPA 1999) e o mais citado na literatura.

Um exemplo da utilização desta técnica é apresentado por Sofuoglu e colaboradores (2011). Os autores utilizaram sílica gel dopada com DNPH para análise de formaldeído em escolas na Turquia. Para dessorção por solvente foram utilizados 6 mL de acetonitrila e posteriormente foi analisado utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

O método que utiliza o reagente de Nash (solução aproximadamente neutra de acetilacetona, acetato de amônio e ácido acético) como agente derivatizante é um método seletivo para formaldeído (Pinheiro, et al., 2004; Oliveira; Sousa; Andrade, 2007; Sousa, et al., 2009). Quando em contato com frações de formaldeído, o composto 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL) é formado e desenvolve uma coloração amarela. O DDL é fortemente fluorescente e pode ser medido em espectrofluorímetro com $\lambda_{excitação}$ de 410 nm e $\lambda_{emissão}$ de 510 nm. A reação entre o formaldeído e o reagente de Nash (derivatização) se completa em torno de 5 horas a 20°C (Nash 1953).

Essa metodologia permite usar tanto o método colorimétrico (UV/Vis a 410 nm) quanto o fluorimétrico. Este último possui maior sensibilidade, podendo ser três vezes maior que a espectroscopia de absorção, obtendo-se resultados confiáveis a menores concentrações (Skoog et al. 2012). Outro benefício é a faixa linear de concentração dos métodos de fluorescência quando comparados com os métodos de absorção.

Mesmo reagindo de forma similar com outros aldeídos, o produto formado pela reação do reagente de Nash (4-amino-3-penten-2-ona) com o formaldeído é o único que produz alta emissão fluorescente (Oliveira; Sousa; Andrade, 2007).

Em relação aos demais métodos de derivatização para análise de formaldeído, o método da acetilacetona se destaca por ser específico, muito sensível e fácil de usar. Salthammer e Mentese (2008) comparam os métodos acetilacetona e DNPH, que é o método padrão, e verificam que as duas metodologias apresentam a mesma capacidade analítica de determinação de formaldeído no ar, sendo o método de acetilacetona provavelmente o mais confiável, uma vez que os resultados para este reagente foram ligeiramente maiores.

2.2 Metodologia

2.2.1 Equipamentos e materiais utilizados na pesquisa

- *Manifold* para extração em fase sólida (Agilent Technologies®) de 20 posições acoplado à bomba de vácuo (Quimis, modelo Q-355J);
- Cartuchos para extração em fase sólida com sílica Discovery® SPE DSC-Si Silica Tube com 500 mg de material adsorvente (Supelco);
- Bomba de vácuo (New Pump) – 220 V;
- Bolhômetro de vidro com capacidade de 50 mL;
- Balança analítica (Shimadzu, modelo: AY220 de capacidade máxima de medida 220 g);
- Micro pipetadores automáticos (Pipetman de 20 a 200 µL e de 100 a 1000 µL);
- Espectrofotômetro de Fluorescência Cary Eclipse (Varian);
- Destilador Arium Mini (Sartorius);
- Estação meteorológica portátil – ITWH-1080, INSTRUTEMP.

2.2.2 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados para a síntese do reagente de Nash foram: ácido acético P. A. (Vetec); acetilacetona (2,4-pentanodiona) P. A. (Vetec); acetato de amônio P. A. (J. T. Baker) e água desionizada (tipo 1).

O padrão analítico de formaldeído foi o Formaldeído (37 % m/m) estabilizado com metanol (Sigma-Aldrich).

O gás nitrogênio de alta pureza (99,999 %) foi adquirido da White Martins.

Todas as vidrarias utilizadas foram lavadas, previamente, com água destilada (obtida por destilador Arium Mini da Sartorius) e solução de Extran® alcalino 3% (Merck), seguida de lavagem com água da torneira e água destilada e submetida a 100 °C em estufa de secagem e esterilização (Solab, SL-100, 110V).

2.2.3 Metodologia de amostragem, análise e quantificação de formaldeído

2.2.3.1 Síntese do reagente de Nash

Para a síntese do reagente de Nash foram necessários 0,3 mL de ácido acético (Vetec), 0,2 mL de acetilacetona bidestilada (Vetec) e 15,4 g de acetato de amônio (Vetec). Os reagentes são transferidos para um balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado com água desionizada. A solução foi armazenada em frasco âmbar e sob refrigeração (4°C). Seguindo essas recomendações, a solução pode ser utilizada seguramente em até 60 dias após o preparo (Sousa, et al., 2009). A acetilacetona deve ser destilada para que haja menor resposta do branco e assim menor limite de detecção (Nash 1953). Após a destilação, a mesma deve ser armazenada na geladeira (4 a 7 °C) em vidro envolto em papel alumínio e, podendo ser utilizada por até dois meses. (Li, Dasgupta, Luke 2005). A faixa de pH da solução também deve ser ajustada entre 5 e 7, sendo 6 o pH ótimo (Nash 1953). A reação tem como produto o reagente de Nash, o qual é mostrado na Reação 2.

Reação 2. Reação entre a amônia e o acetilacetona produzindo o reagente de Nash.



2.2.3.2 Dopagem dos cartuchos de sílica

A metodologia utilizada na dopagem dos cartuchos foi descrita por Pinheiro e colaboradores (2004). Os cartuchos comerciais Discovery® DSC-Si SPE Tube (Supelco) contendo 500 mg de sílica foram lavados com 2,0 mL de metanol (MeOH) e 2,0 mL de acetonitrila (ACN). Após a lavagem, foram dopados 5,0 mL da solução de reagente de Nash. Para auxiliar nesse processo foi utilizado um *manifold* (Supelco). Após dopagem, os cartuchos foram secos em fluxo de nitrogênio (White Martins) por 20 minutos e mantidos em dessecador por 12 horas embalados em papel alumínio e com suas extremidades vedadas com fita Teflon®. Os cartuchos secos foram mantidos em geladeira até o momento de sua utilização.

2.2.3.3 Amostragem

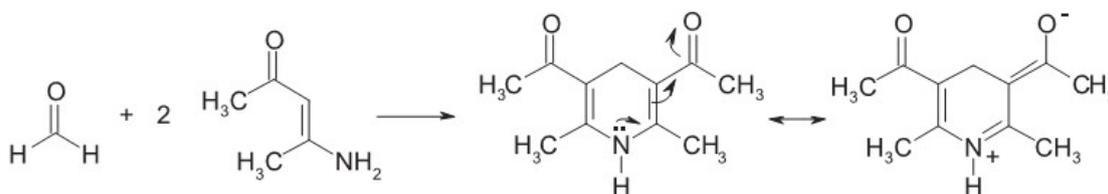
A amostragem foi feita com auxílio de uma bomba de sucção com fluxo previamente calibrado em aproximadamente 300 ml min⁻¹, com o auxílio de um bolhômetro de vidro. O cartucho de sílica dopado é conectado à bomba de vácuo que quando ligada, força a passagem de ar pelo cartucho. As amostragens de formaldeído foram realizadas durante o dia, de 8h às 20h. Amostras do ambiente externo também foram tomadas da mesma forma. Cada amostragem teve duração de três horas, gerando 4 amostras em cada dia para cada ambiente (interno e externo). Durante a amostragem, os demais cartuchos foram mantidos com suas extremidades tampadas com fita Teflon®, embalados em papel alumínio e armazenados em caixa térmica. Após a amostragem, os cartuchos foram acondicionados em geladeira onde permaneceram o momento da extração (no máximo dois dias após as amostragens).

2.2.3.4 Análise

Após amostragem, os cartuchos foram mantidos em geladeira até o momento da extração, que foi feita com 10 mL do reagente de Nash. Esse volume é passado pelo cartuchos em alíquotas de 2 mL, aumentando assim a eficiência de extração (Jardim 2010).

A reação entre o formaldeído e o reagente de Nash produz o produto fluorescente 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL), apresentado na Reação 3. Após 5 horas de extração, com a reação já completada, o DDL formado foi determinado em um espectrômetro de fluorescência (Cary Eclipse, Varian), utilizando como comprimento de onda de excitação $\lambda_{exc}=410$ nm e comprimento de onda de emissão $\lambda_{em}=510$ nm em uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

Reação 3. Reação entre o formaldeído e o reagente de Nash produzindo o 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL) (Sousa, et al., 2009).



2.2.3.5 Quantificação

Para a quantificação das amostras de formaldeído foi construída uma curva analítica a partir do padrão aquoso de formaldeído previamente padronizado, com concentração real de 36,4 %. Os pontos da curva analítica foram obtidos a partir de uma solução estoque de concentração 9,919 mg L⁻¹ preparada a partir do padrão aquoso de formaldeído. Os volumes de 7,4; 26; 45; 63; 82; 100 e 120 μ L dessa solução estoque foram, cada um, adicionados a 10 mL de reagente de Nash e armazenados ao abrigo de luz por 5 horas para que a reação de derivatização fosse concluída. Ao término da reação, as amostras

foram analisadas em espectrômetro de fluorescência como descrito no item 2.2.3.4.

As massas de formaldeído contida em cada ponto da curva analítica assim como a representação gráfica da curva são apresentados no Apêndice B.

2.2.4 Validação da metodologia

Os parâmetros avaliados para a validação da metodologia de análise de formaldeído foram os mesmos descritos na validação da metodologia de análise dos COV. Portanto, serão apresentados apenas os resultados obtidos para esses parâmetros.

2.2.4.1 Seletividade

A seletividade para análise de formaldeído é intrínseca ao método utilizado. O método da acetilacetona apresenta alta especificidade para formaldeído, não tendo o acetaldeído como interferente já que em uma mesma concentração de formaldeído e acetaldeído, a reação com o último é 1% da reação total, segundo Nash (NASH, 1953). Embora o reagente de Nash também reaja com outros aldeídos alifáticos, o produto da reação com formaldeído é o único que emite alta intensidade de fluorescência (DE OLIVEIRA; SOUSA; DE ANDRADE, 2007). Segundo Salthammer (2010), o método da acetilacetona se destaca por ser específico, muito sensível e fácil de usar. O mesmo autor, em outro trabalho (SALTHAMMER; MENTESE, 2008) compara os métodos acetilacetona e DNPH e afirma que as duas técnicas mostram a mesma capacidade analítica de determinação de formaldeído no ar, sendo o método de acetilacetona provavelmente o mais confiável, uma vez que os resultados para este reagente foram ligeiramente maiores.

2.2.4.2 Precisão

Para o formaldeído também foi utilizado o método da precisão intermediária com cálculo do desvio padrão relativo para expressar a precisão do método.

Para tanto, foi escolhido um nível da curva analítica (0,6352 µg) para avaliar esse parâmetro. As análises foram feitas variando-se os dias da análise e os analistas. O procedimento analítico foi o mesmo utilizado para a obtenção da curva analítica e análise das amostras obtidas, descrito nos itens 2.2.3.4 e 2.2.3.5. Três analistas executaram todo o procedimento em triplicata desde o preparo das soluções padrão até a análise.

Os resultados de DPR para os ensaios realizados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Resultados de DPR para triplicata dos níveis C4 da curva analítica para formaldeído.

Condição do ensaio	DPR (%)
Mesmo analista / dias diferentes	0,472
Analistas diferentes / dias diferentes	4,619

Os resultados encontrados para as duas condições de análise apresentaram resultados abaixo do limite de 20 % requerido como máximo para análises em nível de traço (Ribani, 2004), indicando que o método é preciso.

2.2.4.3 Linearidade

A curva analítica obtida para quantificação de formaldeído pelo método da acetilacetona por padronização externa é composta por 7 pontos correspondentes a uma faixa de massa de 0,0734 a 1,1903 µg. A equação da

reta e o coeficiente de correlação (r) obtidos são apresentados na Tabela 17. A representação gráfica desta curva está no Apêndice B.

Tabela 17. Dados referentes à equação da reta para formaldeído.

Equação da reta	Coefficiente de correlação (r)
$y = 7,9525x + 0,0893$	0,9985

O coeficiente de correlação obtido está acima do valor mínimo estipulado pela ANVISA (2003) o que confirma a linearidade do método.

2.2.4.4 Limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) da metodologia

Para determinar esses parâmetros foram utilizadas as Equações 3 e 4 apresentadas no item 1.2.4.4 e os coeficientes linear e angular obtidos na equação da reta apresentada na Tabela 17. A Tabela 18 apresenta os valores para esses parâmetros.

Tabela 18. Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para o formaldeído.

LD (μg)	LQ (μg)
0,0370	0,1123

O volume médio de ar amostrado em cada coleta foi de $0,054 \text{ m}^3$, o que corresponde dizer que o LQ em termos de concentração para o método de análise para o formaldeído é de $2,08 \mu\text{g m}^{-3}$.

2.2.5 Amostragem de formaldeído nas salas de mecanografia

A escolha do formaldeído como um dos compostos a ser avaliado nesse trabalho se deu por esse composto poder ser liberado nos ambientes internos e pelo risco que ele oferece à saúde de quem está exposto a ele. O objetivo é

determinar a concentração de formaldeído nessas atmosferas internas e relacionar com o limite máximo permitido pela legislação vigente.

Para a avaliação da concentração de formaldeído na atmosfera interna das mecanografias foram realizadas 4 campanhas de coletas de amostras em cada mecanografia. Para ambos, as campanhas 1 e 2 contaram apenas com amostragens internas, enquanto que nas campanhas 3 e 4 foram feitas também amostragens simultâneas da atmosfera externa às mecanografias.

As campanhas de coleta de formaldeído tiveram início em outubro de 2017 e terminaram em março de 2018. Cada campanha de coleta (identificadas como C1, C2, C3 e C4) contou com 4 amostras coletadas durante o dia (identificadas como A1 (8 – 11h), A2 (11 – 14h), A3 (14 – 17h) e A4 (17 – 20h)), que tiveram duração individual de 3 horas e fluxo de amostragem de aproximadamente 300 mL min⁻¹, como descrito no item 2.2.3.3. No início de cada amostragem, o fluxo da bomba de vácuo era medido e regulado com o auxílio de um bolhômetro de vidro com capacidade de 50 mL. Considerando o fluxo e o tempo de cada amostragem, foi possível calcular os volumes de ar coletados em cada tubo, valores esses que foram posteriormente utilizados nos cálculos de concentração dos compostos.

As amostragens foram feitas utilizando cartuchos comerciais de sílica (DSC-Si SPE Tube, Supelco) previamente dopados com reagente de Nash como descrito no item 2.2.3.2. Durante as amostragens, os cartuchos que não estavam sendo utilizados, limpos ou já amostrados, eram mantidos vedados com fita Teflon[®] e embalados em papel alumínio em caixa térmica. No fim das coletas, os tubos eram acondicionados em geladeira onde permaneciam até o momento da análise, no máximo dois dias após as coletas.

A análise das amostras consiste em extrair, utilizando um *manifold*, o formaldeído retido e então derivatizado do cartucho de amostragem com 10 mL de reagente de Nash. Após esse procedimento os extratos eram mantidos ao abrigo de luz por 5 horas para que a reação de derivatização fosse completa. Após esse período, os extratos eram analisados em espectrômetro de fluorescência utilizando como comprimento de onda de excitação $\lambda_{exc}=410$ nm e comprimento de onda de emissão $\lambda_{em}=510$ nm em uma cubeta de quartzo de 1

cm de caminho óptico. As leituras de cada amostra foram realizadas em triplicata e o resultado final é uma média dessas medidas.

Em todas as campanhas de coletas foram feitas análises de branco utilizando um cartucho dopado que era levado até os locais de coleta porém não eram utilizados para tal fim. A intenção ao se avaliar esse cartucho é desconsiderar qualquer contaminação proveniente do transporte, armazenamento e manipulação dos tubos. A extração e análise desse tubo foi feita com a mesma metodologia proposta para os cartuchos de amostragem. Ao final, o valor obtido para o branco era descontado do valor das amostras.

2.3 Resultados de formaldeído e discussão

2.3.1 Dados gerais nos locais de amostragem

Assim como feito na análise de COV, os dados meteorológicos e o número de cópias também foram registrados para cada amostragem de formaldeído.

A Tabela 19 apresenta esses valores para as coletas realizadas no IFF *campus* Itaperuna e a Tabela 20, os dados para as coletas no IFF *campus* Campos Guarus.

Tabela 19. Dados meteorológicos (umidade relativa (%), temperatura (°C) e pressão relativa (mmHg)) e número de cópias feitas durante cada amostragem de formaldeído no IFF *campus* Itaperuna.

Campanha de Coleta	Identificação da amostra	Número de cópias	Umidade Relativa (%)	Temperatura (°C)	Pressão Relativa (mmHg)
C1 – IN 18/10/2017	A1	158	52,0	21,8	759,7
	A2	125	59,0	25,3	758,0
	A3	150	55,7	23,8	758,2
	A4	111	57,3	23,1	758,9
C2 – IN 27/11/2017	A1	1137	58,6	24,5	760,1
	A2	253	52,4	23,4	759,8
	A3	123	60,9	21,8	758,2
	A4	1326	61,1	20,7	758,8
C3 – IN 19/12/2017	A1	1137	58,9	23,6	766,7
	A2	253	58,7	24,5	766,3
	A3	123	58,8	24,0	766,5
	A4	1326	58,8	24,0	766,5

C4 – IN 26/02/2018	A1	1505	59,5	24,1	759,8
	A2	1287	64,9	25,5	758,2
	A3	504	53,1	24,1	756,8
	A4	1598	63,9	24,1	757,7

Tabela 20. Dados meteorológicos (umidade relativa (%), temperatura (°C) e pressão relativa (mmHg)) e número de cópias feitas durante cada amostragem de formaldeído no IFF *campus* Campos Guarus.

Campanha de Coleta	Identificação da amostra	Número de cópias	Umidade Relativa (%)	Temperatura (°C)	Pressão Relativa (mmHg)
C1 – IN 25/10/2017	A1	1464	56,6	23,4	761,6
	A2	289	51,1	23,3	760,3
	A3	183	51,9	23,9	758,8
	A4	43	55,5	24,7	758,7
C2 – IN 08/11/2017	A1	2419	48,8	22,9	761,7
	A2	226	49,6	22,5	760,9
	A3	177	57,4	23,3	760,1
	A4	56	57,1	25,0	760,4
C3 – IN 29/01/2018	A1	2663	46,7	25,5	759,6
	A2	540	46,9	25,1	758,8
	A3	385	46,5	25,3	756,8
	A4	326	43,4	25,5	756,8
C4 – IN 12/03/2018	A1	1457	55,4	24,1	759,5
	A2	289	57,6	24,5	758,2
	A3	372	56,1	25,8	757,2
	A4	289	55,7	25,9	758,5

2.3.2 Quantificação

A quantificação de formaldeído nas amostras foi feita através de curva analítica. Por estar na fase gasosa, o ideal seria uma curva analítica obtida com padrão de formaldeído gasoso, porém, após muitos testes verificou-se que a adsorção de formaldeído gasoso no cartucho era completa, considerando as concentrações avaliadas, e que não havia perda por não ficar retido no cartucho. Visto que métodos internacionais para análise de formaldeído utilizam curvas líquidas no processo de validação, como o método da Agência Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency* - EPA) para análise ativa de formaldeído emitido em ambientes internos

utilizando a técnica de HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*), com DNPH (dinitrofenilhidrazina, do inglês dinitrophenylhydrazine) como agente derivatizante (EPA, 1999); e a norma europeia para determinação de formaldeído emitidos de materiais a base de madeira (STANDARD; EUROPE, 1996a, 1996b), foi considerado aqui nesse trabalho a obtenção da curva analítica por padrão aquoso de formaldeído.

O preparo da solução e dos pontos da curva analítica seguiram o procedimento descrito no item 2.2.3.5. As massas dos compostos em cada ponto da curva analítica são apresentadas no Apêndice B, assim como a representação gráfica da curva obtida.

Utilizando a curva analítica, foi possível obter as massas de formaldeído presente em cada amostra. Com os valores das massas (em µg) e o respectivo volume de ar amostrado em cada coleta, foi possível encontrar a concentração para esse composto. A fim de comparar os resultados encontrados para concentração de formaldeído com as legislações vigentes, a concentração foi convertida de mg m⁻³ para ppm_v utilizando um fator de correção fornecido pelo IARC, em que 1 mg m⁻³ corresponde a 1,23 ppm_v de formaldeído na atmosfera.

A Tabela 21 apresenta os valores de concentração encontrados para o formaldeído nas amostragens feitas no IFF *campus* Itaperuna e a Tabela 22, os valores de concentração para as amostragens feitas no IFF *campus* Campos Guarus.

Tabela 21. Concentrações de formaldeído nas amostras internas (IN) e externa (OUT) do IFF *campus* Itaperuna. Onde: C1, C2, C3 e C4 são as campanhas de coleta; A1, A2, A3 e A4 são as amostragens de cada campanha; <LQ = valor de massa menor que o limite de quantificação.

Campanha de Coleta	Identificação da amostra	Concentração (mg m⁻³)	Concentração (ppm_v)
C1 – IN 18/10/2017	A1	0,0167	0,0136
	A2	0,0273	0,0222
	A3	0,0212	0,0172
	A4	0,0238	0,0194
C2 – IN 27/11/2017	A1	0,0218	0,0177
	A2	0,0145	0,0118
	A3	0,0096	0,0078
	A4	0,0095	0,0078
C3 – IN 19/12/2017	A1	0,0166	0,0135
	A2	0,0382	0,0310
	A3	0,0128	0,0104
	A4	0,0395	0,0321
C3 – OUT 20/12/2017	A1	<LQ	<LQ
	A2	<LQ	<LQ
	A3	<LQ	<LQ
	A4	<LQ	<LQ
C4 – IN 26/02/2018	A1	0,0204	0,0166
	A2	0,0200	0,0163
	A3	0,0186	0,0151
	A4	0,0183	0,0149
C4 – OUT 27/02/2018	A1	<LQ	<LQ
	A2	<LQ	<LQ
	A3	<LQ	<LQ
	A4	<LQ	<LQ

Tabela 22. Concentrações de formaldeído nas amostras internas (IN) e externa (OUT) do IFF *campus* Campos Guarus. Onde: C1, C2, C3 e C4 são as campanhas de coleta; A1, A2, A3 e A4 são as amostragens de cada campanha; <LD = valor de massa menor que o limite de detecção; <LQ = valor de massa menor que o limite de quantificação.

Campanha de Coleta	Identificação da amostra	Concentração (mg m⁻³)	Concentração (ppm_v)
C1 – IN 25/10/2017	A1	0,0066	0,0054
	A2	0,0073	0,0059
	A3	0,0082	0,0067
	A4	0,0056	0,0046
C2 – IN 08/11/2017	A1	0,0173	0,0140
	A2	0,0134	0,0109
	A3	0,0310	0,0252
	A4	0,0179	0,0146
C3 – IN 29/01/2018	A1	0,0348	0,0283
	A2	0,0176	0,0143
	A3	0,0218	0,0177
	A4	0,0051	0,0042
C3 – OUT 30/01/2018	A1	<LQ	<LQ
	A2	<LQ	<LQ
	A3	<LQ	<LQ
	A4	<LD	<LD
C4 – IN 12/03/2018	A1	0,0093	0,0076
	A2	0,0107	0,0087
	A3	0,0074	0,0060
	A4	0,0089	0,0072
C4 – OUT 13/03/2018	A1	<LQ	<LQ
	A2	0,0025	0,0020
	A3	<LD	<LD
	A4	<LD	<LD

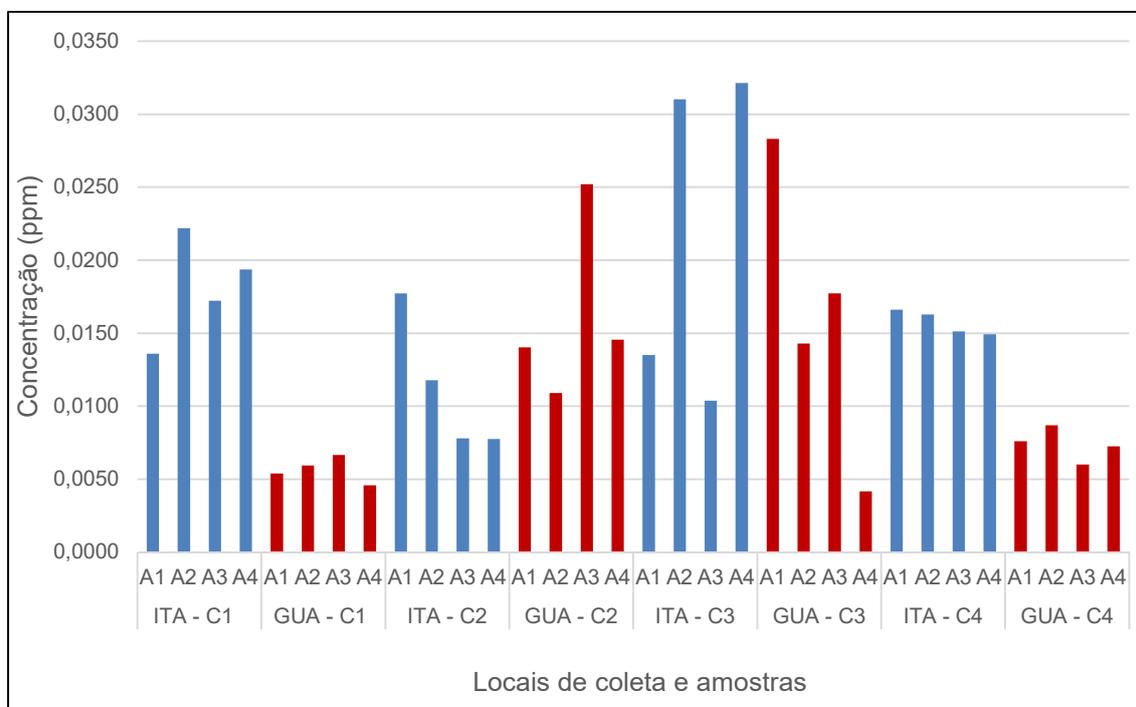
A Norma Regulamentadora para atividades e operações insalubres, a NR15, diz que o limite de tolerância para o formaldeído é de 1,6 ppm para exposição de até 48 horas por semana. Dentre os valores encontrados para a concentração de formaldeído na atmosfera interna das mecanografias, esse limite não foi ultrapassado em nenhuma das amostras.

A concentração de formaldeído na atmosfera externa só foi possível de ser quantificada na amostra A2 da campanha de coleta 4 do IFF *campus* Campos Guarus. Nas demais amostras nos dois locais de coleta, as massas de formaldeído ficaram abaixo dos limites de quantificação e de detecção

estabelecidos pelo método de análise, não permitindo a quantificação do formaldeído. Isso infere dizer que o formaldeído presente no interior das mecanografias tem suas fontes nesse ambiente. Mobiliário de madeira prensada (do tipo MDF), material de construção (como tinta, por exemplo), material de limpeza, entre outros, podem ser as fontes de formaldeído no interior das mecanografias.

A Figura 34 apresenta as variações nas concentrações de formaldeído na atmosfera interna das duas mecanografias avaliadas. É observado que não existe nenhuma tendência em relação à concentração de formaldeído durante o dia de amostragem. São observados picos de concentração durante o dia, que não coincidem, por exemplo, com a limpeza das salas, que aconteciam durante a amostragem A2, em ambos os locais. Porém é possível verificar que no IFF *campus* Itaperuna a concentração é maior, muito provavelmente pelo fato de que os mobiliários são mais novos e em maior quantidade nesse local de amostragem.

Figura 34. Variação da concentração interna de formaldeído no IFF *campus* Itaperuna (ITA) e no *campus* Campos Guarus (GUA).



O formaldeído, assim como observado para os demais COV, não teve influência direta da temperatura na variação da concentração obtida em cada amostra. As Figuras 35 e 36 mostram essa relação entre a concentração de formaldeído e as medidas de umidade e temperatura para cada amostragem nos IFF *campus* Itaperuna e Campos Guarus respectivamente.

