

**AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS EM AMBIENTES INTERIORES
CLIMATIZADOS**

ROGÉRIO APARECIDO MACHADO

Tese apresentada ao Departamento de Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo para obtenção do Grau de Doutor em Saúde Pública.

Área de concentração: Saúde Ambiental

**ORIENTADOR: PROF. DR. JOÃO
VICENTE DE ASSUNÇÃO**

**São Paulo
2003**

AGRADECIMENTOS

Ao Pai, Todo Poderoso do Amor, obrigado pela luz que iluminou e ilumina meu caminho, que eu seja um instrumento de sua Paz e dignifique a honra de ser teu filho.

Ao Professor Doutor João Vicente de Assunção pela orientação e boa vontade durante todo o curso.

À Luíza Maria Nunes Cardoso pelo auxílio técnico e amizade.

Ao amigos da FUNDACENTRO: Carlos, Hyris, Luciana e Paulo pelo incentivo e ajuda em horas complicadas.

Ao Instituto Presbiteriano Mackenzie pela oportunidade cedida a mim e apoio integral para consolidação deste doutorado.

À FUNDACENTRO pelo apoio técnico cedendo todos os equipamentos necessários para que esta tese fosse desenvolvida.

RESUMO

Machado RA. **Avaliação de compostos orgânicos voláteis em ambientes interiores climatizados**. São Paulo; 2003. [Tese de Doutorado – Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo].

Tomando por base a Portaria 176 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária que cita a necessidade do levantamento de dados sobre compostos orgânicos voláteis –COV- existentes em ambientes fechados climatizados de atividades ocupacionais, foram analisados os compostos orgânicos voláteis no ar interior e exterior de escritórios climatizados do centro da cidade de São Paulo com ausência de tabagismo. As análises foram quantitativas para tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno e tolueno e qualitativas para as demais substâncias. As amostras foram coletadas através de tubos com carvão ativado e as análises realizadas por Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas. Foram validados os métodos de coleta e análise utilizados, segundo critério do *National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)*. Os resultados mostraram ausência de clorofórmio e apenas algumas amostras acusaram traços de tetracloreto de carbono, mas em 76,7% das amostras foi encontrado benzeno e em 100% foi encontrado tolueno, sendo estes em concentrações similares às encontradas na literatura estrangeira. Qualitativamente também foram encontradas as mesmas substâncias citadas nos ambientes interiores climatizados de outros países. Como conclusões foi verificada a existência de COV potencialmente nocivos para saúde, no ar interior de ambientes climatizados, mesmo com ausência de tabagismo. A metodologia adaptada para realizar as coletas e análises demonstrou ser uma alternativa viável e confiável em relação às existentes na literatura técnica. Também foi constatado que a maioria dos COV presentes no ar dos escritórios pesquisados tinham por fonte o ar externo e que os condicionadores de ar tipo *SPLIT* e de janela concentram as substâncias no ar interno, enquanto os condicionadores centrais promovem a diluição destas substâncias.

Palavras-chave: Compostos Orgânicos Voláteis; Interiores Climatizados; Poluição do ar de Interiores; Avaliação.

ABSTRACT

Machado RA. **Avaliação de compostos orgânicos voláteis em ambientes interiores climatizados** [Assessment of volatiles organics compounds in acclimatized indoor]. São Paulo (BR); 2003. [PhD Thesis – Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, Brazil].

Grounds for base the Portaria 176 of the Agencia Nacional de Vigilância Sanitária where the need of the rising of data is mentioned on the Volatile Organic Compounds existent in acclimatized indoor environments of occupational activities, they were lifted up the volatile organic compositions in acclimatized offices of the downtown of São Paulo in a qualitative way and quantified the presence of carbon tetrachloride, chloroform, benzene and toluene in these adapt, also comparing so much in a qualitative way the compounds volatile organic presents in the interior air as exterior, using for such a methodology based on the collection through with tubes activated charcoal and analysis for CG/MS. The collection methods and analysis second criterion of NIOSH were validated. The obtained results demonstrated that these atmospheres didn't possess chloroform, just in some the presence of carbon tetrachloride, however as traces, but in 76,7% it was found benzene and in 100% we found toluene being these two last in similar concentrations to found it in the international literature about the concentrations in other countries. Qualitative method also found the same substances mentioned in the acclimatized interior atmospheres of other countries. As conclusions were verified the existence of volatile organic compounds noxious to the health in the interior air of atmospheres done acclimatize without smoking, identifying and quantifying the presence of benzene. It was also verified that most of the volatile organic compounds presents in the interior air had for source the external air as well as that the conditioning of air type SPLIT and window concentrated the substances on the air while the one of the central type diluted these substances.

Keywords: Volatiles Organics Compounds. Acclimatized Indoor. Assessment

ABREVIATURAS

4-PC- 4-fenilciclohexeno

ACGIH- *American Conference of Governmental Industrial Hygienists.*

ASHRAE- *American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers.*

BRI- *Building-related illness* (doença relacionada com o edifício).