Figura 35. Concentração de formaldeído, umidade e temperatura durante as coletas no IFF *campus* Itaperuna.

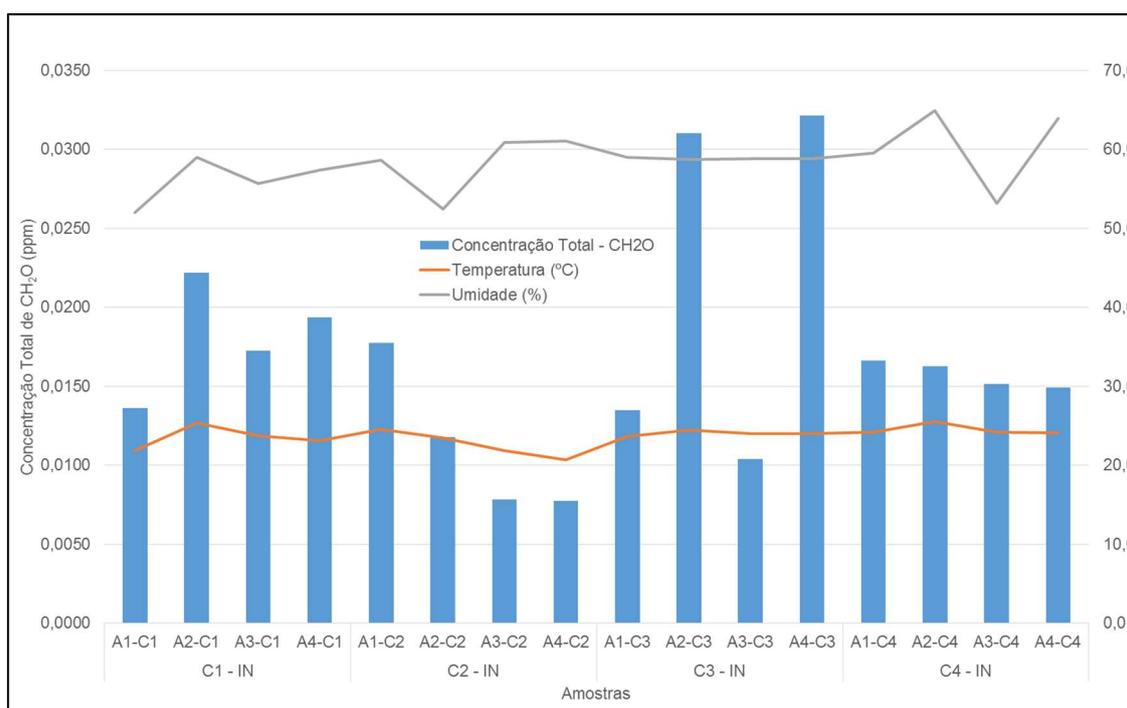
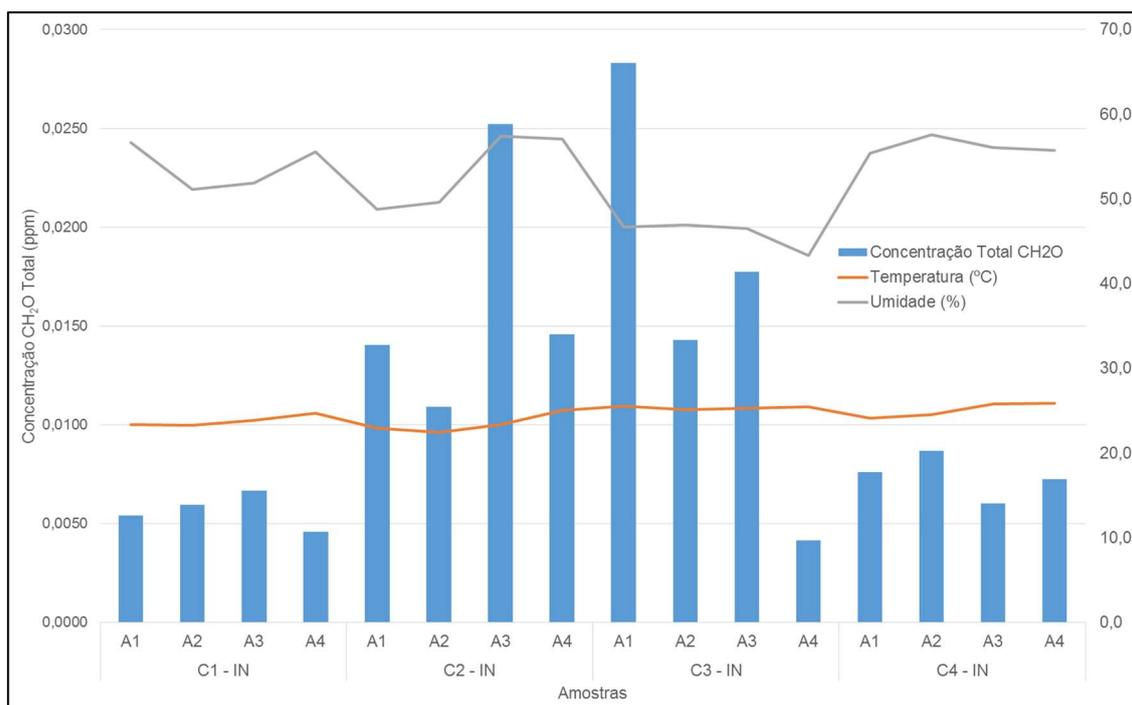


Figura 36. Concentração de formaldeído, umidade e temperatura durante as amostragens no IFF *campus* Campos Guarus.



2.3.4 Análise quimiométrica dos dados

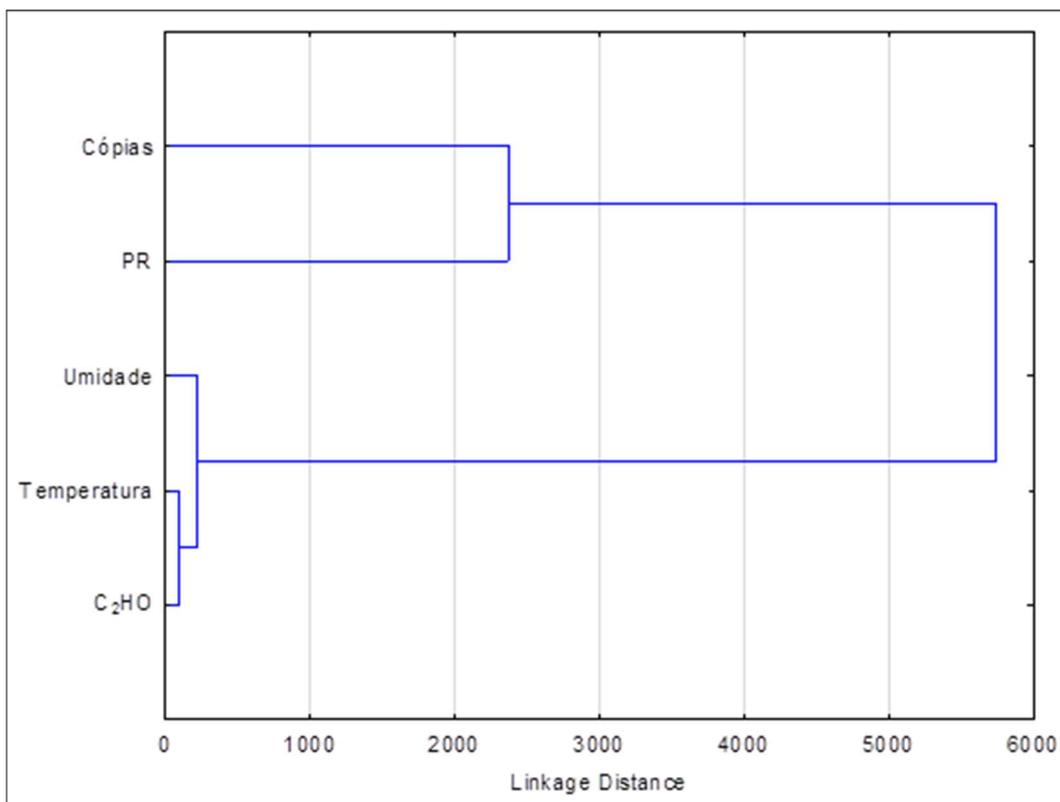
Assim como feito para os resultados de COV, as concentrações de formaldeído também foram analisadas quimiometricamente com a finalidade de buscar correlações com os parâmetros medidos durante as amostragens.

Nas análises de HCA para formaldeído, também foram verificadas as similaridades entre os dados de umidade, temperatura, pressão e o número de cópias emitidas com os dados de concentração interna de formaldeído utilizando o software Statistica, versão 10.

As análises quimiométricas para formaldeído seguiram com o mesmo objetivo das análises para os COV. Primeiramente buscou-se identificar quais parâmetros estão relacionados com a concentração de formaldeído. E posteriormente, avaliar como os resultados das amostras são agrupados.

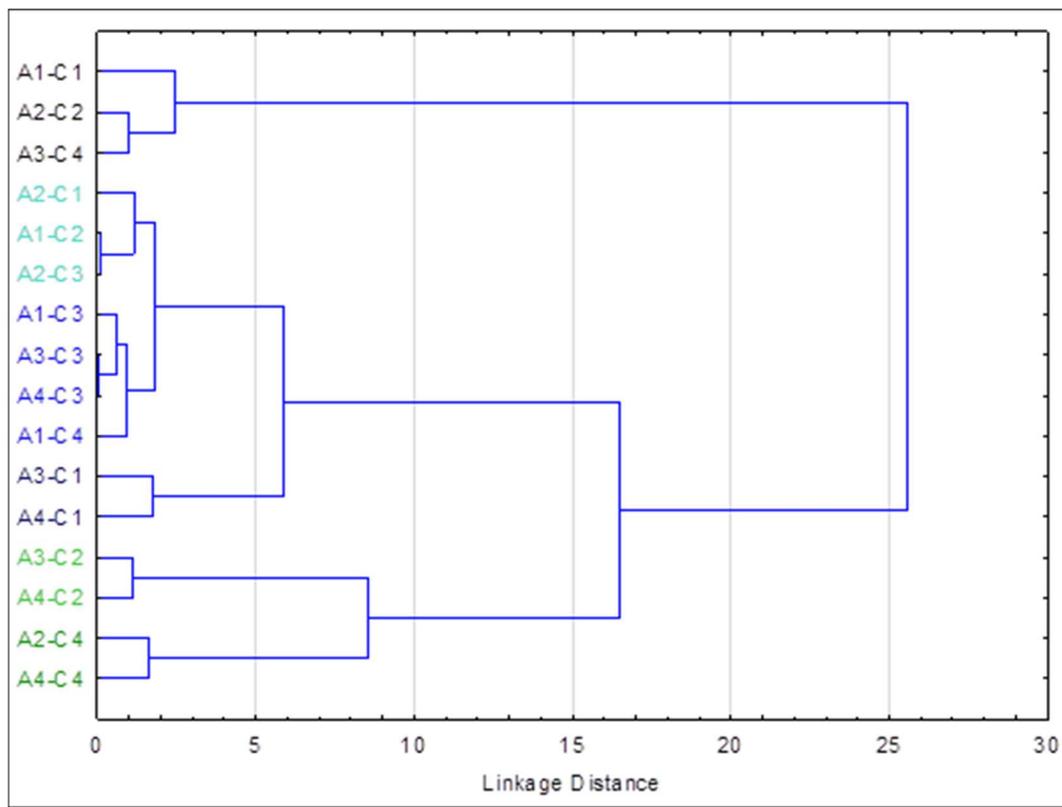
A Figura 37 apresenta o dendrograma para os parâmetros avaliados nas amostragens no IFF *campus* Itaperuna.

Figura 37. Dendrograma obtido para os parâmetros avaliados durante cada amostragem de formaldeído no IFF *campus* Itaperuna. Onde: CÓPIAS = número de cópias emitidas; PR = pressão relativa média (mmHg); UMIDADE = umidade interna média (%); TEMPERATURA = temperatura interna média (°C); CH₂O = concentração de formaldeído (ppm).



Observa-se que os parâmetros: número de cópias e pressão relativa média não foram agrupados com a concentração de formaldeído mostrando que há uma dissimilaridade entre esses parâmetros, como havia sido observado para os COV. O próximo passo foi realizar uma nova análise de HCA considerando apenas os parâmetros similares (umidade média, temperatura média e concentração de formaldeído) e em função das amostragens (Figura 38).

Figura 38. Dendrograma obtido para os parâmetros similares avaliados durante cada amostragem de formaldeído no IFF *campus* Itaperuna. Onde: A1, A2, A3 e A4 representam as amostras; C1, C2, C3 e C4 representam as campanhas de coleta.



A análise do dendrograma exposto na Figura 36 mostra que os agrupamentos foram feitos em três grupos maiores, apresentando semelhanças entre as amostras. As amostras em preto formam um grupo mais isolado dos demais. O agrupamento para essas amostras foi feito considerando apenas a concentração das amostras, que variaram entre 0,0118 a 0,0151 ppm_v de formaldeído. O subgrupo em azul foi agrupado considerando as temperaturas médias. Note que há 3 subgrupos menores: em azul claro estão as amostras que apresentaram temperatura média entre 24,1 a 25,3 °C; em azul estão as amostras com temperaturas entre 23,6 a 24,1 °C; e, em azul escuro estão as amostras com temperaturas entre 23,1 a 23,8 °C.

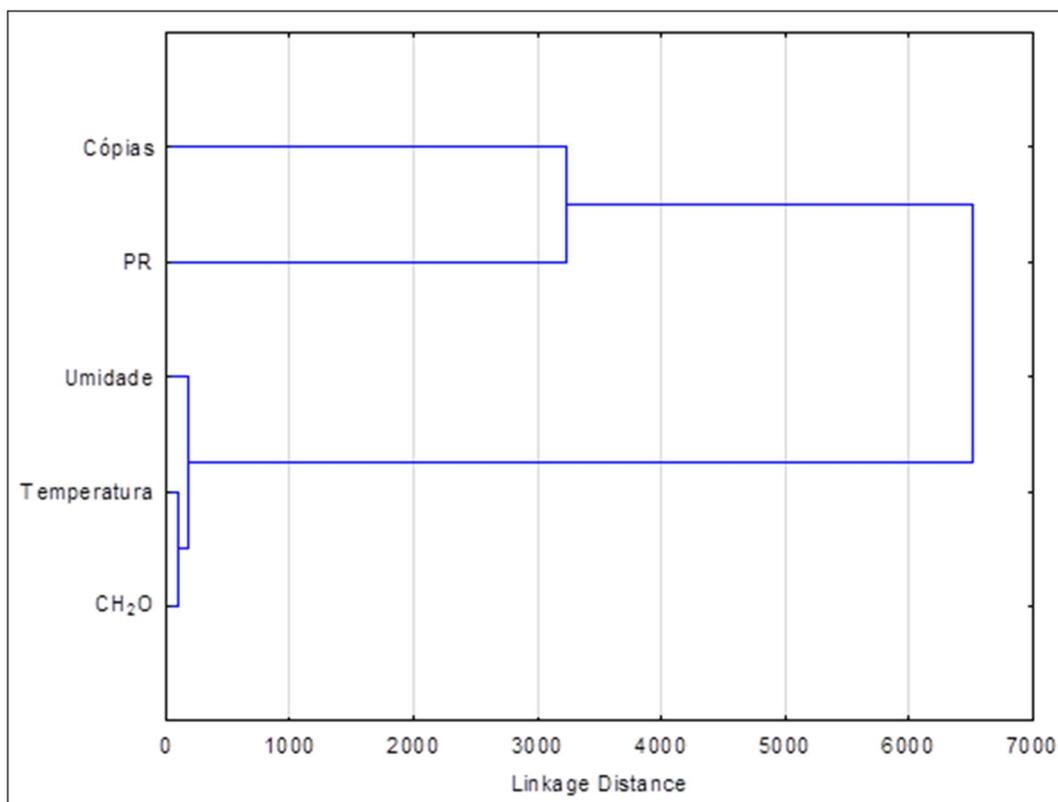
Em tons de verde estão os subgrupos que apresentaram maior similaridade entre dois parâmetros. Em verde claro, estão as amostras agrupadas por apresentarem similaridades entre concentração e umidade. O primeiro parâmetro apresentou o mesmo valor, 0,0078 ppm, e o segundo apresentou os valores 60,9 e 61,1 %. Em verde escuro, estão as amostras

agrupadas por semelhanças entre concentração e temperatura. Essas amostras apresentaram valores de 0,0149 e 0,0163 ppm de concentração e 24,1 e 25,5 °C, respectivamente, de temperatura média durante a amostragem.

Dessa forma verificamos que a concentração de formaldeído está relacionada com os parâmetros temperatura e umidade, que são parâmetros que devem ser considerados ao se avaliar compostos voláteis.

Da mesma forma, os resultados da análise de HCA obtidos para o IFF *campus* Campos Guarus são apresentados nas Figuras 39 e 40.

Figura 39. Dendrograma obtido para os parâmetros avaliados durante cada amostragem de formaldeído no IFF *campus* Itaperuna. Onde: CÓPIAS = número de cópias emitidas; PR = pressão relativa média (mmHg); UMIDADE = umidade interna média (%); TEMPERATURA = temperatura interna média (°C); CH₂O = concentração de formaldeído (ppm).

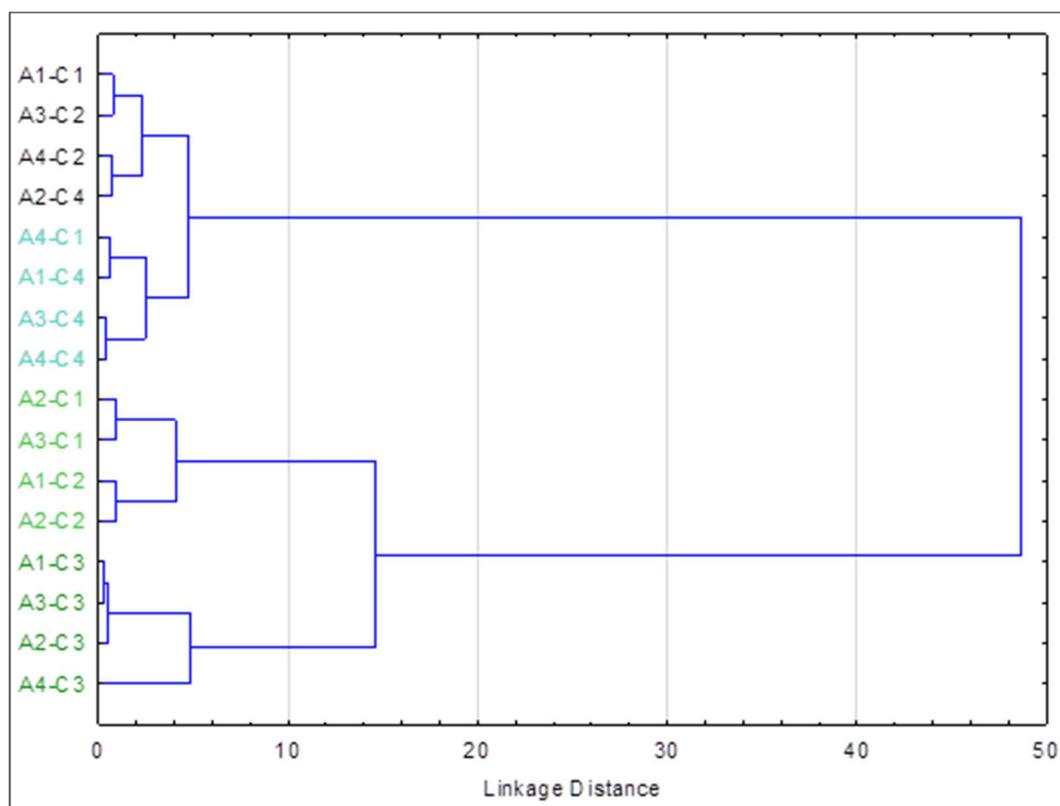


A Figura 3(mostra que, assim como para as amostras do IFF *campus* Itaperuna, a concentração de formaldeído no *campus* Campos Guarus também mostram correlação com os parâmetros temperatura e umidade.

Os agrupamentos obtidos para essas amostras (Figura 40) são dois subgrupos de um grupo maior, que tiveram umidade (amostras em preto e azul)

e temperatura (amostras em tons de verde) como fatores determinantes de similaridade. As amostras em preto apresentaram umidade média entre 56,6 e 57,6 % e as em azul, umidade entre 55,4 e 56,1 %. Em verde claro estão as amostras de temperatura média durante as amostragens entre 22,5 e 23,9 °C e em verde escuro as amostras de temperatura média entre 25,1 e 25,5 °C.

Figura 40. Dendrograma obtido para os parâmetros similares avaliados durante cada amostragem de formaldeído no IFF *campus* Itaperuna. Onde: A1, A2, A3 e A4 representam as amostras: C1, C2, C3 e C4 representam as campanhas de coleta.



CAPÍTULO 3: HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)

3.1 Introdução

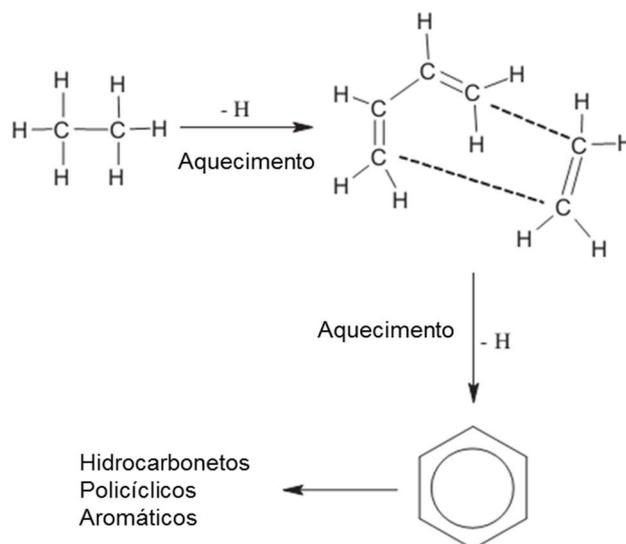
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são compostos químicos semi-voláteis que consistem na fusão de dois ou mais anéis aromáticos que não contém heteroátomos ou substituintes, apenas carbono e hidrogênio (Dong; Lee, 2009; Hanedar et al., 2014; Jamhari et al., 2014). Estes compostos são produzidos, principalmente, pela combustão incompleta de materiais orgânicos. Os incêndios florestais e as erupções vulcânicas são exemplos de fontes naturais de HPA. Porém, esses compostos também podem ser gerados a partir de fontes antropogênicas, como produção industrial, transporte, queima de biomassa, aquecimento doméstico e incineração de resíduos (Callén et al., 2013; Jamhari et al., 2014).

Os HPA são considerados a categoria mais importante de poluentes orgânicos associados à emissão do tráfego (Dong; Lee, 2009; Katsoyiannis et al., 2012). Além disso, as propriedades mutagênicas e carcinogênicas e os efeitos como interferentes endócrinos são reportados em várias matrizes ambientais (Møller; Alfhein, 1980; Fuoco et al., 2005; Ratola et al., 2006; Dong; Lee, 2009). O efeito carcinogênico aumenta com o aumento do peso molecular, enquanto a toxicidade aguda diminui. O primeiro composto a ter esse potencial descoberto foi o benzo[a]pireno (Ravindra; Sokhi; Grieken, 2008), que também tem seu potencial cancerígeno reconhecido pela OMS (WHO, 2010).

A síntese de HPA pode se dar a partir de hidrocarbonetos saturados em condições de carência de oxigênio, por mecanismos de pirólise ou por pirossíntese. Acima de 500 °C, as ligações carbono-hidrogênio e carbono-carbono se quebram formando moléculas menores e radicais livres que se combinam formando moléculas maiores e mais estáveis, resistentes à degradação (Ravindra; Sokhi; Grieken, 2008). Devido a essa estabilidade, os HPA de maior peso molecular tendem a se acumular em diversos compartimentos ambientais (atmosfera, água e solo) (Cotta; Rezende; Landgraf, 2009)

A Figura 41 traz um esquema mostrando a pirossíntese de HPAs a partir do etano (Ravindra; Sokhi; Grieken, 2008).

Figura 41. Esquema de formação de HPA por pirossíntese a partir do etano. Adaptado de Ravindra; Sokhi; Grieken, 2008.



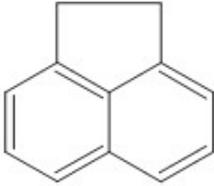
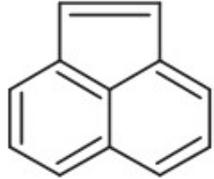
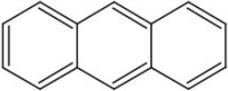
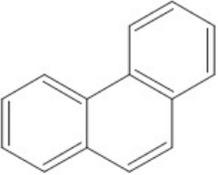
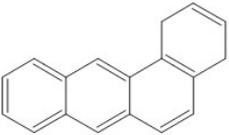
As propriedades físico-químicas dos HPA variam com a estrutura química de cada composto, ou seja, depende da quantidade de anéis presentes. De acordo com as massas moleculares, esses compostos são divididos em HPA de baixo peso molecular, quando possuem até 4 anéis aromáticos, e HPA de alto peso molecular, quando possuem mais de 4 anéis aromáticos (Castro, 2010). Na atmosfera podem ser encontrados na fase gasosa e no material particulado. Essa partição depende do peso molecular dos HPA: compostos com baixo peso molecular são encontrados na fase gasosa enquanto os compostos com alto peso molecular são frequentemente associados às partículas (Ravindra; Sokhi; Grieken, 2008).

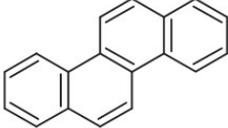
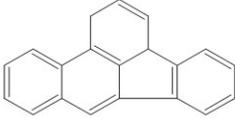
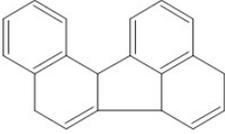
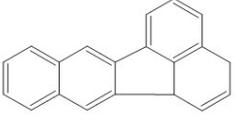
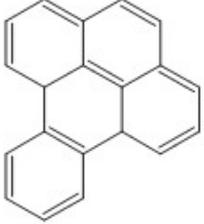
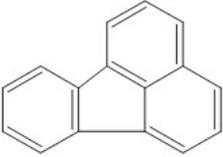
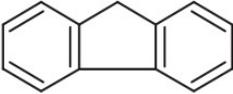
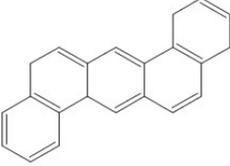
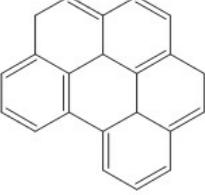
A semi-volatilidade e o longo tempo de meia-vida resultam na distribuição global desses compostos (Ratola et al., 2006). Por isso são considerados poluentes orgânicos persistentes (POP) (Callén et al., 2013).

Mais de 500 HPA já foram identificados, porém, para avaliação da exposição são monitorados os compostos que são habitualmente encontrados nos ambientes em concentrações significativas. Apenas 16 compostos são listados pela US-EPA (*United States Environmental Protection Agency*) como prioritários devido às suas propriedades carcinogênicas e genotóxicas (US-EPA, 1990).

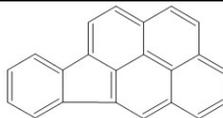
Dentre os compostos prioritários, segundo a US-EPA (Tabela 23), estão os 13 compostos a serem avaliados nesse trabalho. Nessa tabela também são mostradas as estruturas e a distribuição dos HPA nas fases gasosa e particulada. Os compostos listados têm como fonte predominante os motores de veículos e a queima de madeira (Ravindra; Sokhi; Grieken, 2008).

Tabela 23. Lista dos HPA prioritários de acordo com o perfil toxicológico. Estrutura e a respectiva distribuição fase gasosa/particulado.

HPA	Estrutura	Distribuição fase gasosa/particulado
Acenafteno		<i>Fase gasosa</i>
Acenaftileno		<i>Fase gasosa</i>
Antraceno		<i>Fase gasosa/particulado</i>
Fenantreno		<i>Fase gasosa/particulado</i>
Pireno		<i>Fase gasosa/particulado</i>
Benz[a]antraceno		<i>Particulado</i>

Criseno		<i>Particulado</i>
Benzo[b]fluoranteno		<i>Particulado</i>
Benzo[j]fluoranteno		<i>Particulado</i>
Benzo[k]fluoranteno		<i>Particulado</i>
Benzo[a]pireno		<i>Particulado</i>
Benzo[e]pireno		<i>Particulado</i>
Fluoranteno		<i>Fase gasosa/particulado</i>
Fluoreno		<i>Fase gasosa</i>
Dibenz[a,h]antraceno		<i>Particulado</i>
Benzo[ghi]perileno		<i>Particulado</i>

Indeno[1,2,3-
c,d]pireno

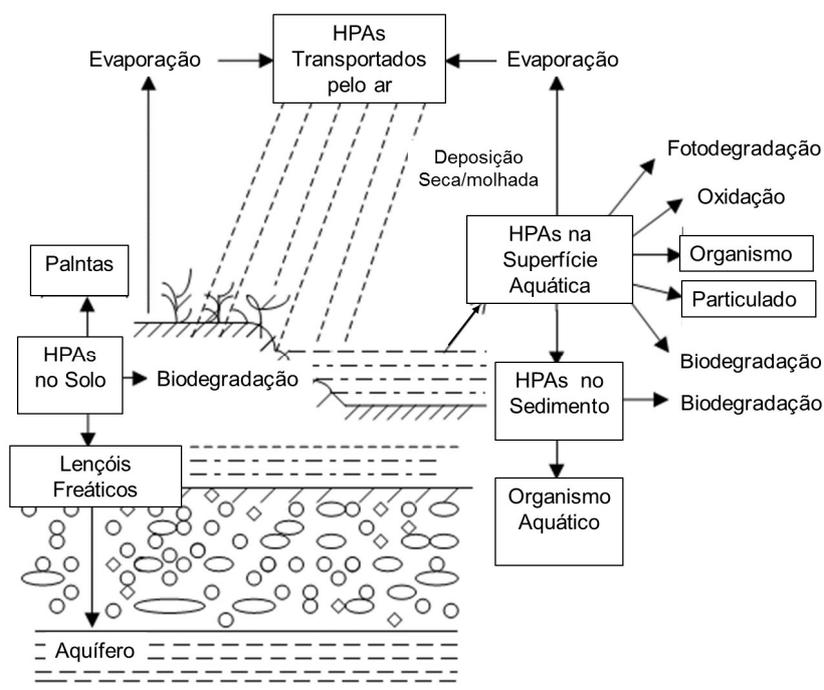


Particulado

Fonte: Adaptado de Ravindra; Sokhi; Grieken, 2008.

Presentes na atmosfera, os HPA podem ser transportados por curtas ou longas distâncias. Naturalmente, são removidos por via seca ou molhada (chuva). Durante o transporte, os HPA podem ser degradados, oxidados ou acumulados (Ming-Ho, 2005). A Figura 42 traz um esquema do transporte desses compostos por diversas matrizes.

Figura 42. Esquema das rotas majoritárias envolvendo o transporte de HPA. Adaptado de Ming-Ho, 2005.



Uma das fontes de HPA presente na região Norte Fluminense é a queima da cana-de-açúcar. Quando se inicia a safra, na pré-colheita, os canaviais são queimados com a intenção de facilitar o trabalho dos cortadores de cana, pois o rendimento aumenta em até 10 vezes. A queima também é feita para protegê-los contra animais peçonhentos, como cobras e escorpiões, comuns nas plantações (Magalhães; Bruns; Vasconcelos, 2007).

A presença de HPA nas regiões onde há o cultivo da cana-de-açúcar na atmosfera foi relacionada com a queima da cana-de-açúcar durante o período

de colheita. Em 2007, Magalhães e colaboradores avaliaram o material particulado (MP₁₀) das cidades de Piracicaba, Araraquara e São Paulo, nos períodos de safra e entressafra. As concentrações relativas dos compostos fenantreno, fluoranteno e pireno, traçadores de queima de gramíneas, foram mais altas em Araraquara (safra) e Piracicaba que em São Paulo e Araraquara (entressafra). Os compostos fluoranteno e pireno foram os responsáveis pela separação dos grupos de amostras de Araraquara (safra) e Piracicaba das amostras de São Paulo na análise de componentes principais. Sendo assim, esses compostos são considerados marcadores das emissões por queima da cana-de-açúcar.

Andrade e colaboradores (2010) analisaram o material particulado (MP₁₀) na cidade de Araraquara-SP e verificaram, através de tratamentos quimiométricos, que a queima da cana-de-açúcar foi a principal fonte de HPA na atmosfera. Outro estudo, realizado na mesma cidade por Silva e colaboradores (2010), mostra que a concentração total de HPA cancerígenos (benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno e o benzo[a]pireno) foi 5 vezes maior durante a colheita do que durante o período de entressafra ao analisarem material particulado (MP_{2,5} e MP₁₀).

Tfouni e colaboradores (2009), analisaram os mesmos HPA citados no trabalho anterior em 80 amostras de caldo de cana de duas cidades brasileiras (Ribeirão Preto e Campinas, SP). Em 50 % das amostras foram encontrados os HPA citados. No período de colheita a concentração de HPA no caldo de cana foi 4 vezes maior que no período de entressafra. Entretanto, o limite encontrado nessas amostras foi menor que o permitido para benzo[a]pireno em água potável. Portanto, a contaminação dos caldos de cana por HPAs está relacionada com a queima da cana-de-açúcar.

Assim como os COV são liberados pelo processo de impressão a laser, compostos orgânicos semi-voláteis (COSV), como os HPA também tem sido identificado como resultantes desse processo (Mullins; Bertolatti; Mead-Hunter, 2013; Scungio et al., 2017). Muitas vezes esses compostos estão associados ao material particulado liberado durante a impressão, uma vez que são facilmente adsorvidos na superfície dessas partículas.

3.1.1 Exposição aos HPA

Os HPA estão amplamente distribuídos no ambiente e já foram detectados em diversas matrizes: ar, água, sedimento, solo, alimentos e até em produtos de consumo, como cosméticos e cigarros. Dessa forma, o ser humano está exposto a esses compostos químicos no dia-a-dia (Ming-Ho, 2005).

Os primeiros estudos dos efeitos causados pela exposição aos HPA foram feitos em Londres, em 1775, por Percival Pott. Ele observou que havia um aumento nos casos de câncer de escroto em limpadores de chaminés, ou seja, de pessoas que eram diretamente expostas à fuligem (Pott, 1775). Os trabalhos de Pott foram os pilares dos estudos dos efeitos dos HPA na saúde.

As importantes observações feitas por Pott foram confirmadas em 1920 ao observarem o aparecimento de câncer de pele em ratos submetidos ao alcatrão de hulha, composto do qual inicialmente eram extraídos os HPA (Ming-Ho, 2005).

Como resultado da exposição, após transformações metabólicas, os HPA podem reagir com o ácido desoxirribonucleico (ADN, ou do inglês, DNA), tornando-os compostos potencialmente cancerígenos e mutagênicos (Castro, 2010). As propriedades mutagênicas e carcinogênicas e os efeitos como interferentes endócrinos dos HPAs são reportados em várias matrizes ambientais (Møller; Alfhein, 1980; Fuoco et al., 2005; Ratola et al., 2006; Dong; Lee, 2009). O efeito carcinogênico aumenta com o aumento do peso molecular, enquanto a toxicidade aguda diminui. O primeiro composto a ter esse potencial descoberto foi o benzo[a]pireno (Ravindra; Sokhi; Grieken, 2008), que também tem seu potencial cancerígeno reconhecido pela OMS (WHO, 2010). Alguns HPA não apresentam atividade biológica, porém podem potencializar o efeito de HPA que apresentam caráter carcinogênico (Castro, 2010).

Apesar de ainda ser utilizado como marcador devido ao seu potencial carcinogênico, o benzo[a]pireno tem sido questionado frente às descobertas de HPA mais potentes, em relação à atividade carcinogênica. Os compostos dibenzo[a,h]antraceno e dibenzo[a,l]pireno tem potencial carcinogênico estimado em, aproximadamente 5 e 100 vezes maiores que o do benzo[a]pireno, respectivamente (Castro, 2010).

3.1.2 Legislação

Os HPA já são vistos como compostos perigosos, porém ainda não existe um padrão de qualidade específico para tais compostos no ar. No Brasil, não existe uma legislação ou norma regulamentadora específica que determine os limites de exposição aos HPA. A legislação brasileira inclui os HPA na classe de hidrocarbonetos totais (AZEVEDO; ARAÚJO; SILVA, 2013).

Diferente do Brasil, os Estados Unidos possuem legislação específica para essa classe de poluentes na atmosfera. A OSHA define um limite diário de exposição à HPA de $0,2 \text{ mg m}^{-3}$ (ATSDR; U.S. EPA, 1995).

Em outros países existe legislação individual para o benzo[a]pireno (BaP), considerando um marcador de risco potencial a saúde. A Diretiva da União Europeia adota o valor de 1 ng m^{-3} para o BaP associado a material particulado de $10 \mu\text{m}$ durante um ano, já a Holanda e o Reino Unido definem uma média de, respectivamente, 5 e $0,25 \text{ ng m}^{-3}$ de BaP para a fração total de MP_{10} (AZEVEDO; ARAÚJO; SILVA, 2013).

3.1.3 Amostragem e análise de HPA

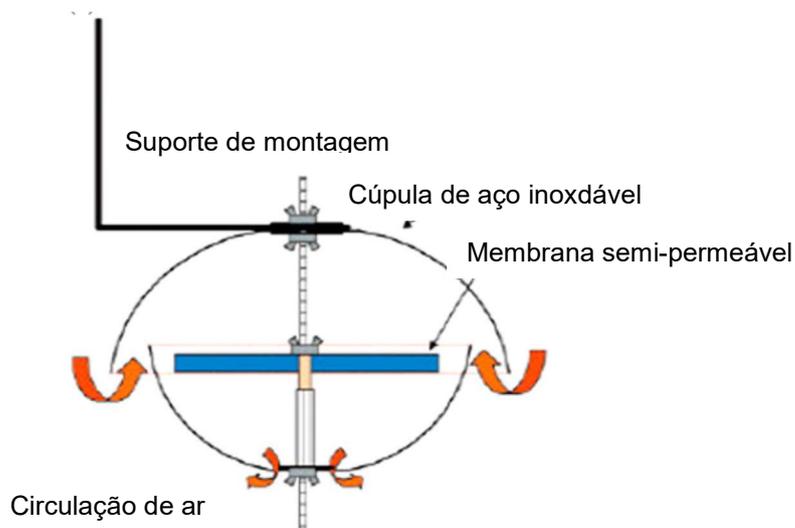
A amostragem de HPA pode ser feita de forma ativa ou passiva, tanto para os compostos na fase gasosa, quanto no particulado. As amostragens passivas são feitas utilizando vários absorventes semipermeáveis, como discos/cilindros de PUF e resina XAD-2 (Figura 43).

Figura 43. Materiais utilizados para amostragem de HPA na fase gasosa. Em a) XAD e em b) PUF. (Fonte: Arquivo pessoal.)



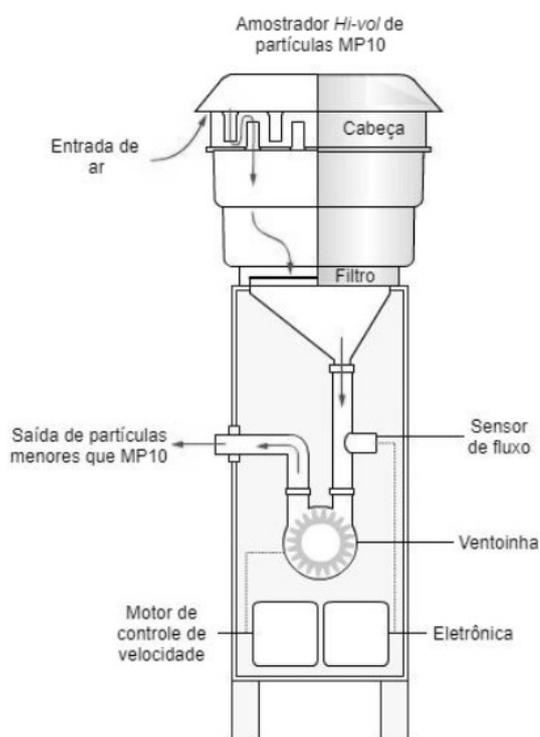
Estes amostradores contam com uma estrutura de apoio que impede a incidência direta de radiação solar, protege da chuva e não possibilita a deposição de partículas grandes (Figura 44) (Xie; Ebinghaus, 2008). Entretanto, a utilização desses materiais para amostragem de HPA tem sido questionada, uma vez que os mesmos apresentam baixa pressão de vapor e alta adsorção em geral, o que dificulta a amostragem de uma mistura gasosa que seja representativa da concentração de HPA na atmosfera (Barro et al., 2009). Por outro lado, esse tipo de amostragem tem mostrado bons resultados no monitoramento ambiental, inclusive para análise de HPAs em fase gasosa (Castro, 2010).

Figura 44. Desenho esquemático de um amostrador passivo. (Fonte: Adaptado de MonAirNet)



Nas amostragens ativas, a passagem do ar pelo amostrador é forçada por meio de bombas. Um exemplo de equipamento utilizado na amostragem ativa de material particulado são os amostradores de médio e grandes volumes (no inglês, *medium-volume e high-volume*). A vantagem dos amostradores de médio e grande volume é que o tamanho de partícula a ser amostrado pode ser determinado através do uso de “cabeças” com tamanho dimensionado para coletar partículas de certo tamanho, como partículas menores que 10 µm ou 2,5 µm. A Figura 45 ilustra um amostrador de grande volume, *Hi-Vol*.

Figura 45. Amostrador ativo de grandes volumes (*Hi-vol*).



Fonte: Adaptado de QUEENSLAND GOVERNMENT, 2017.

O amostrador pode conter, concomitantemente, filtro e material adsorvente para coletar o particulado e a fase gasosa, respectivamente (Castro, 2010). Na amostragem ativa é importante a escolha do filtro e do material adsorvente. Os filtros podem ser de quartzo, de fibra de vidro, de politetrafluoroetileno (PTFE) e de nylon. Alguns adsorventes que podem ser usados para coleta de HPA na fase gasosa são: XAD-2, PUF, florisil e Sep-pak C₁₈. Dentre esses adsorventes, os mais utilizados são a PUF e a XAD-2 já que

são indicados para amostragem de compostos semi-voláteis. Em termos de manuseamento, a PUF é melhor que a XAD-2, que está na forma de grãos, porém, necessita de um eficiente processo de limpeza antes de ser utilizada (Castro, 2010).

Esse tipo de amostragem é o mais usado para coleta de HPA na atmosfera que normalmente está associado ao material particulado (Magalhães; Bruns; Vasconcelos, 2007; Castro, 2010; Ma et al., 2010; Callén et al., 2013; Cecinato et al., 2014; Jamhari et al., 2014). Para amostragem da fase gasosa, são utilizados tubos de vidro ou aço inoxidável contendo somente PUF (Cequier et al., 2014) ou uma combinação de PUF e XAD-2 (Hanedar et al., 2011).

Para análise de HPAs, são utilizadas diversas técnicas de extração, entre as quais estão: Soxhlet, extração acelerada por solvente (ASE, do inglês, *Accelerated Solvent Extraction*), ultrassom (desruptor de partículas), extração com fluido supercrítico, extração em água subcrítica e extração assistida por micro-ondas (Castro, 2010).

A US-EPA, no método 3540 (US-EPA, 1996), indica a utilização de Soxhlet para extração de compostos semi-voláteis, como os HPA. A extração por Soxhlet é um método muito eficiente, porém demorado, com tempos de extração entre 8 e 24 horas, além de necessitar um grande volume de solvente e alto consumo energético durante o processo (Castro, 2010).

É possível encontrar na literatura diversos trabalhos de monitoramento de HPA em atmosfera que utilizam, praticamente, todas as técnicas citadas aqui. O mesmo ocorre com o solvente escolhido para extração. Na Tabela 24, temos alguns trabalhos e seus respectivos métodos de extração e solvente extrator.

Tabela 24. Solventes utilizados para extração de HPAs citados na literatura.

Amostrador	Extração	Solvente Extrator	Referência
Filtro de papel	Soxhlet	Diclorometano (CH ₂ Cl ₂)	Callén, et al., 2013
Filtro de papel	ASE*	Tolueno (C ₆ H ₅ CH ₃) Metanol (CH ₃ OH)	Cecinato, et al., 2014
Filtro de papel e PUF/XAD-2	Soxhlet (20h)	n-hexano (C ₆ H ₁₄) Éter dietílico (C ₄ H ₁₀ O) 9:1 v/v	Hanedar, et al., 2011
Filtro de papel	Ultrassom (30min)	Diclorometano (CH ₂ Cl ₂) Metanol (CH ₃ OH) 50 mL, 3:1 v/v	Jamhari, et al., 2014
Sacos de aspirador de pó	Soxhlet	Acetona (CH ₃ (CO)CH ₃) Diclorometano (CH ₂ Cl ₂) n-hexano (C ₆ H ₁₄) 100 mL, 1:1:1 v/v/v	Kang, et al., 2010
Filtros de ar condicionado de carros	Ultrassom (20min)	n-hexano (C ₆ H ₁₄) Diclorometano (CH ₂ Cl ₂) 30 mL, 1:1 v/v	Katsoyiannis, et al., 2012
Filtro de papel e PUF	Soxhlet (24h)	Filtro de papel: Diclorometano (CH ₂ Cl ₂) PUF: Acetona (CH ₃ (CO)CH ₃) n-hexano (C ₆ H ₁₄) 1:1 v/v	Ma, et al., 2010
Filtro de papel e PUF	Extração assistida por micro-ondas	Acetonitrila	Castro, 2010
Folhas de pinheiro	Soxhlet (24h) Ultrassom (10min) ASE* (10min, 2 ciclos)	n-hexano (C ₆ H ₁₄) Diclorometano (CH ₂ Cl ₂) 1:1 v/v Soxhlet: 100 mL Ultrassom: 30 mL	Ratola, et al., 2006
Saco de polietileno	Ultrassom (30min)	n-hexano (C ₆ H ₁₄) Diclorometano (CH ₂ Cl ₂) 30 mL, 1:1 v/v	Soltani, et al., 2015

*Extração Acelerada por Solvente (do inglês, Accelerated Solvent Extraction)

3.2 Metodologia

3.2.1 Equipamentos e materiais utilizados na pesquisa

- Cromatógrafo à gás com detector espectrômetro de massas (modelo CGMS-QP2010 Plus, Shimadzu) e coluna cromatográfica DB-5MS (Agilent) (30 m, I.D. 0,25 mm, 0,25 µm);
- Micro seringa para cromatografia gasosa de 10 µL (Hamilton);
- Micro pipetadores automáticos (Pipetman de 20 a 200 µL e de 100 a 1000 µL);
- Balança analítica (Shimadzu, modelo: AY220 de capacidade máxima de medida 220 g);
- Balança micro analítica (Mettler Toledo, XP6 Excellence Plus de capacidade máxima de medida de 6,1 g);
- Forno mufla (FDG Equipamentos, modelo FDG 3P-S);
- Amostrador de médio volume, *Med-Vol* (New Star Environment, MP 21,3; 14,8; 9,8; 6,0; 3,5; 1,55; 0,93 e 0,52);
- Filtros de fibra de vidro (JCTM) 8 cm diâmetro;
- Desruptor de partículas (Eco-Sonics);
- Colunas de vidro para *clean up* (12 cm x 1,2 cm d.i.).

3.2.2 Reagentes e soluções

O padrão utilizado para HPA foi o EPA 525 PAH Mix A da Supelco, contendo 13 HPA: Acenaftileno (ACN), Fluoreno (FLU), Fenantreno (FEN), Antraceno (ANT), Pireno (PIR), Benzo[a]antraceno (BaA), Criseno (CRI), Benzo[b]fluoranteno (BbF), Benzo[k]fluoranteno (BkF), Benzo[a]pireno (BaP), Indeno[1,2,3-cd]pireno (IND), Dibenz[a,h]antraceno (DBZ) e Benzo[ghi]perileno (BZP). Como padrão interno (PI) foi utilizado o p-terfenil (OEKANAL®, Sigma-Aldrich).

Os solventes n-hexano (grau Absolv), metanol (grau GC) e diclorometano (gau GC) foram adquiridos da Tedia® Brasil.

Os gases argônio e nitrogênio de alta pureza (99,999%) foram adquiridos da White Martins.

No teste de *clean up* foram utilizados: sílica gel e sulfato de sódio P. A. (Vetec).

Todas as vidrarias utilizadas foram lavadas, previamente, com água destilada (obtida por destilador Arium Mini da Sartorius) e solução de Extran® alcalino 3% (Merck), seguida de lavagem com água da torneira e água destilada e submetida a 100 °C em estufa de secagem e esterilização (Solab, SL-100, 110V).

3.2.3 Teste de solvente

Como visto na Tabela 23, não existe na literatura um solvente definido para extração de HPA. Diante desse fato, foi realizado um teste de recuperação em triplicata utilizando os três solventes mais citados: diclorometano (DCM), hexano (HEX) e metanol (MeOH). Os solventes utilizados nesse teste são todos de alta pureza (grau CG - Tedia).

Esse teste consistiu em contaminar $\frac{1}{4}$ do filtro de fibra de vidro (JCTM), de tamanho original 203 x 254mm, com 2,5 µg do padrão (EPA 525 HPA Mix A, Supleco) provenientes de 50 µL de uma solução padrão de concentração 50 mg L⁻¹. Após secagem do solvente, aproximadamente 5 minutos, o papel foi colocado em um béquer com 50 mL do solvente a ser testado e foi extraído em um disruptor de partículas (Eco-Sonics), mostrado na Figura 46, utilizando os parâmetros descritos na Tabela 25. A extração foi realizada em banho de gelo para evitar a evaporação do solvente durante a sonicação.

Figura 46. Desruptor de partículas utilizado para extração das amostras.



Tabela 25. Parâmetros utilizados no desruptor de partículas no teste de solvente.

Parâmetro	Configuração
Potência de extração	99 % (500 W)
Tempo de extração	5 min
Número de pulsos	1
Tipo de ponteira	<i>Microponteira</i>

Após extração, o sobrenadante foi concentrado em rota-evaporador e transferido quantitativamente para um vial. Em seguida, o solvente foi evaporado até securo com fluxo de gás inerte (Argônio 99,999 %, White Martins) e o material extraído foi ressuscendido em 250 μ L do respectivo solvente. Os extratos obtidos foram acondicionados em freezer até o momento da análise em CG-EM.

3.2.4 Planejamento Experimental

O planejamento experimental é uma forma de avaliar os efeitos gerados pelo controle ou manipulação de uma ou mais variáveis simultaneamente em um experimento (Hair, 2009). Para tanto, são conhecidos diversos tipos de planejamentos experimentais. Nesse trabalho, foi utilizado o planejamento fatorial, que permite a avaliação dos efeitos de diversos fatores simultaneamente em uma análise, através das combinações de valores para as variáveis que serão testadas.

Para determinar as melhores condições no processo de extração utilizando o disruptor de partículas (Eco-Sonics), foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 com repetição, levando em consideração as variáveis: Tempo (V1); Potência do equipamento (V2); Volume de solvente (V3). O n-hexano foi o solvente escolhido para utilização nestes testes por ter apresentado melhor recuperação no teste de solvente.

A Tabela 26 mostra os valores (níveis) atribuídos para máximos e mínimos de cada variável e condições definidas para cada ensaio do planejamento. Também foram realizados dois brancos para comparação. Após o processo de extração, as amostras passaram pelo procedimento anteriormente citado e foram analisadas por CG-EM.

Tabela 26. Matriz de planejamento fatorial 2³. Valores de máximos e mínimos das variáveis definidas para os testes do planejamento fatorial.

Fatores		(-)	(+)
1:	Tempo (min)	4	12
2:	Potência (%)	40	99
3:	Volume de solvente (mL)	30	70

Ensaio	V ₁	V ₂	V ₃
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

O tratamento dos dados foi realizado utilizando o *software* Microsoft Excel de acordo com o proposto por Neto (2010) e Filho (2015).

3.2.5 Teste de *clean up*

Os HPA podem ser encontrados na atmosfera tanto na fase gasosa, quanto adsorvidos em material particulado. A amostragem de HPA no material particulado pode levar a concentração de outros compostos. Para eliminar possíveis contaminantes e interferentes de amostras de material particulado, é necessária uma etapa de *clean-up* para a retirada dessas substâncias. Para determinar se o processo não reteria as substâncias de interesse foram realizados testes de recuperação, em que uma amostra certificada NIST 1648a de concentração conhecida passou pelo processo de extração e *clean up* e posteriormente foi analisada por CG-EM. Os resultados foram comparados com os de uma amostra certificada de mesma concentração que passou somente pelo processo de extração.

O processo de *clean-up* foi baseado no descrito em Xie, Ebinghaus (2008) e Xie e colaboradores (2007). Foi preparada uma coluna empacotada com sílica

gel e sulfato de sódio anidro. A sílica gel foi limpa com acetona, seca em estufa e calcinada em mufla (450°C por 12 horas), e o sulfato de sódio foi calcinado em mufla (400°C por 4 horas). Ambos permaneceram em dessecador para evitar o contato com umidade até o momento do procedimento. A coluna foi empacotada com 2,5 g de sílica gel desativada com 5% (m/m) de água na fase inferior e 2,0 g de Na₂SO₄ na fase superior. As amostras foram eluídas com 20 mL de n-hexano e concentradas em evaporador rotativo, seguindo o procedimento já estabelecido anteriormente.

3.2.6 Metodologia de amostragem, análise e quantificação de HPA

3.2.6.1 Amostragem

A amostragem do material particulado foi feita utilizando um amostrador de médio volume, *Med-Vol* (New Star Environment), com corpo dimensionado para amostragem de material particulado de tamanho 21,3 a 0,52 µm (Figura 45). Em cada amostragem foram obtidos 9 filtros contendo o material particulado amostrado. Isso porque, como pode ser observado na Figura 47, o *Med-Vol* utilizado apresenta 9 divisões com tamanhos de partícula específico em cada um. O filtro utilizado foi de fibra de vidro com 8 cm de diâmetro.

As amostragens foram feitas pelo período de 12 horas por dia, de 8 às 20 h, durante 5 dias (de segunda a sexta-feira) totalizando 60 horas de amostragem, tanto nas atmosferas internas quanto externas. O fluxo de ar foi de 2,1 m³ h⁻¹. Antes das amostragens, os filtros foram pré-tratados em forno mufla a 300 °C por 5 horas, para volatilização de contaminantes orgânicos (Jamhari et al., 2014).

Figura 47. Amostrador *Med-Vol* (New Star Environment).



3.2.6.2 *Extração e Análise*

As amostras de material particulado obtidas nos filtros de fibra de vidro foram extraídas utilizando o desruptor de partículas com os parâmetros para extração definidos através do planejamento experimental.

Após extração, os sobrenadantes foram concentrados em rota evaporador e transferidos quantitativamente para um vial. O solvente foi evaporado até *secura* em fluxo de nitrogênio (99,999 % pureza, White Martins) e ressuspensos em 200 μ L de solução do padrão interno p-Terfenil em hexano.

As amostras foram então analisadas em um cromatógrafo à gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM). Os parâmetros cromatográficos utilizados são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27. Parâmetros cromatográficos empregados nas análises.