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente.

IARC- *International Agency for Research on Cancer.*

IDLH- *Immediately Dangerous to Life or Health Concentrations-* concentração máxima que uma pessoa pode suportar até trinta minutos caso fique sem proteção contra o agente tóxico sem sofrer danos irreversíveis à saúde.

IUPAC- *International Union of Pure and Applied Chemistry.*

NASA- *United States Aeronautics and Space Agency.*

NIOSH- *National Institute for Occupational Safety and Health.*

NIST- *National of Standard and Technology.*

NO_x- Óxidos nitrogenados na forma de gás, especificamente NO e NO₂.

OPAS- Organização Pan-Americana de Saúde.

OSHA- *Occupational Safety and Health Administration.*

SBS- *Sick Building Syndrome-* Síndrome do edifício doente.

SED- Síndrome do Edifício Doente

SIM- *Select ion monitoring* , monitoramento de um íon pelo espectrometro de massas.

USEPA- *United States Environmental Protection Agency.*

WHO- *World Health Organization.*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	Poluição do ar – Poluentes Orgânicos.....	14
1.2	Estudo dos Compostos Orgânicos.....	15
1.3	Caracterização dos Compostos Orgânicos	16
1.4	Ambientes interiores	17
1.5	Fontes de Compostos Orgânicos Voláteis.....	18
1.5.1	Fontes internas de Compostos Orgânicos Voláteis.....	18
1.5.2	Fontes de Compostos Orgânicos Voláteis em ambientes externos.....	22
1.6	Efeitos à saúde	23
1.6.1	Efeitos agudos dos Compostos Orgânicos Voláteis.....	24
1.6.2	Efeitos crônicos – carcinogenicidade e genotoxicidade	27
1.7	Benzeno e hidrocarbonetos clorados leves.....	29
1.7.1	Toxicidade.....	29
1.7.1.1	Benzeno.....	30
1.7.1.2	Clorofórmio.....	30
1.7.1.3	Tetracloro de carbono.....	31
1.7.1.4	Tolueno	31
1.8	Legislação.....	32
1.9	Revisão de metodologias analíticas e amostragens.....	33
1.9.1	Métodos de amostragem de compostos orgânicos no ar.....	33
1.9.1.1	Carvão ativado.....	33
1.9.1.2	Tenax.....	34
1.9.1.3	Sistemas multiadsorventes.....	34
1.9.1.4	Amostragem direta	34
1.9.1.5	Comparação de métodos de amostragem	35
1.9.2	Métodos de análise de compostos orgânicos voláteis.....	35
2	OBJETIVOS.....	37
2.1	Objetivo Geral.....	37
2.2	Objetivos Específicos.....	37

2.3 Hipótese	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 Região do estudo	38
3.2 Método de análise	38
3.2.1 Instrumentação analítica	41
3.2.2 Reagentes e padrões	41
3.2.2.1 Solução estoque	42
3.2.2.2 Padrões analíticos	42
3.2.3 Validação do sistema de detecção	42
3.2.3.1 Determinação do Limite de Detecção do Método Analítico	43
3.2.3.2 Determinação da Precisão e Recuperação do Método Analítico	43
3.3 Método de coleta	43
3.3.1 Materiais utilizados nas coletas	44
3.3.2 Validação do método de coleta	45
3.3.3 Avaliação do adsorvente e do dessorvedor	46
3.4 Pontos de amostra	46
3.5 Avaliação estatística das amostras	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1 Validação do sistema de detecção	51
4.1.1 Limite de Detecção do Método Analítico	51
4.1.1.1 Discussão do Limite de Detecção do Método Analítico	55
4.1.2 Precisão e Recuperação do Método Analítico	55
4.1.2.1 Cálculos utilizados para determinação da Precisão Recuperação do Método Analítico	55
4.1.2.2 Discussão sobre Precisão e Recuperação do Método Analítico	60
4.2 Validação do método de coleta	60
4.2.1 Discussão do método de coleta	61
4.3 Avaliação do adsorvente e dessorvedor	61
4.3.1 Discussão da avaliação do Adsorvente e Dessorvedor	63
4.4 Medições ambientais	63
4.4.1 Resultados Quantitativos	65
4.4.1.1 Discussão dos resultados quantitativos	80
4.4.2 Resultados Qualitativos	86
4.4.2.1 Discussão dos resultados qualitativos	101
4.5 Avaliação estatística das amostras	102
5 CONCLUSÕES	102