Parâmetros	Valor ou especificação		
Temperatura do injetor	280 °C		
Temperatura da fonte de íons	200 °C		
Temperatura inicial do forno	100 °C		
Pressão constante	116,3 kPa		
Gás de arraste	Hélio		
Coluna	AGILENT, DB-5MS (30 m, I.D. 0,25 mm, 0,25 µm)		
Razão de <i>Split</i>	<i>Splitless</i>		
Volume de injeção	1 µL		
Tempo total da corrida	44,33 min		
Rampa de aquecimento	Razão	Temperatura	Tempo de espera
	-	100 °C	0
	10 °C min ⁻¹	190 °C	3 min
	6 °C min ⁻¹	248 °C	3 min
	6 °C min ⁻¹	260 °C	3 min
	6 °C min ⁻¹	285 °C	3 min
	6 °C min ⁻¹	300 °C	5 min

3.2.6.3 Quantificação

A quantificação dos compostos HPA provenientes do material particulado foi feita por meio de curvas analíticas, que foram construídas considerando os mesmos procedimentos descritos acima, pelo qual passou a amostra.

Para obtenção dos pontos da curva analítica, foram preparadas soluções com massas conhecidas de HPA a partir do padrão EPA 525 PAH Mix A (Supelco). Filtros de fibra de vidro foram contaminados com essas soluções e levados para extração em disruptor de partículas com os parâmetros definidos no planejamento fatorial. Os sobrenadantes foram concentrados em rota evaporador e transferidos quantitativamente para vials. Em seguida foram evaporados até *secura* com fluxo de nitrogênio e ressuspensos em 200 µL de

solução do padrão interno p-Terfenil em hexano. Esse procedimento foi realizado em triplicata. Os pontos da curva foram então analisados no método cromatográfico descrito no item 3.2.6.2.

O detector de espectrometria de massas foi configurado para analisar no modo *SIM* e os íons de quantificação e de confirmação, assim como os tempos de retenção para os HPA avaliados, são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28. Íons (fragmentos) selecionados para análise no método SIM com a substância correspondente e o respectivo tempo de retenção (t_r).

Compostos	t_r (min)	Íon de quantificação	Íons de Confirmação
Acenaftileno	12,037	152	76, 151
Fluoreno	13,977	166	164, 165
Fenantreno	18,180	178	179, 176
Antraceno	18,439	178	179, 176
Pireno	25,521	202	201, 200
Benz[a]antraceno	31,748	228	114, 226
Criseno	31,917	228	114, 226
Benzo[b]fluoranteno	36,761	252	126, 250
Benzo[k]fluoranteno	36,880	252	126, 250
Benzo[a]pireno	38,093	252	126, 250
Indeno[1,2,3-cd]pireno	42,427	276	227, 138
Dibenz[a,h]antraceno	42,569	278	279, 139
Benzo[g,h,i]pirileno	43,450	276	227, 138
p-Terfenil	26,872	230	115

3.2.7 Validação da metodologia

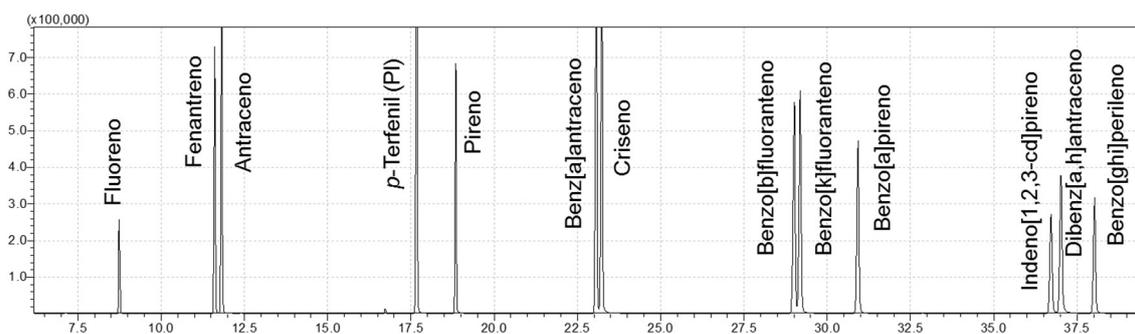
Os parâmetros avaliados para a validação da metodologia de análise dos HPA foram os mesmos descritos na validação da metodologia de análise dos COV e do formaldeído, exceto a exatidão, que só foi possível de ser avaliada para esse método. Portanto, para os demais parâmetros, serão apresentados apenas os resultados obtidos para esses parâmetros.

3.2.7.1 Seletividade

A seletividade para a metodologia de análise para os HPA foi obtida utilizando o modo de aquisição de dados *SIM*, como feito para os COV. Os íons escolhidos para cada composto analisado são apresentados na Tabela 28.

A Figura 48 apresenta o cromatograma para a solução padrão dos HPA analisados nesse trabalho. É possível verificar que não houve co-eluição dos compostos, e portanto, cada composto apresenta um pico no cromatograma.

Figura 48. Cromatograma referente ao padrão de HPA.



A identificação de cada pico foi feita por comparação dos espectros de massas obtidos para cada um com a biblioteca NIST. A existência de um pico para cada composto indica a seletividade do método.

3.2.7.2 Exatidão e precisão

Apenas para os HPA foi possível determinar a exatidão do método. A exatidão é o parâmetro que relaciona o resultado encontrado em um ensaio com um valor de referência aceito como verdadeiro (Ribani, 2004).

Para determinar esse parâmetro foram feitos ensaios de recuperação em triplicata. Para esses ensaios, foi preparada a partir de padrão analítico uma solução contendo 10 ng/ μ L. Dessa solução, 1,0 μ L foi injetado e analisado por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (CG-EM). Os resultados obtidos nessa análise foram considerados como sendo 100 % da recuperação e comparados com os resultados obtidos nas análises dos extratos obtidos após extração em disruptor de partículas dos filtros contendo a mesma massa de cada analito para cada nível da curva analítica. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

Como a exatidão está sempre associada a valores de precisão, esse parâmetro foi expresso através dos intervalos de confiança da taxa de recuperação com 95% de probabilidade. Os valores dos intervalos de confiança foram calculados a partir da Equação 5.

Equação 5. Intervalo de confiança da média (IC).

$$IC = \bar{x} \pm t_{n-1} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Onde:

\bar{x} = média da porcentagem de recuperação;

s = estimativa do desvio padrão das porcentagens de recuperação obtidas a partir de três extrações;

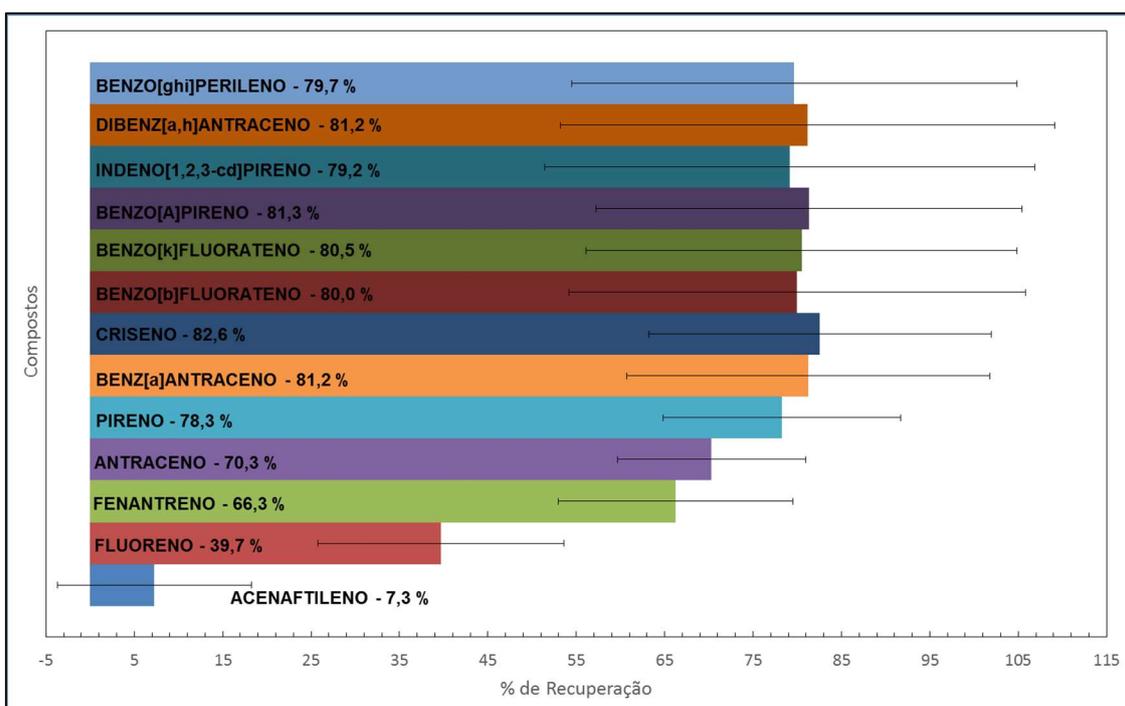
n: número de repetições, no caso 3;

t_{n-1} : valor crítico da distribuição de Student com n-1 graus de liberdade, no caso 2.

A Figura 49 apresenta taxa de recuperação para os HPA analisados, ou seja, a porcentagem dessas substâncias que foi extraída ao passar pelos

procedimentos propostos na metodologia em validação. Também é apresentado nessa mesma figura, o limite de confiança (representado pelas barras de erro), com 95% de probabilidade, dessa taxa de recuperação.

Figura 49. Resultados da % de recuperação dos HPA utilizando o desruptor de partículas. As barras de erro representam o limite de confiança com 95 % de probabilidade.



Uma boa recuperação não é garantia de exatidão, porém um resultado baixo de recuperação é certamente um indício da falta do mesmo (IUPAC, 1999). Quanto aos níveis de recuperação aceitáveis, para análise de resíduos, o GARP (Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas 1999 apud Ribani, 2004) considera que os níveis de recuperação podem ir de 70% a 120%, com precisão de $\pm 20\%$, e ainda dependendo da complexidade da matriz ou da análise, se aceitam recuperação de 50 a 120 % com precisão de $\pm 15\%$.

Na Figura 49 verificamos que para os compostos acenaftileno e fluoreno a % de recuperação não atingiu o mínimo aceitável e que os compostos benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenz[a,h]antraceno e benzo[ghi]perileno a precisão foi maior que $\pm 20\%$.

É importante ressaltar que conseguir boas taxa de recuperação e precisão quando se trabalha com muitos compostos em uma mesma amostra não é fácil, visto a variabilidade de características como volatilização entre os compostos.

3.2.7.3 *Linearidade*

A linearidade foi verificada para o método de extração e análise dos HPA através da equação da reta e do coeficiente de correlação referentes às curvas analíticas para cada composto obtidas pelo método de padronização interna, utilizando o composto *p*-terfenil como padrão interno (PI). As curvas analíticas contêm 7 ou 8 pontos analisados em triplicata, dependendo do composto, que variam entre 0,1 e 11 ng.

As curvas analíticas foram obtidas pelo mesmo procedimento de extração pelo qual as amostras foram submetidas, descrito no item 3.2.6.2. Os dados das curvas analíticas são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29. Dados referentes às equações da reta para os HPA analisados por esse método.

Compostos	Equação da reta	Coefficiente de correlação (r)
Acenaftileno	$4,69253 \times 10^{-4}x - 2,70124 \times 10^{-4}$	0,98689
Fluoreno	$0,01475x - 3,78487 \times 10^{-4}$	0,93833
Fenantreno	$0,10784x - 0,00502$	0,99806
Antraceno	$0,16379x - 0,01209$	0,98575
Pireno	$0,20592x - 0,00884$	0,99967
Benz[a]antraceno	$0,16952x - 0,01496$	0,99975
Criseno	$0,16869x - 0,01178$	0,99984
Benzo[b]fluoranteno	$0,10399x - 0,00539$	0,99780
Benzo[k]fluoranteno	$0,10772x - 0,00606$	0,99787
Benzo[a]pireno	$0,07895x - 0,00465$	0,99690
Indeno[1,2,3-cd]pireno	$0,05035x - 0,00306$	0,99672
Dibenz[a,h]antraceno	$0,04987x - 0,00314$	0,99541
Benzo[g,h,i]pirileno	$0,05448x - 0,00311$	0,99718

Os compostos mais voláteis não apresentaram coeficiente de correlação acima do valor mínimo recomendado pela ANVISA (2003), porém apresentaram valores acima de 0,90, que é o valor recomendado pelo INMETRO (2011).

3.2.7.4 Limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) da metodologia

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram determinados pelo método baseado em parâmetros da curva analítica, como os métodos anteriores. Portanto, as Equações 3 e 4 foram também utilizadas na determinação desses parâmetros de validação. Para tanto, foram utilizados coeficientes linear e angular das equações da reta apresentadas para cada

composto na Tabela 29. A Tabela 30 traz os valores calculados de LD e LQ para cada HPA analisado por esse método.

Tabela 30. Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para cada HPA analisado.

Compostos	LD (ng)	LQ (ng)
Acenaftileno	1,90	5,76
Fluoreno	0,08	0,26
Fenantreno	0,15	0,47
Antraceno	0,24	0,74
Pireno	0,19	0,59
Benz[a]antraceno	0,29	0,88
Criseno	0,23	0,70
Benzo[b]fluoranteno	0,17	0,52
Benzo[k]fluoranteno	0,19	0,56
Benzo[a]pireno	0,19	0,59
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,20	0,61
Dibenz[a,h]antraceno	0,21	0,63
Benzo[g,h,i]pirileno	0,19	0,57

As massas dos HPA avaliados encontradas nas amostras foram muito pequenas, mesmo fazendo coletas cumulativas com total de 60 horas. Portanto, para os HPA o limite de quantificação adotado foi o menor ponto da curva, assim como feito para os COV. Dessa forma, o LQ para os HPA avaliados nesse trabalho é de 0,1 ng, uma vez que a concentração para todos os compostos é igual a esse valor.

O LQ em concentração para os HPA totais considerando o volume médio amostrado de 126 m³, tem o valor de 0,01 ng m⁻³ considerando o total de HPA, o que muito abaixo do valor estipulado pela OSHA de 0,2 mg m⁻³. Em relação ao

Benzo[a]Pireno (BaP), esse valor é ainda menor, $7,94 \times 10^{-4} \text{ ng m}^{-3}$, também estando abaixo das concentrações máximas estabelecidas por alguns países.

3.2.8 Amostragem de HPA nas salas de mecanografia

Para a avaliação da concentração de HPA na atmosfera interna das mecanografias foram realizadas 4 campanhas de coletas de amostras em cada mecanografia. Nos dois locais de coleta, as campanhas 1 e 2 contaram apenas com amostragens internas, enquanto que nas campanhas 3 e 4 foram feitas também amostragens da atmosfera externa às mecanografias. Como só havia um amostrador *med-vol*, as amostragens não podiam ser feitas de forma simultânea. Em uma semana era realizada a amostragem interna e na outra era realizada a amostragem externa.

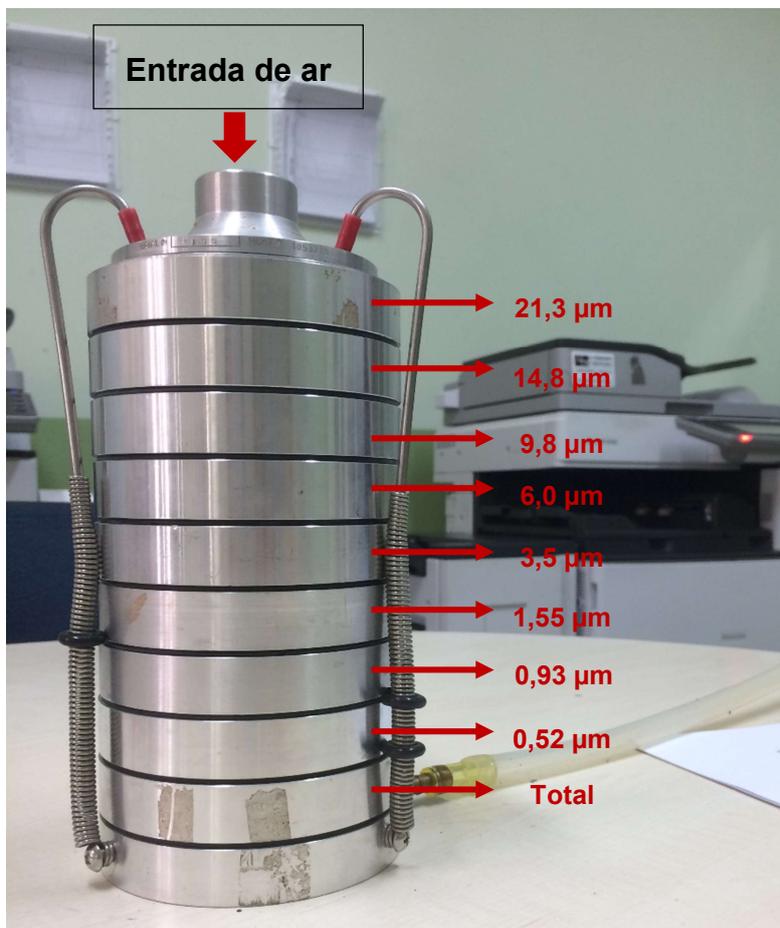
As campanhas de coleta de HPA tiveram início em outubro de 2017 e terminaram em março de 2018 (Tabela 31). Cada campanha de coleta (identificadas como C1, C2, C3 e C4) gerou 1 amostra cumulativa de 60 horas de amostragem (12 horas por dia, durante 5 dias). Considerando o fluxo da bomba de vácuo de $2,1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e o tempo total de amostragem de aproximadamente 60 horas (a menor amostragem teve duração de 59,1 horas), o volume de ar amostrado foi de cerca de 126 m^3 . Os valores de ar amostrados em cada coleta foram posteriormente utilizados nos cálculos de concentração dos compostos.

Tabela 31. Datas das campanhas de coletas internas (IN) e externas (OUT) realizadas no IFF *campus* Itaperuna e no IFF *campus* Campos Guarus.

Campanha de Coleta		Data das campanhas de coleta
IFF <i>campus</i> Itaperuna	C1 – IN	16/10/2017 a 20/10/2017
	C2 – IN	27/11/2017 a 01/12/2017
	C3 – IN	18/12/2017 a 22/12/2017
	C3 – OUT	11/12/2017 a 16/12/2017
	C4 – IN	26/02/2018 a 02/03/2018
	C4 – OUT	19/02/2018 a 23/02/2018
IFF <i>campus</i> Campos Guarus	C1 – IN	23/10/2017 a 27/10/2017
	C2 – IN	06/11/2017 a 10/11/2017
	C3 – IN	29/01/2018 a 02/02/2018
	C3 – OUT	05/02/2018 a 09/02/2018
	C4 – IN	12/03/2018 a 16/03/2018
	C4 – OUT	05/03/2018 a 09/03/2018

As amostragens de HPA nas mecanografias foram realizadas utilizando um *med-vol* (*New Star Environment*) para coleta do material particulado. Esse amostrador (Figura 50) é constituído por 9 seções que são específicas para cada tamanho de partícula, o que permite a avaliação da quantidade de partículas que podem chegar aos pulmões, uma vez que ele simula o trato respiratório.

Figura 50. Amostrador *med-vol* utilizado para as coletas de material particulado nas mecanografias. Indicação do tamanho de partículas amostrado em cada segmento do amostrador.



Os filtros utilizados nas coletas eram previamente calcinado em forno mufla a 300°C por 5 horas. Após esse pré-tratamento os filtros eram mantidos em dessecador para atingirem a temperatura ambiente e, então, eram pesados individualmente em balança analítica com precisão de 0,0001 g e embalados em folha de papel alumínio, armazenados em sacos do tipo *ziploc* e mantidos em dessecador até o momento das coletas.

Ao final de cada coleta, eram recolhidos os 9 filtros contendo o material particulado. Eles foram dobrados para que não houvesse perda de amostra e novamente embalados em papel alumínio, guardados em sacos *ziploc* e levados para o laboratório onde eram novamente pesados. Após pesagem, foram mantidos em freezer até o momento da extração (Jamhari et al.2014).

3.3 Resultados de HPA e discussão

3.3.1 Dados gerais nos locais de amostragem

Os dados meteorológicos de umidade relativa (%), temperatura (°C) e pressão relativa (mmHg) e o número de cópias também foram registrados para cada amostragem de HPA. Para esses compostos, porém, as coletas foram realizadas de forma cumulativa, pelo período de 5 dias. Sendo assim, os dados serão apresentados como o total de cópias durante a semana e os valores médios semanais para umidade, temperatura e pressão relativa.

A Tabela 32 apresenta esses valores para as coletas realizadas no IFF *campus* Itaperuna e a Tabela 33, os dados para as coletas no IFF *campus* Campos Guarus.

Tabela 32. Dados meteorológicos (umidade relativa (%), temperatura (°C) e pressão relativa (mmHg)) e número de cópias feitas durante cada dia de amostragem no IFF *campus* Itaperuna.

Campanha de Coleta	Número de cópias	Umidade Relativa (%)	Temperatura (°C)	Pressão Relativa (mmHg)
C1 – IN	6053	54,1	22,7	758,3
C2 – IN	10742	62,6	23,2	759,3
C3 – IN	3248	58,8	24,0	766,5
C4 – IN	12955	64,2	25,2	757,1

Tabela 33. Dados meteorológicos (umidade relativa (%), temperatura (°C) e pressão relativa (mmHg)) e número de cópias feitas durante cada dia de amostragem no IFF *campus* Campos Guarus.

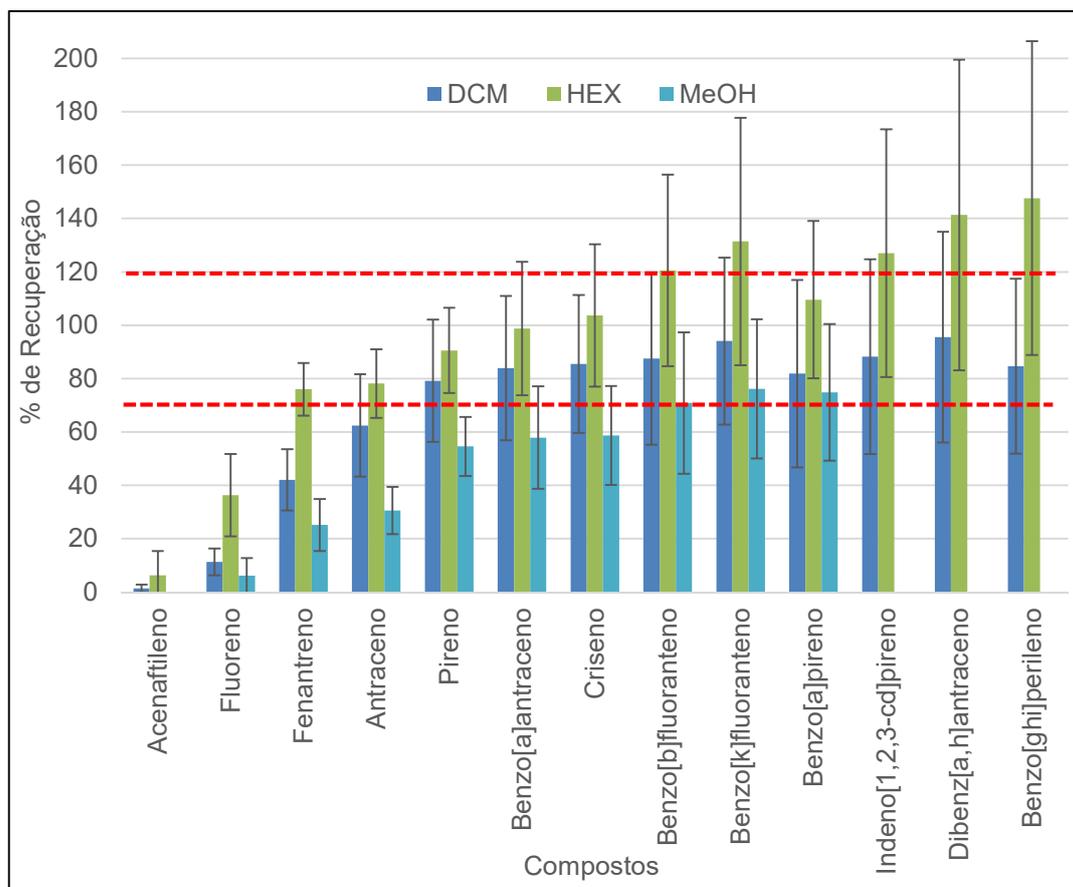
Campanha de Coleta	Número de cópias	Umidade Relativa (%)	Temperatura (°C)	Pressão Relativa (mmHg)
C1 – IN	8796	53,8	24,6	758,4
C2 – IN	16212	52,3	24,1	759,5
C3 – IN	10919	56,0	25,7	759,6
C4 – IN	11337	54,0	24,5	762,2

3.3.2 Teste de Solvente

O teste de solvente foi realizado para definir qual solvente seria utilizado como extrator dos HPA no material particulado. Para a realização desse teste, $\frac{1}{4}$ do filtro de fibra de vidro (JCTM), de tamanho original 203 x 254mm, foram contaminados com 50 μ L de uma solução preparada a partir do padrão de HPA (EPA 525 HPA Mix A, Supleco), correspondendo a uma massa de 2,5 μ g de cada composto.

Utilizando a metodologia para extração desses filtros descrita no item 3.2.3 foram obtidos os extratos, em triplicata, para cada um dos solventes testados (DCM, MeOH e Hex). Os extratos foram então analisados por CG-EM, como descrito no item 3.2.6.2, e as áreas obtidas para os compostos foram comparadas com as áreas obtidas pela injeção direta (sem passar pelo processo de extração) de uma solução padrão de mesma concentração. Dessa forma, considerando que a injeção direta é o 100 % dos compostos, foi possível calcular a porcentagem de recuperação de cada composto no respectivo solvente, como mostrado na Figura 51.

Figura 51. Resultado em % para a recuperação de cada HPA pelos solventes testados. Onde: DCM = diclorometano; HEX = hexano; MeOH = metanol.



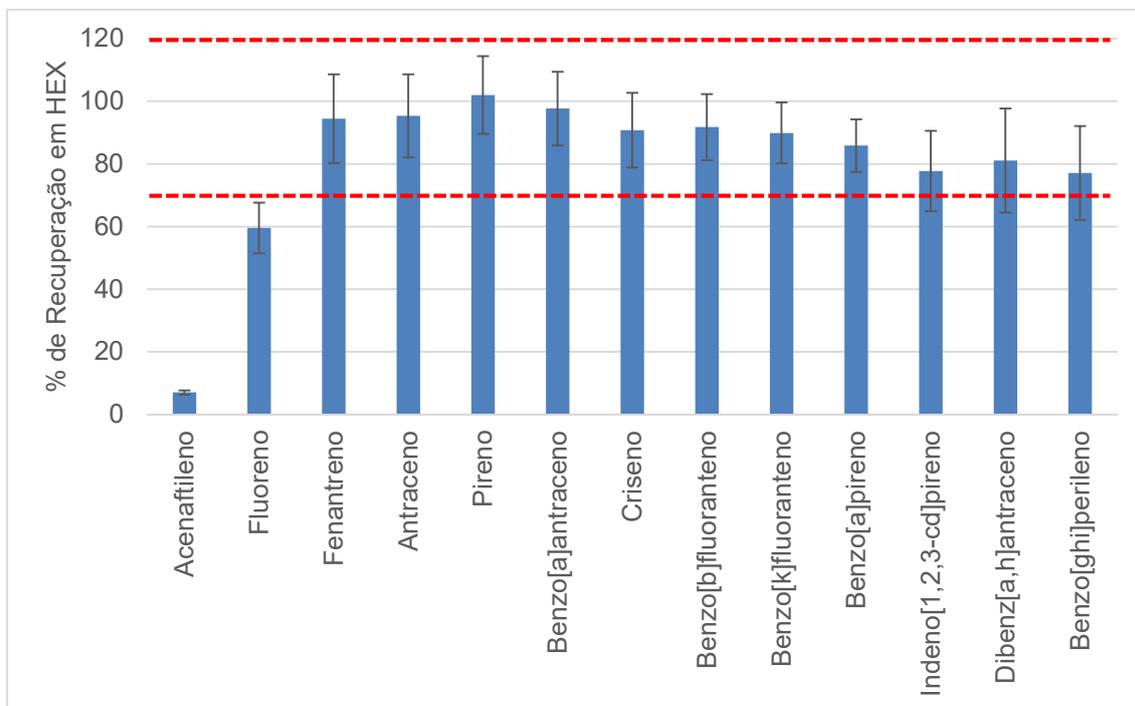
A faixa aceitável de recuperação para análise de resíduo é de 70 a 120 %, podendo ser de 50 a 150 % em caso de alta complexidade analítica e da amostra, segundo Ribani e colaboradores (2004). Verificou-se que nenhum dos solventes foi eficaz na recuperação dos compostos acenafileno e fluoreno. Isso pode ser explicado pelo fato de que esses são compostos que apresentam apenas dois anéis aromáticos, sendo assim mais voláteis e mais passíveis de perda durante o procedimento analítico (Cotta; Rezende; Landgraf, 2009).

O acenafileno e o fluoreno podem ser encontrados na atmosfera de ambientes internos e externos na fase gasosa, porém este teste foi realizado com o papel de filtro, que não é um adsorvente e sim um sistema de separação do material particulado.

Apesar de ter apresentado um desvio padrão elevado, o n-hexano foi o solvente que apresentou melhor recuperação dos compostos estudados. A nível de confirmação, foi feito um novo teste de recuperação utilizando esse solvente.

A Figura 52 ilustra esse segundo teste com o *n*-hexano, confirmando a escolha desse solvente como solvente extrator para HPAs.

Figura 52. Confirmação do teste de recuperação de HPAs utilizando *n*-hexano como solvente extrator.



3.3.3 Planejamento Experimental para determinação dos parâmetros de extração

O planejamento experimental realizado nesse trabalho foi o planejamento fatorial 2^3 com repetição, onde o “2” significa o número de níveis avaliados e o “3” é o número de fatores (variáveis). O objetivo desse planejamento foi determinar os melhores parâmetros a serem utilizados na extração dos 13 HPA, simultaneamente, utilizando o disruptor de partículas. A escolha dessa metodologia se deu por essa possibilitar a avaliação dos efeitos de todas as possíveis combinações dos níveis (valores) das variáveis avaliadas.

As variáveis avaliadas no planejamento foram: Tempo (V1); Potência do equipamento (V2); Volume de solvente (V3). Como o *n*-hexano foi o solvente que apresentou a melhor recuperação considerando todos os HPA em questão, esse foi escolhido como solvente extrator.

Para a avaliação desses fatores $\frac{1}{4}$ do filtro de fibra de vidro (JCTM) de tamanho original 203 x 254 mm foi utilizado em cada ensaio, os quais foram contaminados com 50 μ L de uma solução preparada a partir do padrão de HPA (EPA 525 HPA Mix A, Supleco), correspondendo a uma massa de 2,5 μ g de cada composto. Após extração nas condições previstas para cada ensaio, os extratos foram concentrados em rota evaporador, transferidos quantitativamente para os respectivos *vials* e evaporados até *secura* em fluxo de nitrogênio (White Martins). Em seguida, foram ressuspensos em 250 μ L de n-hexano contendo padrão interno. As amostras foram então analisadas no CG-EM no método definido.

Os ensaios apresentados na Tabela 25 foram realizados em duplicata e de modo aleatório. A resposta utilizada no planejamento foi a soma das razões entre a área do pico do analito e a área do pico do padrão interno (A/PI) após serem normalizadas. Esse é o método denominado método das respostas múltiplas, que é utilizado quando se tem mais de uma resposta a ser avaliada em cada ensaio (Ferreira, 2015). A Tabela 34 traz os resultados obtidos em cada ensaio proposto.

Tabela 34. Resultados da matriz de planejamento fatorial 2^3 .

Fatores		(-)	(+)
1:	Tempo (min)	3	9
2:	Potência (%)	30	70
3:	Volume de solvente (mL)	50	90

Ensaio	V₁	V₂	V₃	Razão (A/PI)		Média
1	-	-	-	9,6810	10,9089	10,2950
2	+	-	-	11,2425	11,0284	11,1355
3	-	+	-	11,2325	11,1558	11,1942
4	+	+	-	11,8178	11,2080	11,5129
5	-	-	+	10,6514	11,7745	11,2129
6	+	-	+	11,1693	11,7442	11,4568
7	-	+	+	7,2307	12,4000	9,8153
8	+	+	+	9,7229	12,9103	11,3166

No planejamento fatorial 2^3 , os efeitos a serem observados são: os três efeitos principais, 1 (tempo), 2 (potência) e 3 (volume de solvente); três efeitos de interação entre dois fatores, 1x2 (tempo x potência), 1x3 (tempo x volume de solvente) e 2x3 (potência x volume de solvente); e a interação entre os três fatores, 1x2x3 (tempo x potência x volume de solvente) (Neto et al. 2010).

A Tabela 35 apresenta os coeficientes de contraste para esse planejamento. A primeira coluna é referente ao sinal da média dos resultados (+) e na última estão os resultados médios das razões A/PI para cada ensaio (\bar{y}), obtidos pelo cálculo da resposta múltipla. Os sinais para calcular os efeitos das interações são obtidos pela multiplicação dos sinais de cada coluna dos efeitos principais. Nessa tabela estão todos os sinais necessário para o cálculo dos efeitos. O divisor será 8 (2^k) para a média e 4 (2^{k-1}) para cada um dos efeitos, onde k é o número de variáveis.

Tabela 35. Coeficientes de contraste para o planejamento fatorial 2^3 . A última coluna contém as respostas obtidas nos ensaios.

Média	1	2	3	1x2	1x3	2x3	1x2x3	\bar{y}
+	-	-	-	+	+	+	-	10,2950
+	+	-	-	-	-	+	+	11,1355
+	-	+	-	-	+	-	+	11,1942
+	+	+	-	+	-	-	-	11,5129
+	-	-	+	+	-	-	+	11,2129
+	+	-	+	-	+	-	-	11,4568
+	-	+	+	-	-	+	-	9,8153
+	+	+	+	+	+	+	+	11,3166

O cálculo dos efeitos é feito transformando a tabela de coeficientes de contraste em uma matriz X com elementos + 1 e - 1. Pelo produto $X^t y$, onde X^t é a matriz transposta de X e y é o vetor coluna de resultados, temos:

$$X^t y = \begin{bmatrix} 87,94 \\ 2,90 \\ -0,26 \\ -0,34 \\ 0,74 \\ 0,59 \\ -2,81 \\ 1,78 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{y} \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 1x2 \\ 1x3 \\ 2x3 \\ 123 \end{bmatrix}$$

Dividindo cada valor por seu devido divisor, temos os efeitos:

$$\begin{bmatrix} \bar{y} \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 1x2 \\ 1x3 \\ 2x3 \\ 123 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 10,99 \\ 0,73 \\ -0,07 \\ -0,08 \\ 0,18 \\ 0,15 \\ -0,70 \\ 0,44 \end{bmatrix}$$

O próximo passo é calcular a estimativa do erro experimental. Para tal, são calculadas as variâncias dos resultados. A média aritmética das variâncias individuais nos dá o valor da variância conjunta. Como os ensaios foram realizados em duplicata, o valor da variância conjunta dividido por 2 fornece o valor da variância da média. A variância média dividida pelo número total de experimentos (16) e multiplicada pelo número de ensaios (8) nos dá o valor da estimativa do erro. O erro padrão de um efeito será o resultado da raiz quadrada da estimativa do erro. A Tabela 36 resume os valores encontrados.

Tabela 36. Cálculo do erro padrão de um efeito.

Variância Conjunta	2,53
Variância da Média	1,26
Estimativa do Erro do Efeito	0,63
Erro Padrão de um Efeito	0,79

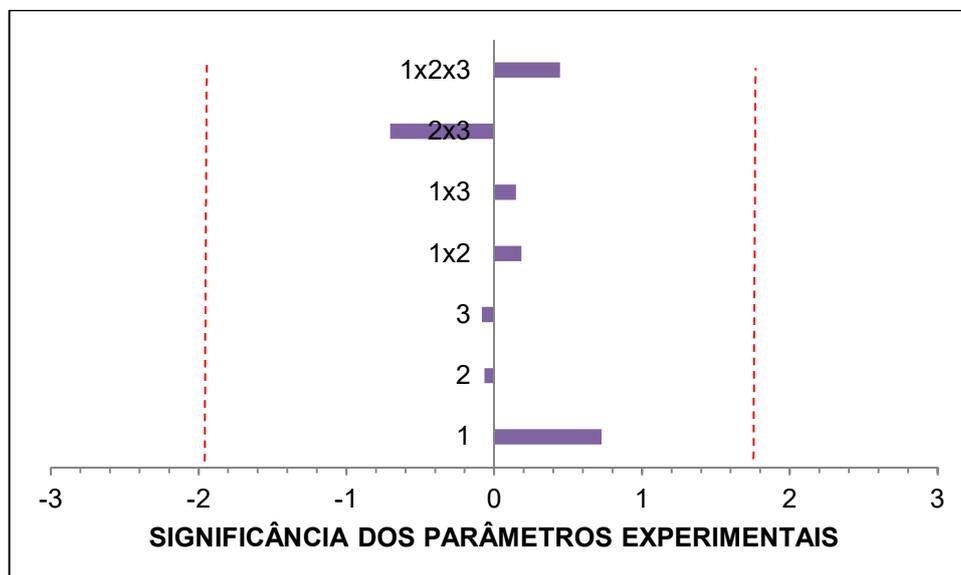
O último passo é para verificar a significância de cada efeito no experimento. Para isso, é necessário calcular o intervalo de cada efeito

considerando 95 % de probabilidade. O intervalo de confiança é calculado multiplicando o valor do erro padrão do efeito pelo valor tabelado de t de Student ($E_{\text{efeito}} \times t_{\text{tab}}(2,306) = 1,83$). Uma variável é considerada significativa quando seu intervalo de confiança não incluir o zero. A Tabela 37 e a Figura 53 ilustram os resultados calculados.

Tabela 37. Limites de confiança calculados para cada efeito.

1	$0,73 \pm 1,83$
2	$-0,07 \pm 1,83$
3	$-0,08 \pm 1,83$
1x2	$0,18 \pm 1,83$
1x3	$0,15 \pm 1,83$
2x3	$-0,70 \pm 1,83$
1x2x3	$0,44 \pm 1,83$

Figura 53. Representação gráfica da significância das variáveis e suas interações em planejamento experimental 2^3 com repetição.



Como observado, nenhuma das variáveis ou suas interações foram significativas, mostrando que o procedimento de extração dos HPA do filtro de fibra de vidro utilizando o disruptor de partículas é robusto, não sofrendo variações independente dos valores adotados para as variáveis avaliadas.

Dessa forma, os parâmetros definidos para extração das amostras coletadas foram:

- 3 minutos de sonicação (economia de tempo durante o preparo das amostras);
- 30% de potência (ou seja, 150 W, para evitar a perda dos compostos mais voláteis);
- 50 mL de solvente (volume suficiente para que o filtro fique totalmente submerso no solvente).

3.3.4 Teste de *clean up*

O procedimento de *clean up* como pré-tratamento de uma amostra é indicado para a remoção de interferentes que podem ser amostrados junto com o analito de interesse (Chen et al. 2017).

Para verificar o efeito do procedimento de *clean up*, um ensaio foi realizado com amostra material particulado urbano NIST – SRM – 1648a. O procedimento de *clean up* realizado consistiu em utilizar colunas de vidro (12 cm x 1,2 cm d.i.) com 2,5 g de sílica gel desativada com 5% (m/m) de água na fase inferior e 2,0 g de Na₂SO₄ na fase superior. As amostras de poeira urbana certificada foram pesadas em balança micro analítica e transferidas para filtros de fibra de vidro previamente calcinados em forno mufla. Foram realizados dois ensaios em duplicata: com e sem o procedimento de *clean up*. A massa de cada amostra está apresentada na Tabela 38.

Tabela 38. Dados do material particulado urbano NIST – SRM – 1648^a quanto a composição e massa da amostra pesada para cada ensaio.

Compostos presentes no MP NIST – SRM - 1648a	Concentração (mg kg⁻¹)	Massa da amostra (mg)
Fenantreno	4,86 ± 0,17	Ensaio sem <i>clean up</i>
Pireno	5,88 ± 0,07	
Benzo[a]antraceno	2,71 ± 0,15	A01 – 7,817
Criseno	6,12 ± 0,06	A02 – 7,932
Benzo[k]fluoranteno	3,03 ± 0,24	Ensaio com <i>clean up</i>
Benzo[a]pireno	2,57 ± 0,10	
Benzo[ghi]perileno	5,00 ± 0,18	AC01 – 7,884
Indeno[1,2,3-cd]pireno	4,17 ± 0,17	AC02 – 7,864

Os filtros foram extraídos em desruptor de partículas nas condições estabelecidas pelo planejamento fatorial, concentrados em rota evaporador. Duas dessas amostras passaram pelo processo de *clean up* e depois foram novamente concentradas em rota evaporador. Todas as 4 amostras foram evaporadas em fluxo de nitrogênio e ressuspensas em 200 µL de n-hexano contendo padrão interno. Os extratos foram, por fim, analisados por CG-EM e os resultados de % de recuperação dos HPA são apresentados na Tabela 39.

Tabela 39. Resultados para a recuperação dos HPA presentes na amostra de material particulado urbano NIST – SRM – 1648a.

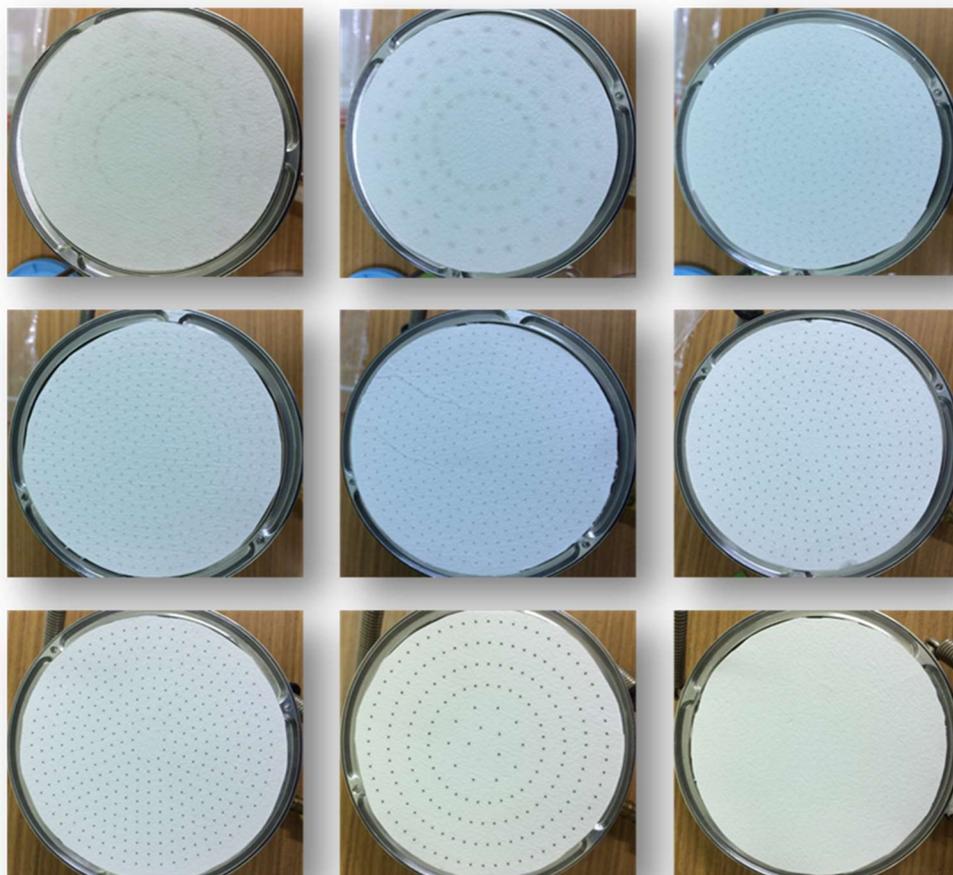
Compostos presentes no MP NIST – SRM - 1648a	% Recuperação média Ensaio sem clean up	% Recuperação média Ensaio com clean up
Fenantreno	27,9	23,2
Pireno	31,7	22,9
Benzo[a]antraceno	62,4	50,3
Criseno	37,5	23,6
Benzo[k]fluoranteno	51,1	32,4
Benzo[a]pireno	59,8	39,3
Benzo[ghi]perileno	53,3	27,9
Indeno[1,2,3-cd]pireno	44,0	24,3

Foi possível verificar que o procedimento de *clean up* reteve uma parcela dos analitos. Como o método de análise utiliza o *SIM*, o que faz com que muitos dos interferentes sejam eliminados do cromatograma, optou-se por não realizar esse procedimento nas amostras para evitar perdas de analito.

3.3.5 Aspectos gerais sobre a análise

A Figura 54 mostra os 9 filtros obtidos ao final da campanha de coleta 1 do IFF *campus* Guarus. Como pode ser observado, a quantidade de material particulado amostrado foi muito baixa, não sendo suficiente para distinguir da massa inicial do filtro.

Figura 54. Fotografia dos 9 filtros obtidos na campanha de coleta 1 no interior da mecanografia do IFF *campus* Campos Guarus.



A metodologia de extração de HPA utilizando desruptor de partículas e de análise por cromatografia gasosa teve sua eficiência verificada pela avaliação dos parâmetros seletividade, precisão e exatidão, linearidade e os limites de detecção e quantificação. Os parâmetros precisão e exatidão não apresentaram valores aceitáveis para todos os compostos. É importante ressaltar que a metodologia de extração utilizada teve seus parâmetros otimizados a fim de obter as melhores taxas de recuperação considerando os 13 compostos.

Após as amostragens, os filtros foram acondicionados em freezer até o momento da extração (Agudelo-Castañeda; Teixeira, 2014; Hanedar et al. 2011). As extrações dos filtros de fibra de vidro foram feitas em um desruptor de partículas (Eco-Sonic) com parâmetros de trabalho determinados por planejamento fatorial 2^3 com repetição: tempo de extração em 3 minutos, potência de 30 % (150 W) e 50 mL de *n*-hexano.

A análise dos extratos foi feita em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM) utilizando o modo de aquisição *SIM*. Os íons monitorados para quantificação e confirmação foram apresentados na tabela 27.

Os filtros provenientes das amostragens (9 filtros no total) foram extraídos separadamente. Com a intenção de saber quais os HPA estavam associados a que tamanho de partícula, os extratos das campanhas de coleta interna 1 e 2 do IFF *campus* Itaperuna e do IFF *campus* Campos Guarus e a campanha de coleta externa 3 do IFF *campus* Itaperuna, tiveram os extratos correspondentes aos 9 filtros analisados individualmente por CG-EM. Porém, as massas dos HPA presentes nessas frações da amostra eram muito baixas impossibilitando a quantificação das mesmas. Para que a quantificação das amostras fosse possível, as nove frações foram quantitativamente reunidas para serem novamente analisadas. A Figura 55 apresenta os cromatogramas das amostras internas da campanha de coleta 2 para os dois locais.

As campanhas de coleta interna 3 e 4 do IFF *campus* Itaperuna e do IFF *campus* Campos Guarus e as campanhas de coleta externa 4 do IFF *campus* Itaperuna e 3 e 4 do IFF *campus* Campos Guarus foram reunidas assim que foram extraídas.

A Figura 56 apresenta os cromatogramas para a campanha de coleta 4 para as amostras internas e externas do IFF *campus* Campos Guarus. Pode se

observar que o cromatograma referente à amostra externa (em preto) apresenta áreas maiores que para a amostra interna (em rosa), mostrando que a concentração externa é maior que a interna.

Para obtenção do branco, um filtro de fibra de vidro era levado até o local de amostragem, porém não era utilizado. Esse filtro era acondicionado juntamente com os demais e extraído e analisado com a mesma metodologia adotada para as amostras.

Figura 55. Ampliação dos cromatogramas referentes às amostras internas do IFF *campus* Campos Guarus (em rosa) e do IFF *campus* Itaperuna (em preto) da companhia de coleta 2.

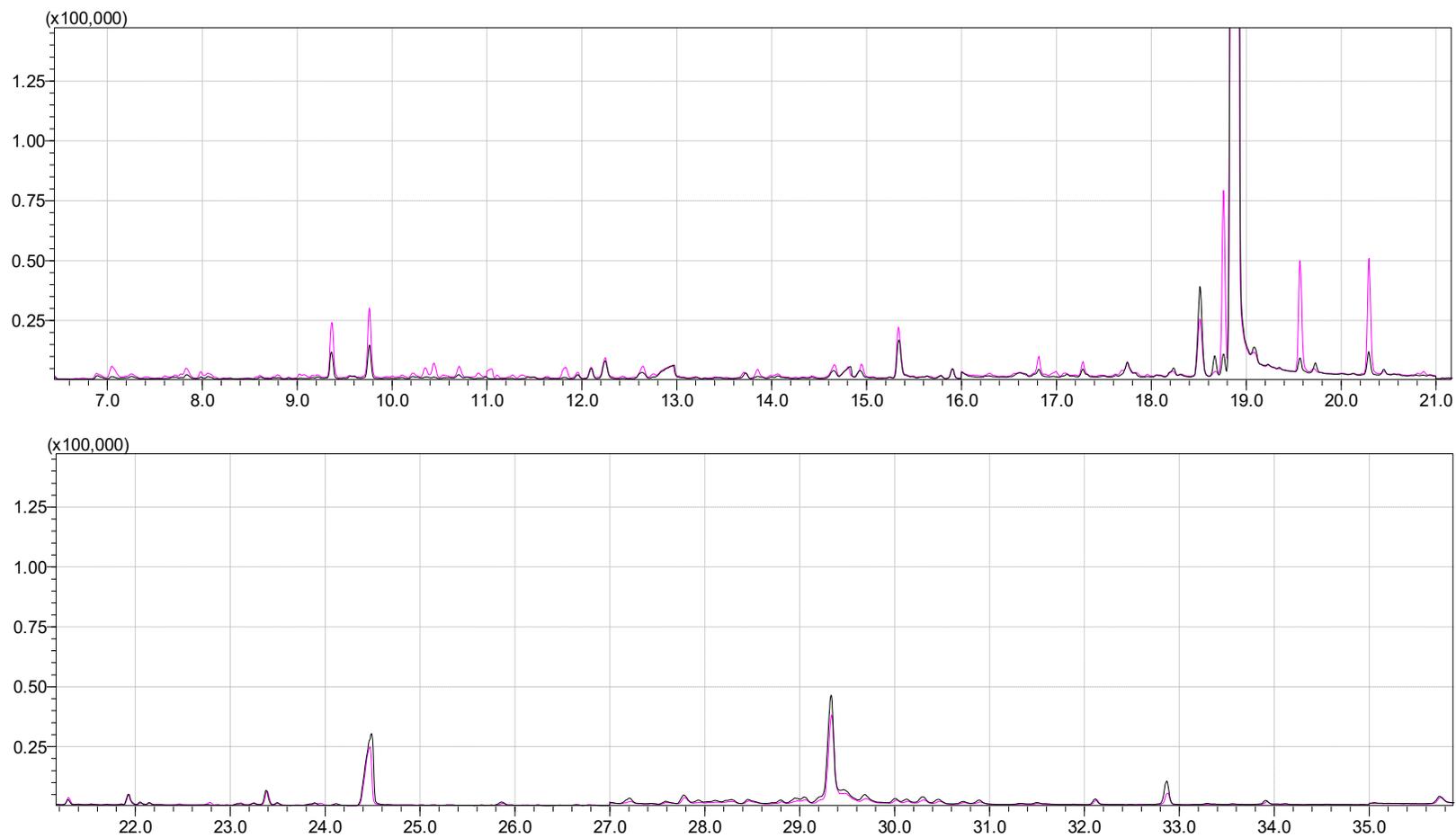
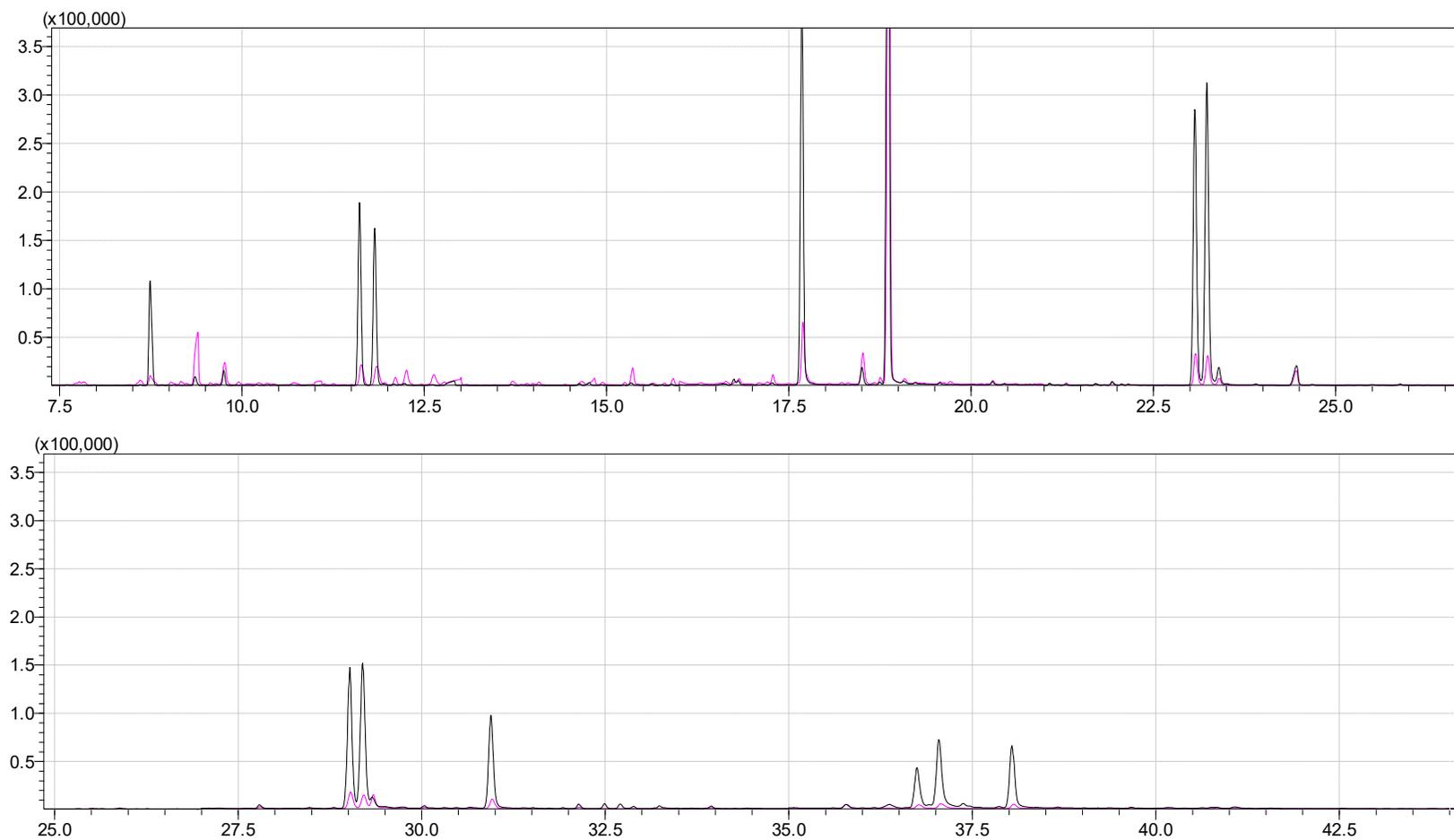


Figura 56. Ampliação dos cromatogramas referentes às amostras interna (em rosa) e externa (em preto) da campanha de coleta 4 do IFF *campus* Campos Guarus.



3.3.6 Quantificação

A quantificação dos HPA presente nas amostras foi feita com o auxílio das curvas analíticas obtidas para cada composto. A massa de HPA presente nas amostras foi muito pequena, mesmo com a junção das frações. Mesmo com o LQ considerado para quantificação das amostras sendo o menor ponto da curva analítica (0,1 ng) muitos compostos não puderam ser quantificados.

As Tabela 40 e 41 apresentam os resultados para as campanhas de coletas realizadas no IFF *campus* Itaperuna e no IFF *campus* Campos Guarus, respectivamente. Nelas são apresentados os dados de concentração extrapolando as curvas analíticas para alguns compostos para que algumas comparações pudessem ser feitas. O índice “a” indica os compostos que estão abaixo do LQ.

Ao observá-las é possível verificar que nas amostras que foram unificadas posteriormente (Itaperuna: C1 – IN, C2 – IN e C3 – OUT; Guarus C1 – IN, C2 – IN) foram encontradas massas menores que nas demais amostras. Mesmo que o procedimento para reunir todas as frações tenha sido feito de forma quantitativa, pode ter havido alguma perda de analito nesse processo.

Verifica-se também que as concentrações no IFF *campus* Campos Guarus são maiores que no IFF *campus* Itaperuna. Esse fato pode ser explicado pela localização dos *campi*. A principal fonte externa de HPA no *campus* Guarus é a mesma de Itaperuna, tráfego de veículos (Katsoyiannis et al. 2012; Soltani et al. 2015). Porém, o *campus* Campos Guarus está situado às margens da rodovia BR-101 e dentro da cidade de Campos dos Goytacazes. O *campus* Itaperuna também está localizado às margens de uma rodovia (BR-356), porém com fluxo menor de veículos e afastada do centro da cidade de Itaperuna. O local de construção desse *campus* influencia nessa baixa concentração. É uma região descampada e de fácil dispersão de poluentes.

Tabela 40. Resultados da concentração de HPA no IFF campus Itaperuna para as amostras internas (IN) e externas (OUT).

Compostos	Concentração (ng m ⁻³)					
	C1 – IN	C2 – IN	C3 – IN	C3 – OUT	C4 – IN	C4 – OUT
Fluoreno (FLU)	<LD	<LD	0,0016	<LD	<LD	0,0003 ^a
Fenantreno (FEN)	0,0004 ^a	0,0004 ^a	0,0009	0,0004 ^a	0,0004 ^a	0,0004 ^a
Antraceno (ANT)	<LD	0,0006 ^a	0,0011	0,0006 ^a	0,0006 ^a	0,0004 ^a
Pireno (PIR)	<LD	<LD	0,0008	<LD	0,0004 ^a	0,0003 ^a
Benz[a]antraceno (BaA)	<LD	<LD	0,0010	<LD	0,0007 ^a	0,0004 ^a
Criseno (CRI)	<LD	<LD	0,0009	<LD	0,0006 ^a	0,0004 ^a
Benzo[b]fluoranteno (BbF)	<LD	<LD	0,0007 ^a	<LD	0,0005 ^a	0,0003 ^a
Benzo[k]fluoranteno (BkF)	<LD	<LD	0,0006 ^a	<LD	0,0005 ^a	0,0003 ^a
Benzo[a]pireno (BaP)	<LD	<LD	0,0007 ^a	<LD	0,0005 ^a	0,0003 ^a
Indeno[1,2,3-cd]pireno (IND)	0,0005 ^a	0,0005 ^a	0,0007 ^a	0,0005 ^a	0,0006 ^a	0,0003 ^a
Dibenz[a,h]antraceno (DBZ)	0,0005 ^a	0,0005 ^a	0,0007 ^a	0,0005 ^a	0,0006 ^a	0,0003 ^a
Benzo[ghi]perileno (BZP)	0,0005 ^a	<LD	0,0006 ^a	0,0005 ^a	0,0006 ^a	0,0004 ^a

^a amostras abaixo do limite de quantificação (LQ = 0,1 ng).

Tabela 41. Resultados da concentração de HPA no IFF campus Itaperuna para as amostras internas (IN) e externas (OUT).

Compostos	Concentração (ng m⁻³)					
	C1 – IN	C2 – IN	C3 – IN	C3 – OUT	C4 – IN	C4 – OUT
Fluoreno (FLU)	<LD	<LD	0,0085	<LD	0,0048	0,0419
Fenantreno (FEN)	0,0004 ^a	0,0004 ^a	0,0079	0,0008	0,0033	0,0196
Antraceno (ANT)	0,0006 ^a	0,0007 ^a	0,0050	0,0008	0,0026	0,0115
Pireno (PIR)	<LD	<LD	0,0092	0,0010	0,0031	0,0173
Benz[a]antraceno (BaA)	0,0007 ^a	<LD	0,0075	0,0013	0,0029	0,0170
Criseno (CRI)	0,0006 ^a	<LD	0,0074	0,0011	0,0025	0,0188
Benzo[b]fluoranteno (BbF)	<LD	<LD	0,0084	0,0012	0,0028	0,0180
Benzo[k]fluoranteno (BkF)	<LD	<LD	0,0069	0,0010	0,0021	0,0189
Benzo[a]pireno (BaP)	<LD	<LD	0,0063	0,0011	0,0023	0,0165
Indeno[1,2,3-cd]pireno (IND)	0,0005 ^a	0,0005 ^a	0,0059	0,0011	0,0022	0,0145
Dibenz[a,h]antraceno (DBZ)	<LD	0,0005 ^a	0,0057	0,0011	0,0020	0,0177
Benzo[ghi]perileno (BZP)	0,0005 ^a	0,0005 ^a	0,0057	0,0012	0,0020	0,0199

^a amostras abaixo do limite de quantificação (LQ = 0,1 ng).

As Figuras 57 e 58 apresentam gráficos de comparação entre as concentrações interna e externa dos HPA, respectivamente, nos *campi* Itaperuna e Campos Guarus.

Figura 57. Comparação das concentrações internas (IN) da campanha de coleta 4 entre os *campi* Itaperuna e Campos Guarus.

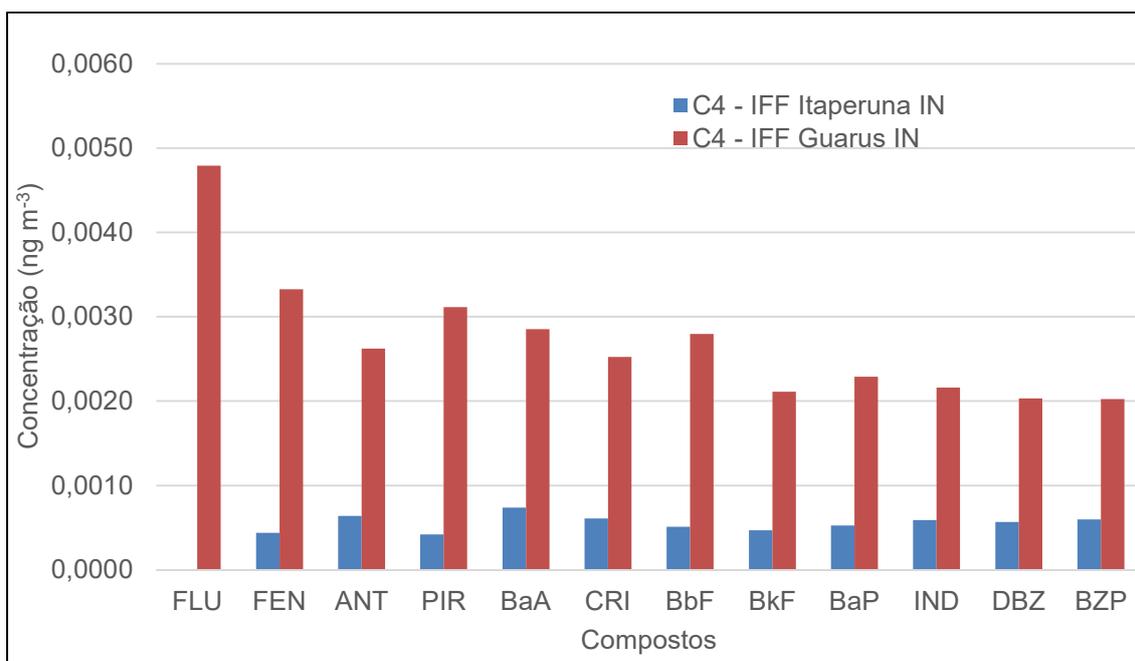
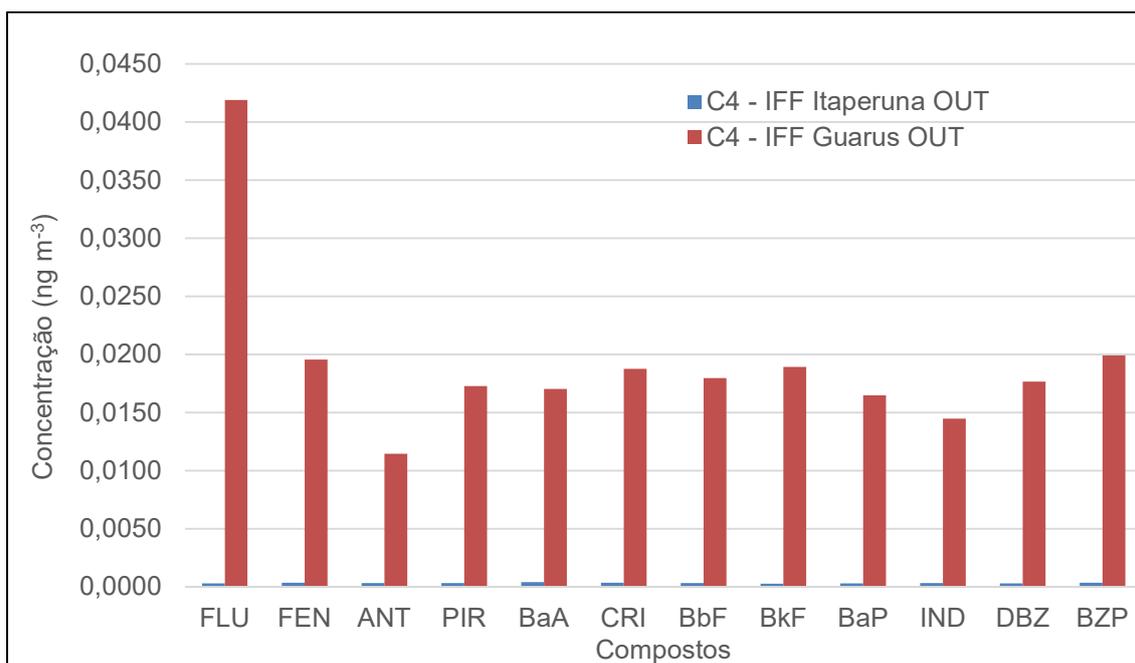


Figura 58. Comparação das concentrações externas (OUT) da campanha de coleta 4 entre os *campi* Itaperuna e Campos Guarus.



Observa-se que independente da atmosfera (interna ou externa) a concentração de HPA é muito maior no IFF *campus* Campos Guarus que no IFF *campus* Itaperuna.

A localização dos *campi* também justifica o fato de a concentração interna no IFF *campus* Itaperuna ser mais alta que a externa (Figura 59), e o contrário acontecer no IFF *campus* Campos Guarus (Figura 60). Mesmo apresentando uma menor concentração de HPA na atmosfera interna, a baixa taxa de renovação do ar faz com que esses compostos sejam concentrados na atmosfera interna.

Figura 59. Resultados da campanha de coleta 4 das amostras interna (IN) e externa (OUT) do IFF *campus* Itaperuna.

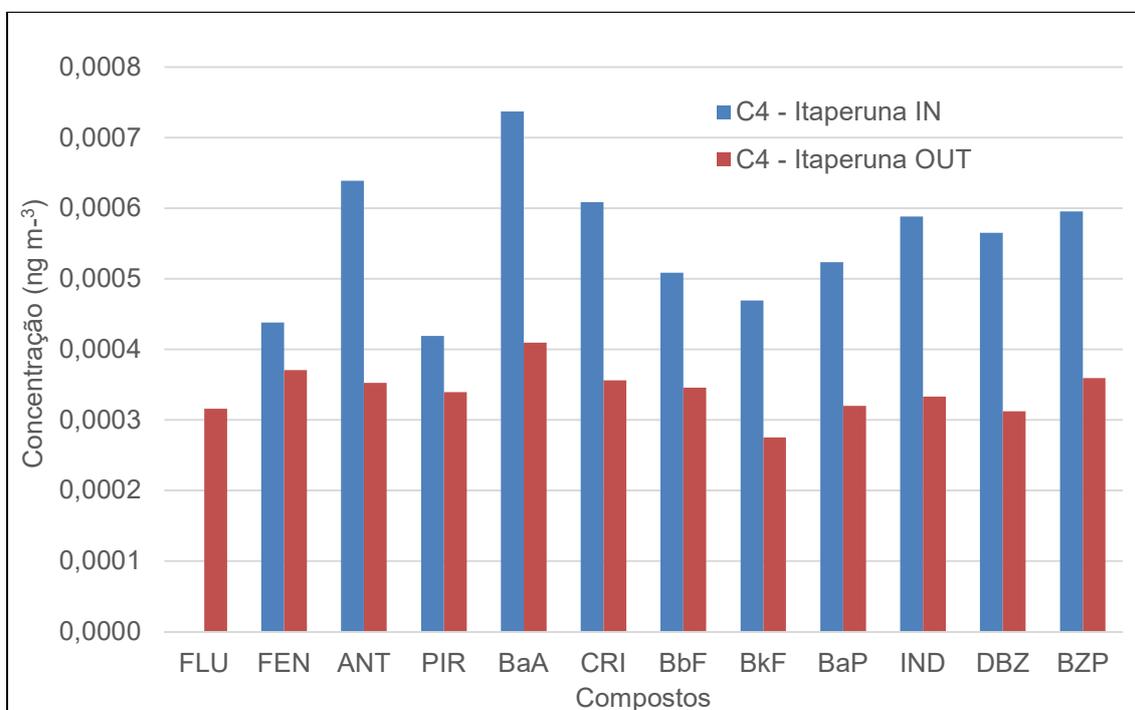
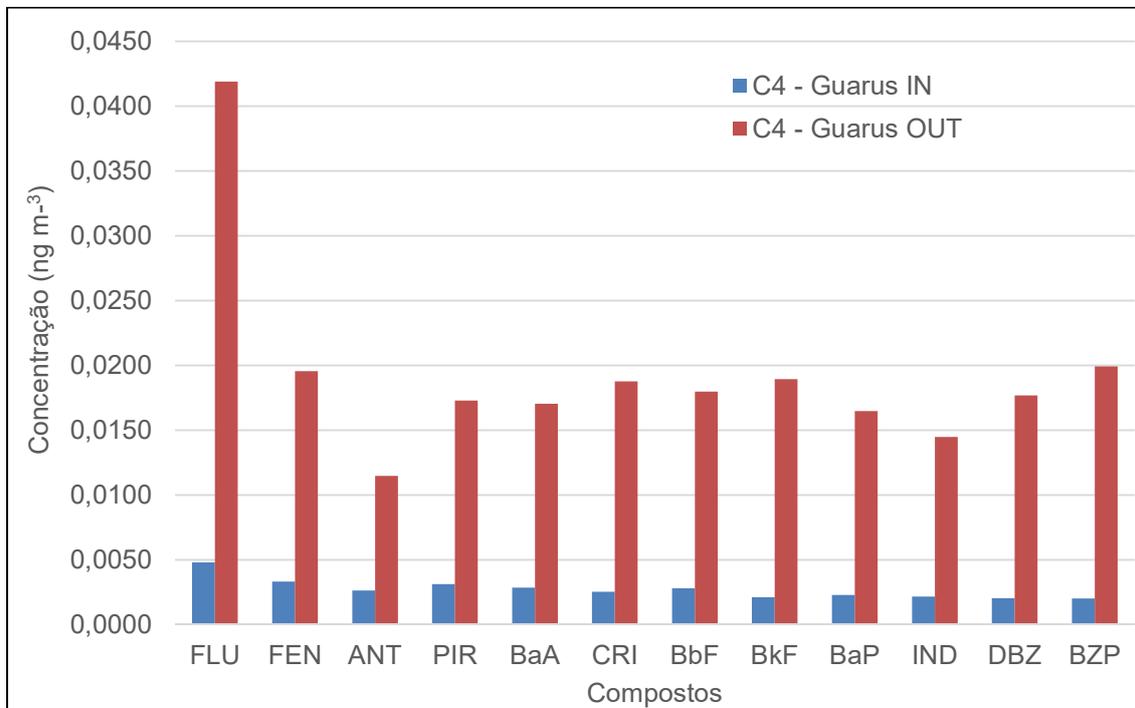


Figura 60. Resultados da campanha de coleta 4 das amostras interna (IN) e externa (OUT) do IFF *campus* Campos Guarus.



Uma possível fonte de HPA em ambientes como mecanografias é o processo de impressão (Mullins et al. 2013). De acordo com a literatura, no processo de impressão a laser as partículas liberadas estão associadas a evaporação de COV e COSV (Scungio et al. 2017). Porém, relacionando a concentração encontrada para os HPA e o número de cópias feitas na semana de coleta vemos que o resultado foi o inverso, em ambos os locais de estudo (Figuras 61 e 62).

Figura 61. Relação entre a concentração dos HPA e o número de cópias nas campanhas de coletas C3 e C4 no IFF *campus* Itaperuna.

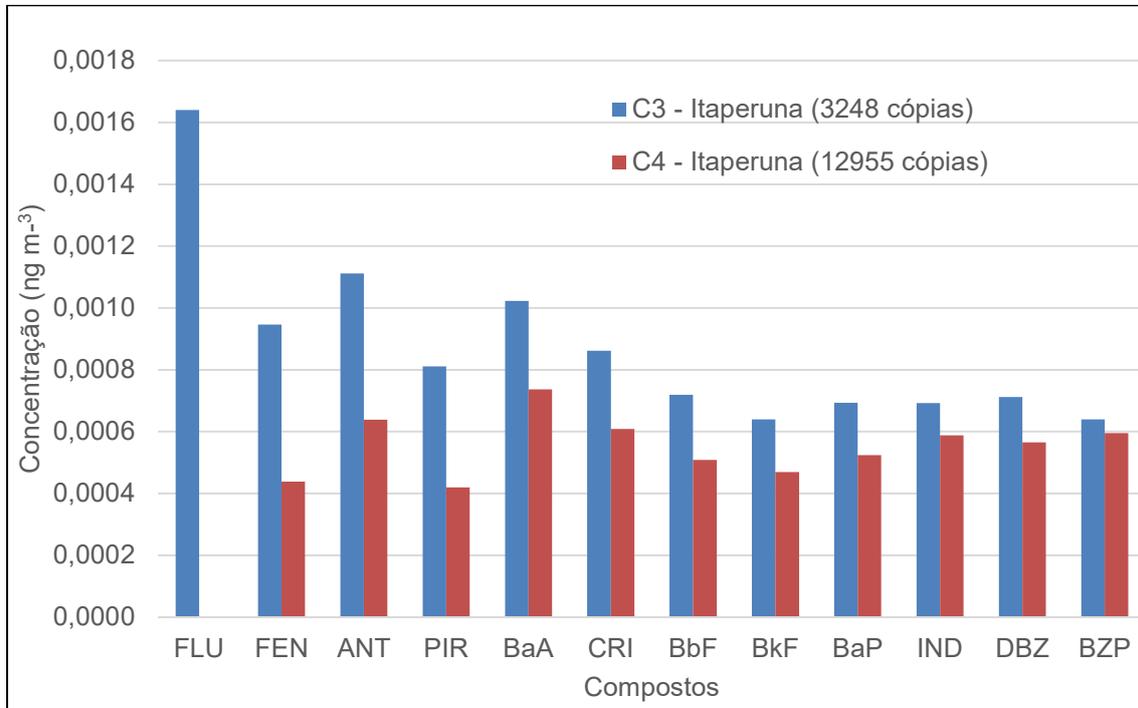
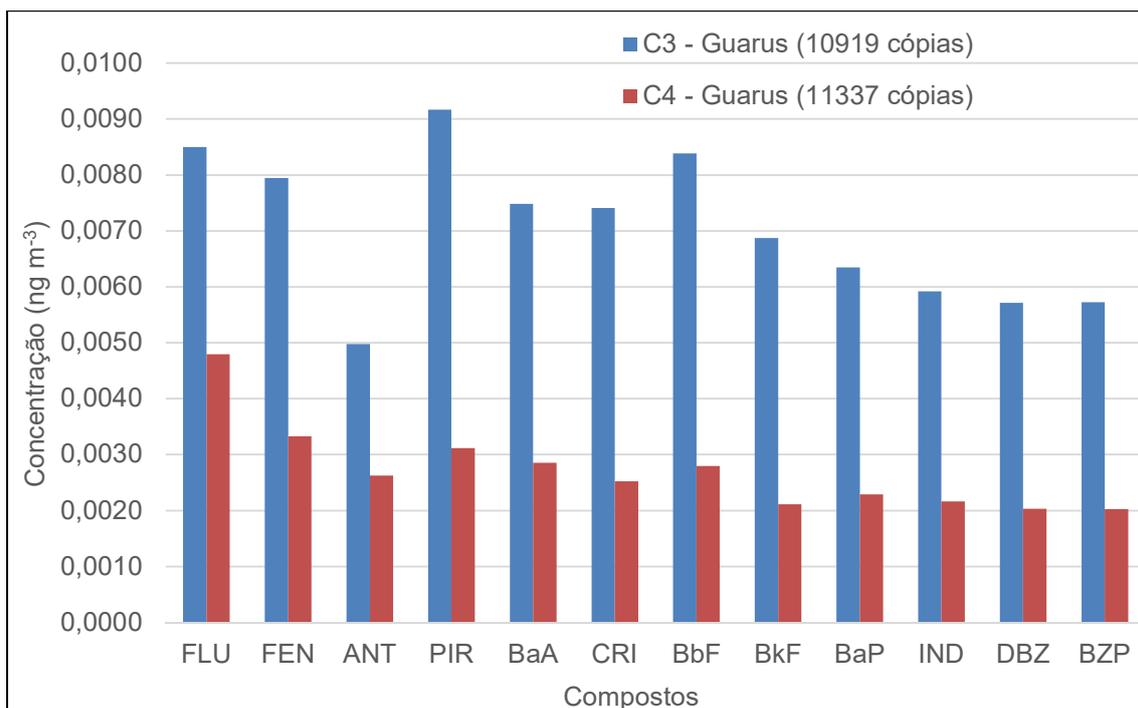
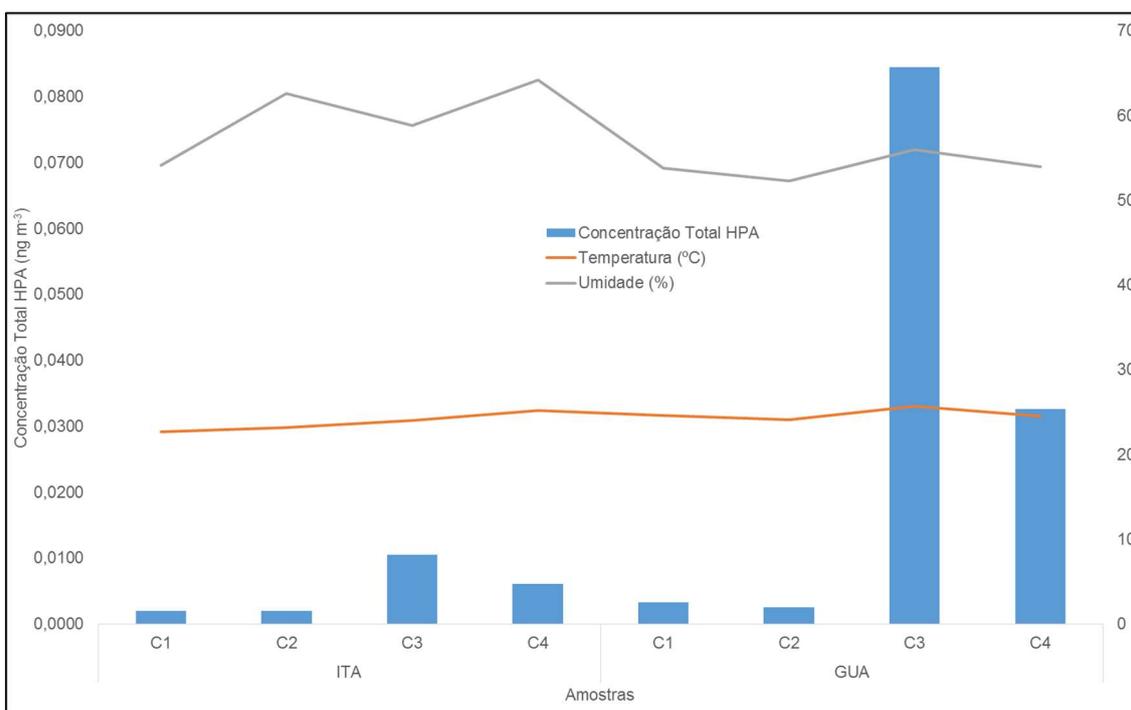


Figura 62. Relação entre a concentração dos HPA e o número de cópias nas campanhas de coletas C3 e C4 no IFF *campus* Campos Guarus.



A Figura 63 mostra que, assim como foi verificado para os COV, os HAP avaliados nesse trabalho não apresentaram relação direta entre a variação da concentração e a temperatura e umidade em cada amostragem.

Figura 63. Concentração total de HPA nos IFF *campus* Itaperuna e Campos Guarus e suas respectivas medidas de umidade e temperatura durante as amostragens.

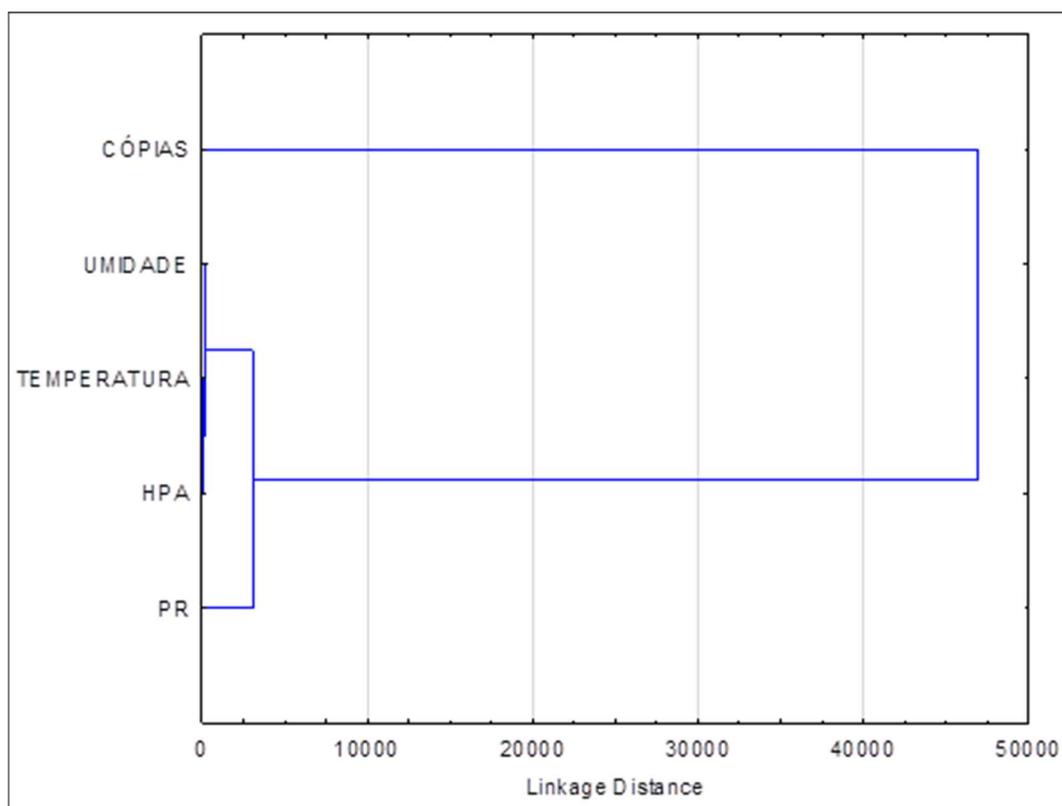


3.3.7 Análise quimiométrica dos dados

Um pré-requisito na análise de agrupamentos é que o número de medidas (amostras) seja maior que o número de variáveis. Dessa forma, a análise de HCA para os resultados de HPA foram realizados em conjunto para os dois locais de coleta, uma vez que o número de dados para essa classe de composto é menor que para os demais compostos avaliados.

O HCA feito para identificar os parâmetros relacionados com a concentração de HPA, corroboram com os resultados apresentados nas Figuras 61 e 62. O parâmetro número de cópias foi o único não agrupado com a concentração de HPA, não apresentando similaridade entre eles (Figura 64).

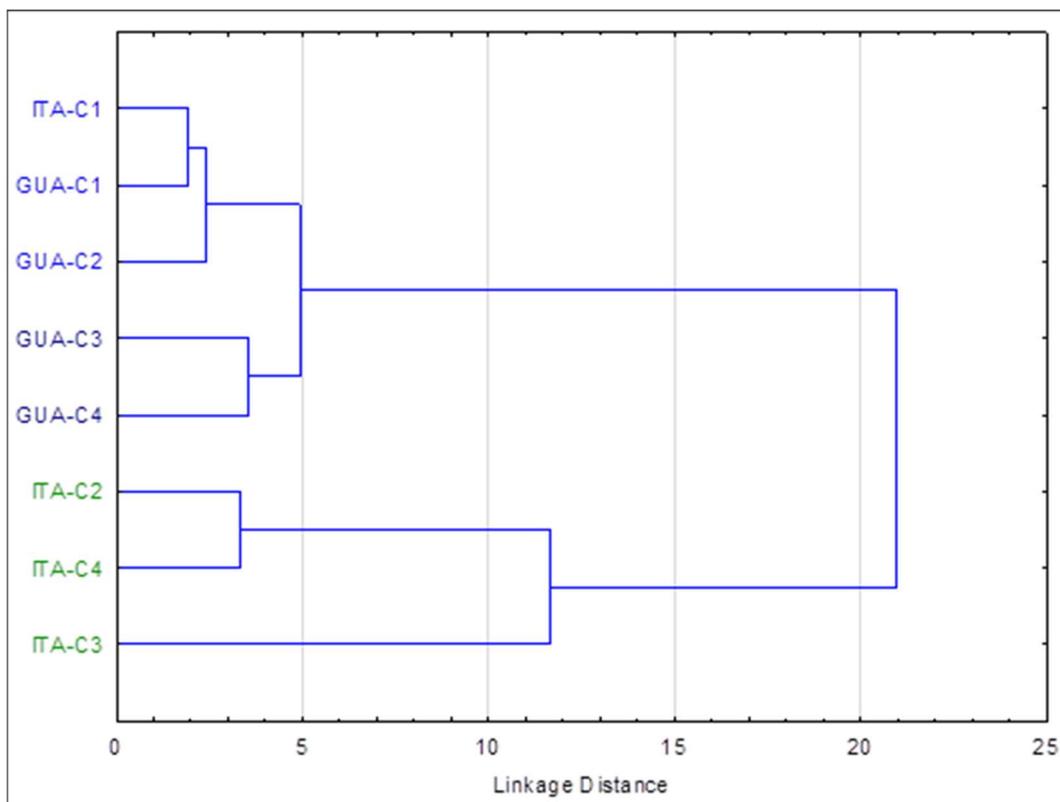
Figura 64. Dendrograma obtido para os parâmetros avaliados durante cada amostragem de HPA no IFF *campus* Itaperuna e no IFF *campus* Campos Guarus. Onde: CÓPIAS = número de cópias emitidas; PR = pressão relativa média (mmHg); UMIDADE = umidade interna média (%); TEMPERATURA = temperatura interna média (°C); HPA = concentração de HPA (ng m^{-3}).



A relação entre pressão relativa e concentração de HPA foi comprovada com esse resultado. Compostos semi-voláteis tem sua concentração na atmosfera influenciada por esse parâmetro, além da temperatura.

A análise de HCA para as amostras foi feita considerando todos os parâmetros, exceto número de cópias. O resultado dessa análise pode ser observado na Figura 65.

Figura 65. Dendrograma obtido considerando os parâmetros similares avaliados durante cada amostragem de HPA no IFF *campus* Itaperuna e no no IFF *campus* Campos Guarus. Onde: ITA = IFF *campus* Itaperuna e GUA = no IFF *campus* Campos Guarus; C1, C2, C3 e C4 representam as campanhas de coleta.



A análise de HCA para as amostras indicam que os parâmetros temperatura e concentração foram decisivos no agrupamento. Em azul, as amostras da campanha de coleta C1 para os dois *campi* e da C2 para a amostra do *campus* Campus Guarus apresentam baixa concentração, de 0,0020 a 0,0033 ng m⁻³, e temperatura entre 22,7 e 24,6 °C. Em azul escuro estão as duas últimas campanhas do IFF *campus* Campos Guarus, que apresentaram as concentrações mais altas, 0,0327 e 0,0845 ng m⁻³, e temperaturas de 24,5 e 25,7 °C. As amostras em verde são todas do IFF *campus* Itaperuna, com concentrações entre 0,0020 e 0,0105 ng m⁻³ e temperatura média entre 23,2 e 25,2 °C.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho avaliou a presença de compostos orgânicos voláteis (COV) e semi-voláteis (COSV), em salas de mecanografia nos Instituto Federal Fluminense *campus* Itaperuna e no *campus* Campos Guarus. No total, foram avaliados 34 compostos nessa atmosfera, 21 COV e 13 HPA. Para avaliar diferentes compostos e com diferentes propriedades físico-químicas na atmosfera são necessários diferentes métodos de amostragem e diferentes metodologias de análises, mostrando a complexidade em se trabalhar com amostras em fase gasosa e/ou associada ao material particulado.

As três metodologias utilizadas para análise dos compostos estudados neste trabalho foram validadas e otimizadas, apresentando resultados abaixo dos limites estabelecidos para que pudessem ser avaliadas os níveis de contaminação nos ambientes estudados.

Os resultados encontrados nesse trabalho mostram quais COV e COSV podem estar presentes em atmosferas internas de salas de mecanografias, mesmo que em limites abaixo dos máximos permitidos. No Brasil, não existem legislações específicas para muitos dos compostos aqui avaliados. Nesses casos, foram utilizadas normas de órgãos internacionais.

O trabalho mostrou que a localização das salas de mecanografia foi um fator importante, visto que fontes de contaminação externa influenciaram nos resultados obtidos, principalmente para os HPA, que têm como uma das principais fontes a queima incompleta de combustíveis fósseis.

Em relação aos parâmetros meteorológicos monitorados e ao número de cópias emitidas durante as coletas, a análise quimiométrica, por meio de análise de agrupamentos por HCA, mostrou que os COV, incluindo o formaldeído apresentaram a mesma correlação entre a concentração e os parâmetros temperatura e umidade. Para os HPA, foi verificada também a correlação com a pressão relativa, corroborando com o fato de serem compostos semi-voláteis e a pressão relativa ser um importante fator na determinação da fase, gasosa ou adsorvido ao material particulado.

Apesar de dados da literatura discutirem o fato dos HPA serem oriundos de processos de impressão, em salas de mecanografia, neste trabalho, não foi

verificada relação direta entre a concentração dos HPA com o número de cópias emitidas durante as coletas. O curto tempo de amostragem desses compostos, diante da baixa concentração encontrada para os mesmos, pode ter sido o motivo pelo qual essa relação não foi observada. Isso pode ter influenciado no fato de que a contaminação externa, por ser maior, tenha se sobressaído como fonte de contaminação. O curto tempo de amostragem também não permitiu que a massa de material particulado fosse quantificada nas amostragens.

No IFF *campus* Itaperuna, por ter uma menor influência do meio externo, devido à fatores como localização e dispersão de poluentes, apresentou concentração interna superior que a externa, tanto de COV como de HPA, o que pode ser um indicativo de que esses compostos podem estar sendo liberados durante o processo de impressão. Para confirmar tais fatos, se faz necessário uma campanha de coleta com maior tempo de amostragem, para que haja uma maior pré-concentração dos compostos antes da análise, e com maior tempo de duração, para que variações, como as sazonais, pudessem ser observadas.

Por outro lado, o intenso tráfego de veículos, principalmente caminhões na BR101, fez com que os resultados das amostras coletadas no campus de Guarus fosse bastante influenciada pela presença dos compostos provenientes de queima de combustíveis fósseis.

PERSPECTIVAS FUTURAS

O trabalho mostrou que os compostos avaliados estão presentes na atmosfera interna de mecanografias, ainda que em baixas concentrações e que a falta de ventilação pode levar ao aprisionamento de contaminantes externos e internos gerados pelas atividades desenvolvidas no local. Como perspectiva desse trabalho temos:

- Realização de um maior número de campanhas, visando relacionar melhor as fontes e condições de ventilação das salas e sazonalidade;
- Coletas com maior tempo de amostragem, a fim de obter um maior limite de detecção para os diferentes compostos;
- Avaliação da presença de HPA também na fase gasosa através de amostragens com adsorventes como XAD e PUF;
- Avaliação de outros COV como estireno e siloxanos que também têm sido identificados em ambientes confinados;
- Caracterização do material particulado por microscopia eletrônica de varredura associada a difração de raio-x, visando identificar melhor a composição inorgânica e orgânica e associar com as atividades de impressão;
- Avaliação da formação de ozônio, proveniente das fotocopiadoras, como fonte de diminuição da qualidade do ar.
- Propostas de melhora para a qualidade do ar nestes ambientes.

Finalmente, muito pode ser feito a nível de contaminantes interiores, tanto de caracterização, avaliação de fontes e propostas de melhora da qualidade do ar interior.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAF. “Utilização Do Formol Nos Diversos Segmentos.” <http://www.abraf.org.br/utilizacao.php> (Acessado em setembro de 2017).
- AGUDELO-CASTAÑEDA, D. M.; TEIXEIRA, E. C. (2014) Seasonal changes, identification and source apportionment of PAH in PM_{1.0}. *Atmospheric Environment*, v. 96, p. 186-200.
- ANDRADE, S. J.; CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; ZOCOLO, G. J.; MARCHI, M. R. R. (2010) Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 44. P. 2913-2919.
- ANVISA^a, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução RE ANVISA N° 9, de 16 de janeiro de 2003.
- ANVISA^b, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução RE n° 899, de 29/05/2003.
- ATSDR; U.S. EPA. (1995) Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. Atlanta: EPA.
- AZEVEDO, J. A. H.; ARAÚJO, R. S.; SILVA, G. M. M. (2013) Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos atmosféricos de fontes automotivas: uma breve revisão. *Holos*, v. 1, n. 29, p. 102–114.
- BAIRD, Colin; CANN, Michael. Química ambiental. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BARRO, R.; REGUEIRO, J.; LLOMPART, M.; GARCIA-JARES, C. (2009). Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *Journal of Chromatography A*, v. 1216, p. 540-566.
- BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. NR 15: atividades e operações insalubres. Brasília, DF, 1978. Anexos 11 e 13A. Disponível em: < <http://trabalho.gov.br/images/Documentos/SST/NR/NR15/NR-15.pdf> >. Acesso em: julho de 2018.
- BERNSTEIN, J. A. et al. 2008. “The Health Effects of Nonindustrial Indoor Air

- Pollution.” *Journal of Allergy and Clinical Immunology* 121(3): 585–91.
- BRICKUS L.S.R.; NETO, F.R.A. (1998) A qualidade do ar de interiores e a química. *Química Nova*, v. 22, n. 1, p. 65.
- CALLÉN, M. S.; LÓPEZ, J. M.; ITURMENDI, A.; MASTRAL, A. M. (2013) Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheric environment of a urban area. *Environmental Pollution*, v. 183, p. 166-174.
- CANCER, INSTITUTO NACIONAL DO. “Formol Ou Formaldeído.” http://www1.inca.gov.br/conteudo_view.asp?ID=795 (Acessado em setembro de 2017).
- CASTRO, D. M. O. (2010) *Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ambiente*. Porto/Portugal, 213 p. Dissertação (Engenharia do Ambiente) –Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia.
- CECINATO, A.; GUERRIERO, E.; BALDUCCI, C.; MUTO, V. (2014) Use of the PAH fingerprints for identifying pollution sources. *Urban Climate*, v. 10, p. 630-643.
- CERQUIER, E.; IONAS, A. C.; COVACI, A.; MARCÉ, R. M.; BECHER, G.; THOMSEN, C. (2014) Occurrence of a broad range of legacy and emerging flame retardants in indoor environments in Norway. *Environmental Science and Technology*, v. 48, p. 6827-6835.
- CHAZIN, E. L. 2012. “Métodos de Preparação Industrial de Solventes E Reagentes Químicos.” *Revista Virtual de Química* 4(6): 872–83.
- CHEN, Z.; SHI, J.; SHEN, X.; MA, Q.; Xu, B. (2016) Study on formaldehyde emissions from porous building material under non-isothermal conditions, *Applied Thermal Engineering*, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.02.134
- COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; LANDGRAF, M. D. (2009) Avaliação de solventes de extração por ultrassom usando-se cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos contaminados. *Química Nova*, v. 32, p. 2026-2033.

- DONG, T. T. T; LEE B-K. (2009) Characteristics, toxicity, and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Ulsan, Korea. *Chemosphere*, v. 74, p. 1245-1253.
- DONG, B.; SONG, X.; TANG, Y.; LIN, W. (2016) A rapid and facile fluorimetric method for detecting formaldehyde. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 222, p. 325-330.
- EPA (1997). Exposure Factors Handbook. US Environmental Protection Agency, Washington, DC (Chapter 15, Table 15-176).
- EPA. 1999. "Method TO-11A: Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air Second Edition Compendium Method TO-11A Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromat." *EPA Methods* (January).
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – US EPA. Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter. North Carolina: EPA, 1998. EPA-454/R-98/014
- EPA – An Introduction to Indoor Air Quality (IAQ). Disponível em: <http://www.epa.gov/iaq/ia-intro.html>, acessado em fevereiro de 2013.
- FAGNANI, E.; MELIOS, C. B.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R. (2003) Chromotropic acid/formaldehyde reaction in strongly acidic media. The role of dissolved oxygen and replacement of concentrated sulphuric acid. *Talanta*, v. 60, p. 171-176.
- FERREIRA, S. L. C. 2015. "Introdução às técnicas de planejamento de experimentos". 1ª Ed., Salvador: Vento Leste.
- FILELLA, I.; PEÑUELAS, J. (2006) Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona. *Atmospheric Environment*, v. 40, p. 7752-7769.
- FILHO, E. R. P. (2015) Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados. São Carlos: EdUFSCar.

- FRANCISCO, A. P.; ALVIM, D. S.; GATTI, L. V.; PESQUERO, C. R.; ASSUNÇÃO, J. V. (2016) Ozônio troposférico e compostos orgânicos voláteis em região impactada pela agroindústria canavieira. *Química Nova*, v. 39, p. 1177-1183.
- FUOCO, R.; GIANNARELLI, S.; ONOR, M.; CECCARINI, A.; CARLI, V. (2005) Optimized cleanup methods of organic extracts for the determination of organic pollutants in biological samples. *Microchemical Journal*, v. 79, p. 69-76.
- GALLEGO, E.; ROCA F. J.; PERALES, J. F.; GUARDINO, X. (2010) Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs). *Talanta*, v. 81, p. 916-924.
- GIBSON, L.T.; KERR, W.J.; NORDON, A.; REGLINSKI, J.; ROBERTSON, C.; TURNBULL, L.; WATT, C.M.; CHEUNG, A.; JOHNSTONE, W. (2008) On-site determination of formaldehyde: A low cost measurement device for museum environments. *Analytica Chimica Acta*, v. 623, p. 109-116.
- GIGANTE, A. C.; GOTARDO, M. A.; TOGNOLLI, J. O.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R. (2004) Spectrophotometric determination of formaldehyde with chromotropic acid in phosphoric acid medium assisted by microwave oven. *Microchemical Journal*, v. 77, p. 47-51.
- GIODA, A.; NETO, F. R. A. (2003) Poluição química relacionada ao ar de interiores no Brasil. *Química Nova*, v. 26, p. 359-365.
- HAIR Jr., J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L. 2009. "Análise Multivariada de Dados". 6ª Ed., Porto Alegre: Bookman.
- HANEDAR, A.; ALP. K.; KAYNAK, B.; AVŞAR, E. (2014) Toxicity evaluation and source apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at three stations in Istanbul, Turkey. *Science of the Total Environment*, v. 488-489, p. 437-446.
- HAYNES, W. M., LIDE, D. R., BRUNO, T. J. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 94ª ed., 2013-2014.
- HELMIG, D.; GREENBERG, J.P.(1994)*J. Chromatogr.A*, v. 677, p. 123-132.

- HO, S. S. H.; YU, J. Z. (2004). Determination of airborne carbonyls: comparison of a thermal desorption/GC method with the standard DNHP/HPLC method. *Environ. Sci. Technol.*, v. 38, p. 862-870.
- HUANG, S.; XIONG, J.; ZHANG, Y. (2015) The Impact of Relative Humidity on the Emission Behaviour of Formaldehyde in Building Materials. 9 th International Symposium on Heating, Ventilation and Air Conditioning (ISHVAC) and the 3rd International Conference on Building Energy and Environment (COBEE). *Procedia Engineering*, v. 121, p.59-66.
- IARC. 2012. 100F IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans *A Review of Human Carcinogens: Chemical Agents and Related Occupations*.
- INMETRO, Instituto Nacional de Mterologia, Qualidade e Tecnologia. Orientações sobre Validação de Métodos de Métodos Analíticos, DOQ-CGCRE-008, Revisão 04 – Jul/2011
- IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, Harmonized Guidelines for Single Laboratory Validation of Methods of Analysis. 1999
- JAMHARI, A. A.; SAHANI, M.; FATIF, M. T.; CHAN, K. M.; TAN, H. S.; KHAN, M. F.; TAHIR, N. M. (2014) Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM₁₀ of urban, industrial and semi-urban areas in Malaysia. *Atmospheric Environment*, v. 86, p. 16-27.
- KANG, Y.; CHEUNG, K. C.; WONG, M. H. (2010) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different indoor dusts and their potential cytotoxicity based on two human cell lines. *Environment International*, v. 36, p. 542-547.
- KATSOYIANNIS, A.; BIRGUL, A.; RATOLA, N.; CINCINELLI, A.; SWEETMAN, A. J.; JONES, K. C. (2012) Can a car filters be useful as a sampling medium for air pollution monitoring purposes? *Environmnet International*, v. 48, p. 65-70.
- KOK, G.L.; CISPER, M.E.; HEMBERGER, P.H. (1996) *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 7, 1172-1176.

- KRÓL, S.; ZABIEGALA, B.; NAMIESNIK, J. (2010) Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 29, n. 9, p. 1101-1112.
- Li, N. (2013) *Indoor Air Quality (IAQ). Using Temporal Data and GIS to Visualize IAQ in Campus Buildings*. Mikkeli/Finlândia, 54 p. Tese (Engenharia Ambiental) – Mikkelin Ammattikorkeakoulu.
- Li, Jianzhong, Purnendu K. Dasgupta, and Winston Luke. 2005. "Measurement of Gaseous and Aqueous Trace Formaldehyde: Revisiting the Pentanedione Reaction and Field Applications." *Analytica Chimica Acta* 531(1): 51–68.
- LIANG, W.; YANG, X. (2013) Indoor formaldehyde in real buildings: Emission source identification, overall emission rate estimation, concentration increase and decay patterns. *Building and Environment*, v. 69, p. 114-120.
- MA, W-L.; LI, Y-F.; QI, H.; SUN, D-Z.; LIU, L-Y.; WANG, D-G. (2010) Seasonal variations of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to a northeastern urban city, China. *Chemosphere*, v. 79, p. 441-447.
- MAGALHÃES, D.; BRUNS, R. E.; VASCONCELLOS, P. C. (2007) Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-de-açúcar: uma abordagem estatística. *Química Nova*, v. 30, p.577-581.
- MANDIN, C., et al. (2016) Assessment of indoor air quality in office buildings across Europe – The OFFICAIR study, *Science of the Total Environment*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.238>
- MING-HO Y., (2005) Environmental toxicology, biological and health effects of pollutants, Chapter 11.4, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, CRC Press.
- LEE, J. J. et al. Laboratory retention of vapor-phase PAHs using XAD adsorbents. *Atmospheric Environment*, v. 38, n. 36, p. 6185–6193, 2004.
- MØLLER, M.; ALFHEIM, I. (1980) Mutagenicity and PAH-analysis of airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, v. 14, p. 83-88.
- MORALES, I. M.; ACEVEDO, V. B.; NIETO, A. G. (2010) *Calidad del aire interior en edificios de uso público*. 1. ed. España: BOCM.

- MULLINS, B. J.; BERTOLATTI, D.; MEAD-HUNTER, R. (2013) Assessment of polyaromatic hydrocarbon emissions from laser printers. *Atmospheric Environment*, v. 79, p. 428-432.
- NASH, T. 1953. The Colorimetric Estimation of Formaldehyde by Means of the Hantzsch Reaction. *The Biochemical journal* 55(3): 416–21.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. (2010) Como fazer experimentos. 4ª Ed., Porto Alegre: Bookman.
- NUNES, C. R. O. (2014) *Avaliação de compostos orgânicos voláteis no interior de um escritório comercial e suas influências temporais*. Campos dos Goytacazes/RJ, 114 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.
- OIKAWA, T.; MATSUI, T.; MATSUDA, Y.; TAKAYAMA, T.; NIINUMA, H.; NISHIDA, Y.; HOSHI, K.; YATAGAI, M. (2006) Volatile organic compounds from wood and their influences on museum artifact materials II: Inference of causal substances of deterioration based on intercomparison of laser Raman spectra of deteriorated products. *Journal of Wood Science*, v. 52, 2. ed., p. 140-146.
- OLIVEIRA, F. S.; SOUSA, E. T.; ANDRADE, J. B. (2007) A sensitive flow analysis system for the fluorimetric determination of low levels of formaldehyde in alcoholic beverages. *Talanta*, v. 73, p 561-566.
- ONGWANDEE, M.; MOONRINTA, R.; PANYAMETHEEKUL, S.; TANGBANLUEKAL, C.; MORRISON, G. (2011) Investigation of volatile organic compounds in office buildings in Bangkok, Thailand: Concentrations, sources, and occupant symptoms. *Building and Environment*, v. 46, p. 1512-1522.
- OSHA (2011) *–Indoor Air Quality in Commercial and Institutional Buildings*. Occupational Safety and Health Administration U.S. Department of Labor.
- OSHA^a – About OSHA. Disponível em: <http://www.osha.gov/about.html>, acessado em abril de 2013.

- OSHA^b – Occupational Safety and Health Standards. Disponível em: http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9993, acessado em abril de 2013.
- OSHA^c – Safety and Health Regulations for Construction. Disponível em: http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=10629, acessado em abril de 2013.
- PENNEY, DAVID et al. 2010. 9 WHO Guidelines *Guidelines for Indoor Air Quality*.
- PEREIRA, E. A.; CARDOSO, A. A.; DASGUPTA, P. K. (2001) Gota suspensa para avaliação de aldeído total no ar interno e externo do ambiente. *Química Nova*, v. 24, p. 443-448.
- PÉREZ-RIAL, D.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; TAULER R. (2010) Investigation of the source composition and temporal distribution of volatile organic compounds (VOCs) in a suburban area of the northwest of Spain using chemometrics methods. *Atmospheric Environment*, v. 44, p. 5122-5132.
- PINHEIRO, H. L. C.; ANDRADE, M. V.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. (2004) Spectrofluorimetric determination of formaldehyde in air after collection onto silica cartridges coated with Fluoral P. *Microchemical Journal*, v. 78, p. 15-20.
- PLAISANCE, H.; BLONDEL, A.; DESAUZIERS, V.; MOCHO, P. (2014) Characteristics of formaldehyde emissions from indoor materials assessed by a method using passive flux sampler measurements. *Building and Environment*, v. 73, p. 249-255.
- POTT, P. (1775) Chirurgical observation relative to the cataract, the polypus of the nose, the cancer of the scrotum, the different kinds of rupture, and the mortification of the toes and the feet, Hawkes, Clarke and Collins, London.
- RACKES, A.; WARING, M. S. (2013) Modeling impacts of dynamic ventilation strategies on indoor air quality of offices in six US cities. *Building and Environment*, v. 60, p. 243-253.
- RAMÍREZ, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F. (2010). Development of a thermal desorption-gas chromatography–mass spectrometry method for determining

- personal care products in air. *Journal of Chromatography A*, v. 1217, p. 4430-4438.
- RAS, M. R.; BORRULL, F.; MARCÉ, R. M. (2009) Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 28, n. 3, p. 347-361.
- RAS-MALLORQUÍ, M. R.; MARCÉ-RECASENS, R. M.; BORRULL-BALLARÍN, F. (2007) Determination of volatiles organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta*, v. 72, p. 941-950.
- RATOLA, N.; LACORTE, S.; ALVES, A.; BARCELÓ, D. (2006) Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles by gas chromatography-mass spectrometry. Comparison of different extraction and clean-up procedures. *Journal of Chromatography A*, v. 1114, p. 198-204.
- RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; GRIEKEN, R. V. (2008) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, v. 42, p. 2895-2921.
- RIBANI, Marcelo; BOTTOLI, Carla Beatriz Grespan; COLLINS, Carol H.; JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes; MELO, Lúcio Flávio Costa. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- SARKHOSH, M.; MAHVI, A. H.; ZARE, M. R.; FAKHRI, Y.; SHAMSOLAH, H. R. (2012) Indoor contaminants from Hardcopy Devices: Characteristics of VOCs in photocopy centers. *Atmospheric Environment*, v. 63, p. 307-312.
- SCHIEWECK, A.; DELIUS, W.; SIWISNKI, N.; VOGTENRATH, W.; GENNING, C.; SALTHAMMER, T. (2007) Occurrence of organic and inorganic biocides in the museum environment. *Atmospheric Environment*, v. 41, p. 3266-3275.
- SCHIEWECK, A.; LOHRENGEL, B.; SIWISNKI, N.; GENNING, C.; SALTHAMMER, T. (2005) Organic and inorganic pollutants in storage rooms of the Lower Saxony State Museum Hanover, Germany. *Atmospheric Environment*, v. 39, p. 6098-6108.

- SCHIRMER, W. N. (2004) *Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis e odorantes na estação de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo*. Florianópolis/SC, 140 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina.
- SCHIRMER, W. N.; PIAN, L. B.; SZYMANSKI, M. S. E.; GAUER, M. A. (2011) A poluição do ar em ambientes internos e a síndrome do edifício doente, *Ciência e Saúde Coletiva*, v. 16, n. 8, p. 3583-3590. Skoog; West, Holler, Crouch. 2010. “Fundamentos de Química Analítica.” In Thomson, 782–88.
- SCUNGIO, M.; VITANZA, T.; STABILE, L.; BUONANNO, G.; MORAWSKA, L. (2017) Characterization of particle emission from laser printers. *Science of the Total Environment*, v. 586, p. 623-630.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. 2012. “Fundamentos de Química Analítica.” 8ª Ed., São Paulo: Cengage Learning.
- SOFUOGLU, S. C.; ASLAN, G.; INAL, F.; SOFUOGLU, A. (2011) An assessment of indoor air concentrations and health risks of volatile organic compounds in three primary schools. *Inter. Jour. of Hygiene and Environ. Health*, v. 214, p. 36-46.
- SOLTANI, N.; KESHAVARZI, B.; MOORE, F.; TAVAKOL, T.; LAHIJANZADEH, A. R.; JAAFARZADEH, N.; KERMANI, M. (2015) Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran. *Science of the Total Environment*, v. 505, p. 712-723.
- SOUSA, E. T.; OLIVEIRA, F. S.; ALVES, A. C.; ANDRADE, J. B. (2009) A Semi-Continuous Analyzer for the Fluorimetric Determination of Atmospheric Formaldehyde. *J. Braz. Chem. Soc.*, v 20, p. 259-265.
- SOUTO, J.; DIAS, L.; PEREIRA, M. “Formaldeído.” https://paginas.fe.up.pt/~projfeup/submit_13_14/uploads/poster_MIEQ08.pdf (Acessado em setembro de 2017).

- STANDARD, E.; EUROPE, N. Wood-based panels - Determination of formaldehyde release. Part 2: Formaldehyde release by gás analysis method, v. 3, n. 1, 1996a.
- STANDARD, E.; EUROPE, N. EUROPEAN STANDARD EUROPA EN 717-3 Wood-based panels Determination of formaldehyde release Part 3: Formaldehyde release by the flask method, 1996b.
- TERRY, A. C.; CARSLAW, N.; ASHMORE, M.; DIMITROULOPOULOU, S.; CARSLAW, D. C. (2014). Occupant exposure to indoor air pollutants in modern European offices: An integrated modelling approach. *Atmospheric Environment*, v. 82, p. 9-16.
- TERZIC, O.; SWAHN, I.; CRETU, G.; PALIT, M.; MALLARD, G. (2012) Gas chromatography-full scan mass spectrometry determination of traces of chemical warfare agents and they impurities in air samples by inlet based thermal desorption of sorbent tubes. *Journal of Chromatography A*, v. 1225, p. 182-192.
- TFOUNI, S. A. V.; SOUZA, N. G.; NETO, M. B.; LOREDO, I. S. D.; LEME, F. M.; FURLANI, R. P. Z. (2009) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sugarcane juice. *Food Chemistry*, v. 116, p. 391-394.
- TRABUE, S.L.; SCOGGIN, K. D., LI, H.; BURNS, R.; XIN, H. (2008) *Environ. Sci. Technol.*, v. 42, p. 3745–3750.
- TUDURI, L.; MILLET, M.; BRIAND, O.; MONTURY, M. (2012) Passive air sampling of semi-volatile organic compounds. *Tends in Analytical Chemistry*, v. 31.
- TURIEL, I.; HOLLOWELL, C.D.; MIKSCH, R.R.; RUDY, J.V.; YOUNG, R.A.; COYE, M.J. (1983) The effects of reduced ventilation on indoor air-quality in an office building. *Atmos. Environ.*, v. 17, p. 51.
- VICENTE, E. D.; RIBEIRO, J. P.; CUSTÓDIO, D.; ALVES, C. A. (2017) Assessment of the indoor air quality in copy centres at Aveiro, Portugal. *Air Qual Atmos Health*, v. 10, p. 117-127. DOI 10.1007/s11869-016-0401-8

- WANG, S.; ANG, H.M.; TADE, M.O. (2007) Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: state of the art. *Environment International*, v. 33, n. 5, p. 694-705.
- WESCHLER, C. J.; SHIELDS, H. C. (1996) Production of the Hydroxyl Radical in Indoor Air. *Environ. Sci. Technol.*, v. 30, p. 3250-3258.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. (2010) WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants.
- XIE, Z.; EBINGHAUS, R. (2008) Analytical methods for the determination of emerging organic contaminants in the atmosphere. *Analytica Chimica Acta*, v. 610, p. 156-178.
- XIONG, J.; WANG, L.; BAI, Y.; ZHANG, Y. (2013) Measuring the characteristic parameters of VOC emission from paints. *Building and Environment*, v. 66, p. 65-71.
- XU, X.; SU, R.; ZHAO, X.; LIU, Z.; LI, D.; LI, X.; ZHANG, H.; WANG, Z. (2011) Determination of formaldehyde in beverages using microwave-assisted derivatization and ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography. *Talanta*, v. 85, p. 2632-2638.
- ZANDER, A.K. e PINGERT, P. (1997), *Wat. Res.*, v. 3, p. 301-309.
- ZHANG, Y. (2004) *Indoor Air Quality Engineering*. Boca Raton: CRC Press, 615p.

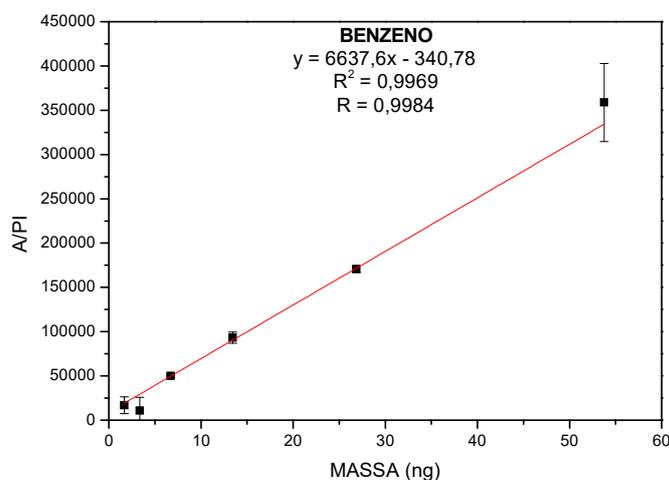
APÊNDICES

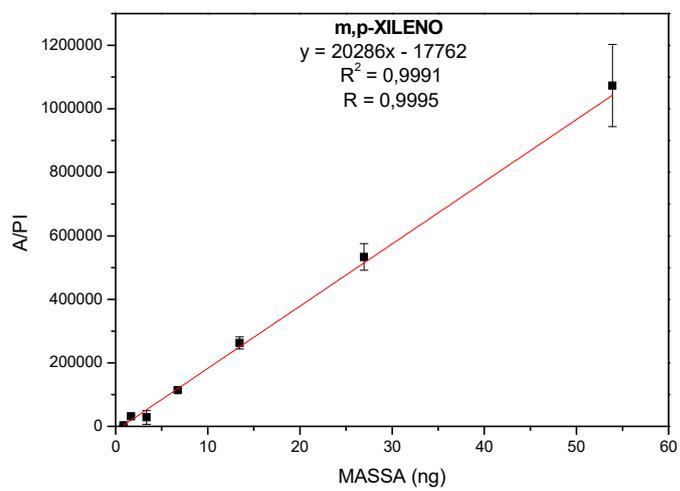
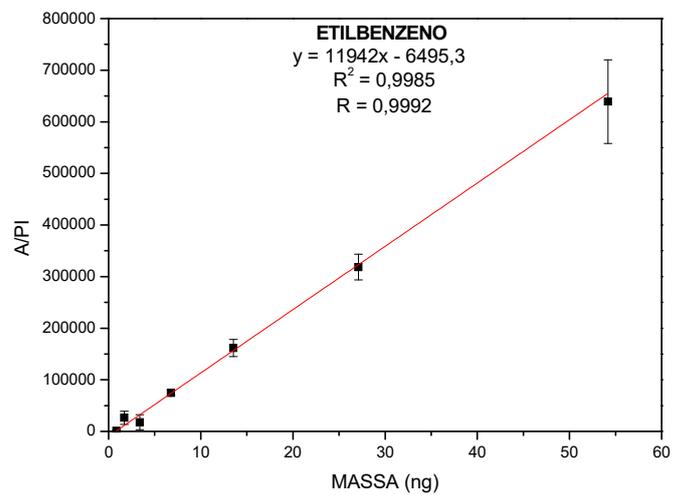
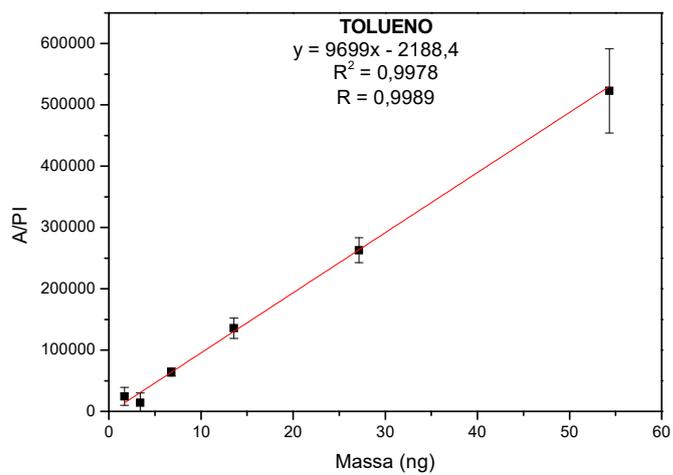
APÊNDICE A

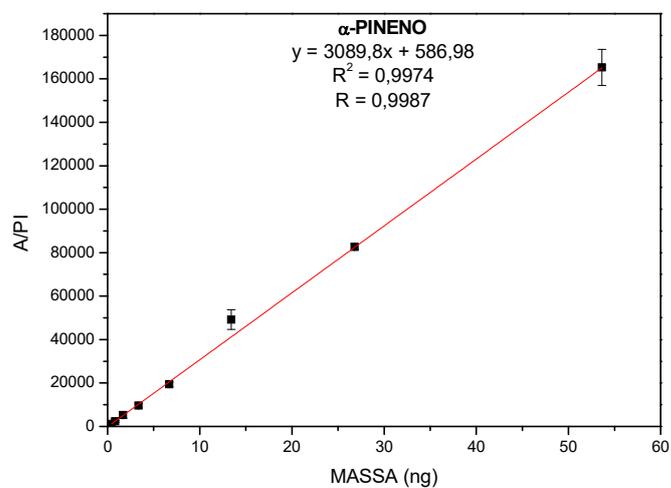
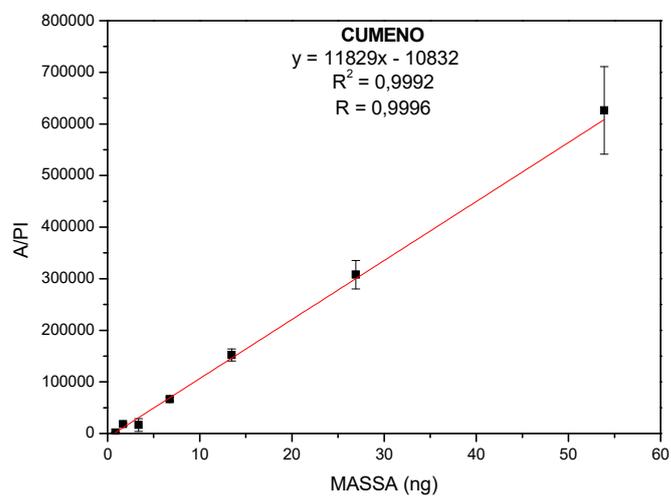
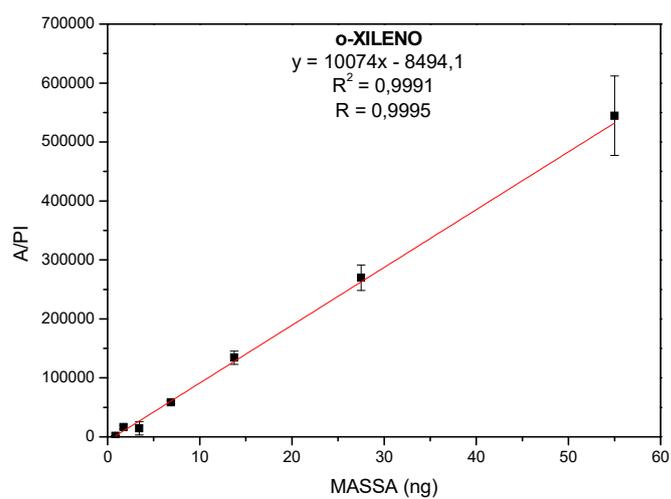
Curvas analíticas obtidas para os compostos orgânicos voláteis (COV).

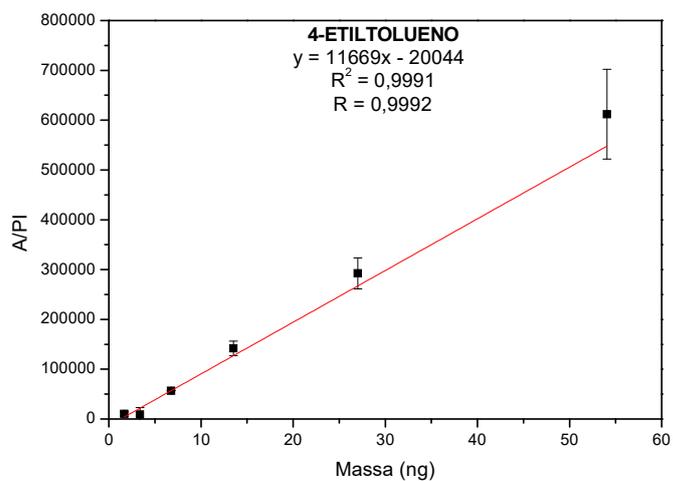
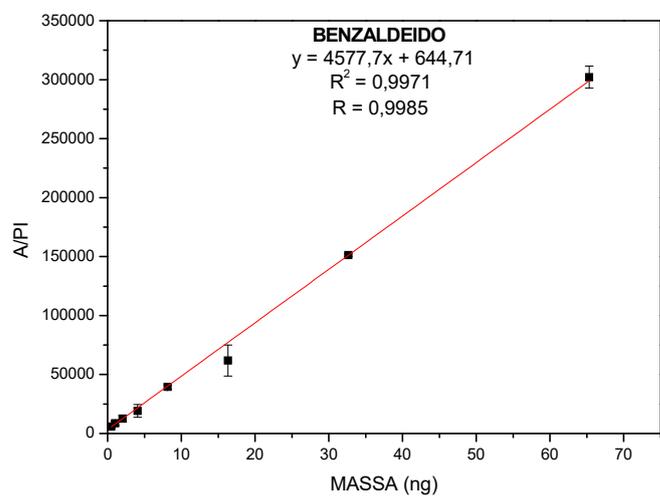
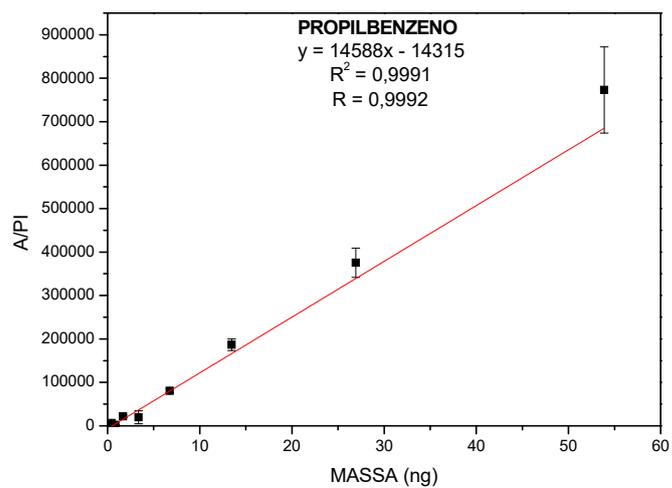
Massas dos COV utilizadas para a confecção da curva analítica.

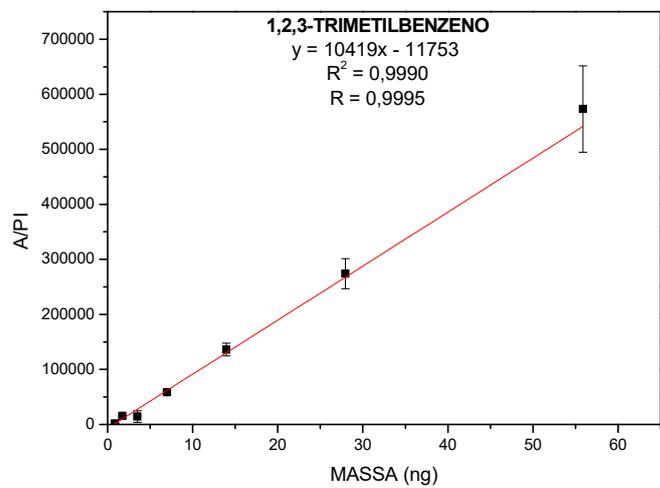
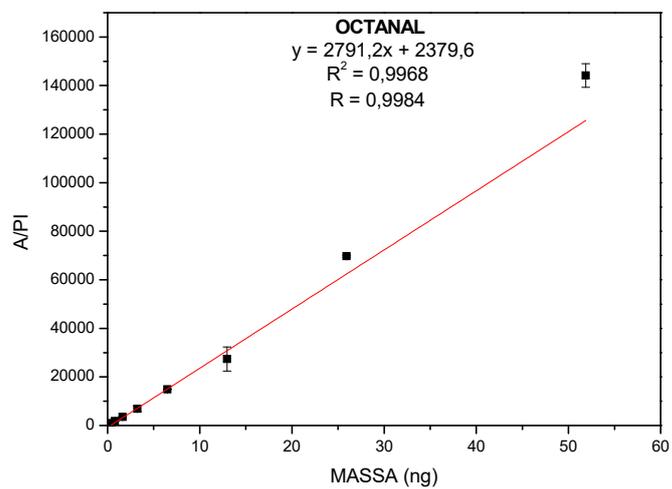
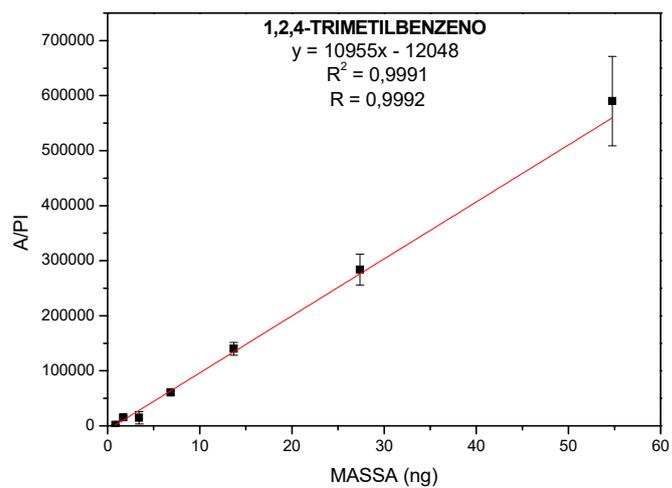
Compostos	Massa (ng)							
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Benzeno	-	-	1,68	3,36	6,72	13,44	26,88	53,75
Tolueno	-	-	1,70	3,39	6,79	13,58	27,16	54,31
Etilbenzeno	0,42	0,85	1,69	3,39	6,77	13,55	27,09	54,19
m,p-Xileno	0,42	0,84	1,68	3,37	6,74	13,48	26,95	53,91
o-Xileno	0,43	0,86	1,72	3,44	6,88	13,75	27,50	55,00
Cumeno	0,42	0,84	1,68	3,37	6,73	13,47	26,94	53,88
Alfa-pineno	0,42	0,84	1,68	3,35	6,70	13,41	26,81	53,63
Propilbenzeno	0,42	0,84	1,68	3,37	6,73	13,47	26,94	53,88
Benzaldeído	0,51	1,02	2,04	4,08	8,16	16,33	32,66	65,31
4-Etiltolueno	-	-	1,69	3,38	6,76	13,52	27,03	54,06
1,2,4-Trimetilbenzeno	0,43	0,86	1,71	3,42	6,84	13,69	27,38	54,75
Octanal	0,41	0,81	1,62	3,24	6,48	12,97	25,94	51,88
1,2,3-Trimetilbenzeno	0,44	0,87	1,75	3,49	6,98	13,97	27,94	55,88
p-Cimeno	0,42	0,84	1,67	3,35	6,70	13,39	26,78	53,56
d-limoneno	0,41	0,82	1,65	3,29	6,59	13,17	26,34	52,69
Butilbenzeno	0,42	0,84	1,68	3,36	6,72	13,44	26,88	53,75
Acetofenona	0,50	1,00	2,01	4,01	8,02	16,05	32,09	64,19
Nonanal	0,40	0,81	1,61	3,23	6,45	12,91	25,81	51,63
Decanal	0,40	0,80	1,61	3,21	6,42	12,84	25,69	51,38
Σ COVT	0,42	0,84	1,68	3,36	6,72	13,44	26,88	53,75

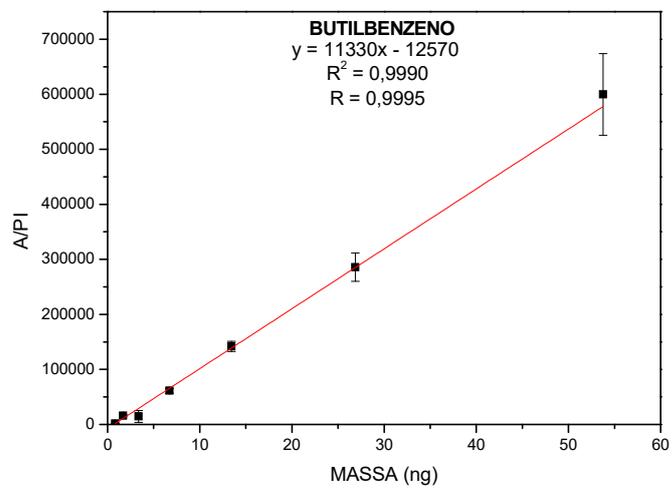
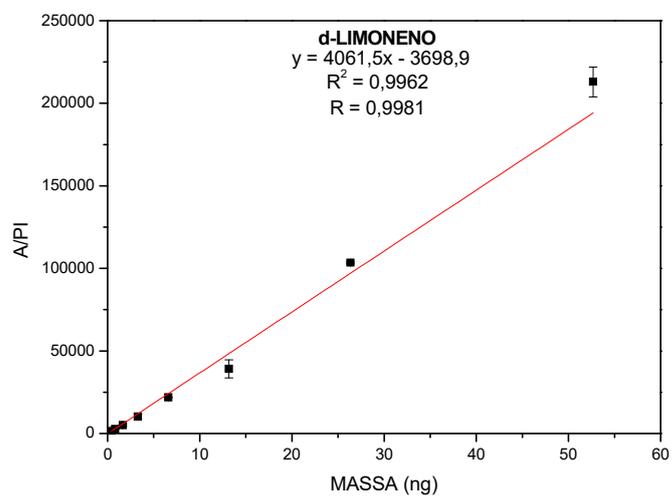
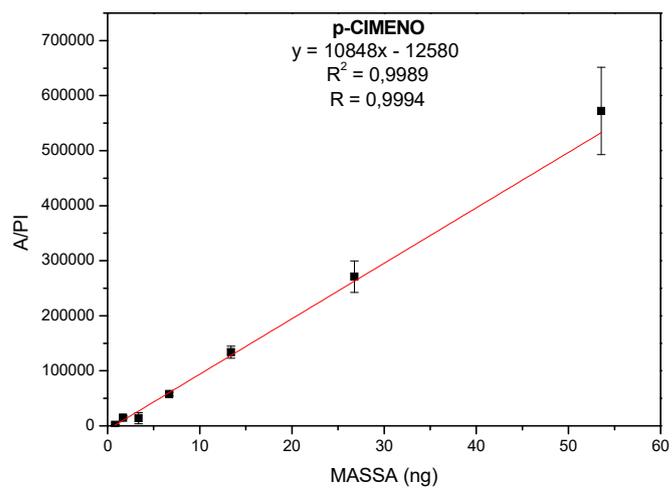


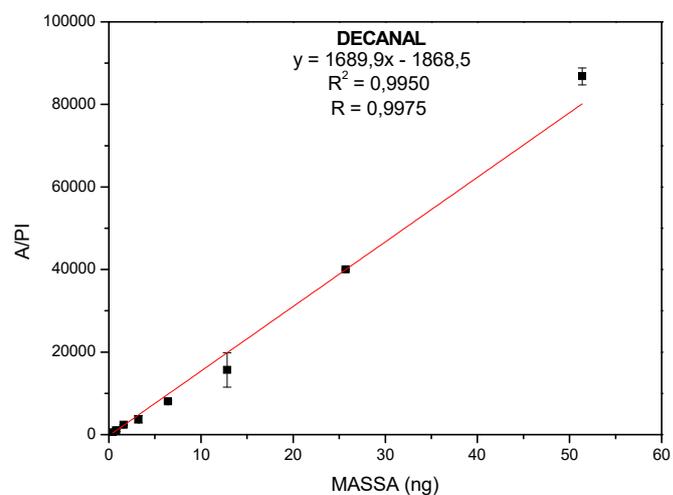
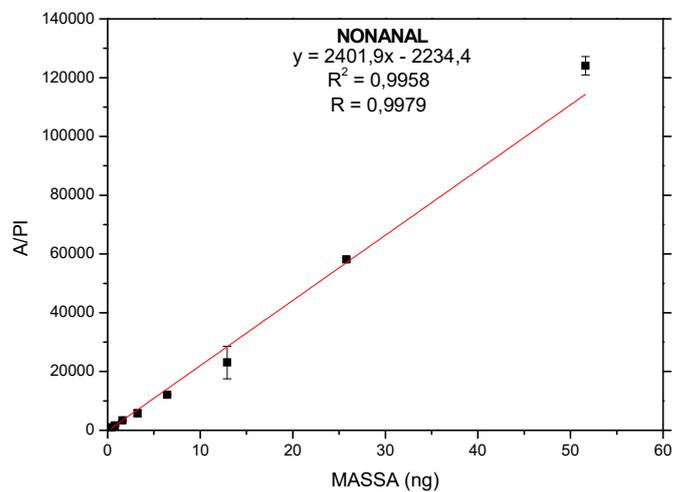
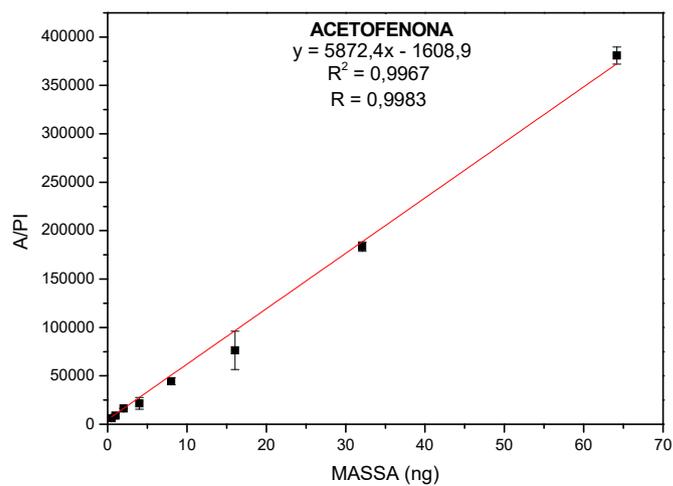










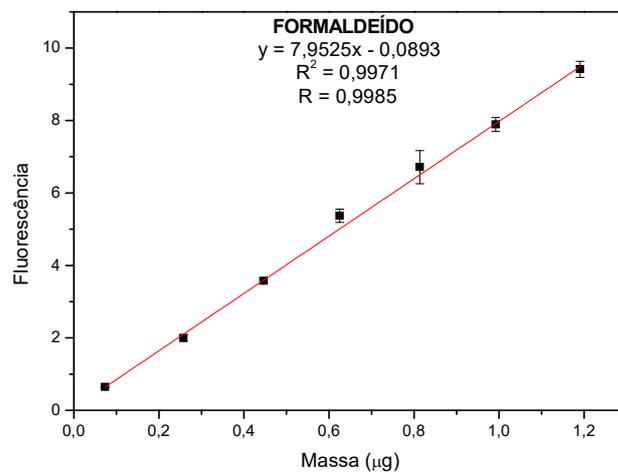


APÊNDICE B

Curva analítica obtida para o formaldeído.

Massas de formaldeído utilizadas para a confecção da curva analítica.

Pontos da curva	Massa (μg)
C1	0,0734
C2	0,4464
C3	0,6249
C4	0,8134
C5	0,9919
C6	1,1903
C7	0,4464



APÊNDICE C

Curvas analíticas obtidas para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

Massas de HPA utilizadas para a confecção da curva analítica.

Pontos da curva	Massa (ng)
C1	0,1
C2	0,5
C3	1,0
C4	3,0
C5	5,0
C6	7,0
C7	9,0
C8	11,0