6 RECOMENDAÇÕES	104
7 BIBLIOGRAFIA	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Área “versus” micrograma de Tetracloreto de carbono para cálculo do limite de detecção.....	52
Figura 2	Área “versus” micrograma de clorofórmio para cálculo do limite de detecção.....	53
Figura 3	Área “versus” micrograma de benzeno para cálculo do limite de detecção.....	53
Figura 4	Área “versus” micrograma de tolueno para cálculo do limite de detecção.....	54
Figura 5	Comparação entre as amostras 1 (ar externo) e 2 (ar interno).....	68
Figura 6	Comparação entre as amostras 3 (ar externo), 4 (ar interno) e 5 (ar interno).....	68
Figura 7	Comparação entre as amostras 6 (ar externo), 7 (ar interno), 8 (ar interno) e 9 (ar interno).....	69
Figura 8	Comparação entre as amostras 10 (ar externo) e 12 (ar interno).....	69
Figura 9	Comparação entre as amostras 11 (ar externo) e 13 (ar interno).....	70
Figura 10	Comparação entre as amostras 14 (ar externo) e 15 (ar interno).....	70
Figura 11	Comparação entre as amostras 16 (ar externo) e 17 (ar interno).....	71
Figura 12	Comparação entre as amostras 18 (ar externo) e 19 (ar interno).....	71
Figura 13	Comparação entre as amostras 21 (ar externo), 20 (ar interno), 22 (ar interno) e 23 (ar interno).....	72
Figura 14	Comparação entre as amostras 25 (ar externo) e 24 (ar interno).....	72
Figura 15	Comparação entre as amostras 29 (ar externo) e 26 (ar interno).....	73
Figura 16	Comparação entre as amostras 27 (ar externo) e 28 (ar interno).....	73
Figura 17	Comparação entre as amostras 30 (ar externo) e 31 (ar interno).....	74
Figura 18	Comparação entre as amostras 32 (ar externo) e 33 (ar interno).....	74
Figura 19	Comparação entre as amostras 34 (ar externo) e 35 (ar interno).....	75
Figura 20	Comparação entre as amostras 36 (ar externo) e 37 (ar interno).....	75
Figura 21	Comparação entre as amostras 38 (ar externo) e 39 (ar interno).....	76
Figura 22	Comparação entre as amostras 40 (ar externo) e 41 (ar interno).....	76
Figura 23	Comparação entre as amostras 42 (ar externo) e 43 (ar interno).....	77
Figura 24	Comparação entre as amostras 44 (ar externo) e 45 (ar interno).....	77
Figura 25	Comparação entre as amostras 46 (ar externo) e 47 (ar interno).....	78
Figura 26	Comparação entre as amostras 48 (ar externo) e 49 (ar interno).....	78

Figura 27	Comparação entre as amostras 50 (ar externo) e 51 (ar interno)	79
Figura 28	Comparação entre as amostras 52 (ar externo), 53 (ar interno) e 54 (ar interno).....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação dos poluentes orgânicos de ambientes interiores	17
Tabela 2	Compostos orgânicos voláteis mais freqüentes e suas fontes	21
Tabela 3	Fatores de emissão para materiais que emitem vapores orgânicos	21
Tabela 4	Parâmetros de carcinogenicidade de poluentes do ar ambiental de interiores	23
Tabela 5	Tipo de padrão por massa de substância contida por mililitro	42
Tabela 6	Resumo dos tipos mais comuns para geração de atmosferas controladas e suas especificações	45
Tabela 7	Dados para cálculo do limite de detecção do tetracloreto de carbono	52
Tabela 8	Dados para cálculo do limite de detecção do clorofórmio	52
Tabela 9	Dados para cálculo do limite de detecção do benzeno	53
Tabela 10	dados para cálculo do limite de detecção do tolueno	54
Tabela 11	Teste de precisão para tetracloreto de carbono	56
Tabela 12	Teste de precisão para clorofórmio	57
Tabela 13	Teste de precisão para benzeno	58
Tabela 14	Teste de precisão para tolueno	58
Tabela 15	Resultados dos Coeficientes de Variação (Cv) das substâncias por experiência	59
Tabela 16	Teste de recuperação do método para tetracloreto de carbono	59
Tabela 17	Teste de recuperação do método para clorofórmio	59
Tabela 18	Teste de recuperação do método para benzeno	59
Tabela 19	Teste de recuperação do método para tolueno	59
Tabela 20	Áreas médias de seis análises de tubos de cada substância por períodos de amostragem	60
Tabela 21	Resultados das análises de tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno e tolueno por tubo no teste de nove horas de coleta	61
Tabela 22	Resultados de desvio padrão e CV por substância na coleta de nove horas	61
Tabela 23	Massa de substâncias inseridas nos tubos amostradores	62
Tabela 24	Eficiência de extração de tetracloreto de carbono	62
Tabela 25	Eficiência de extração de clorofórmio	62
Tabela 26	Eficiência de extração de benzeno	62
Tabela 27	Eficiência de extração de tolueno	63
Tabela 28	Condições ambientais por dia de coleta	63
Tabela 29	Identificação dos pontos de amostras por datas de coleta e análise	64
Tabela 30	Resultados das análises de tetracloreto de carbono (CCl ₄), Clorofórmio (HCCl ₃), benzeno e tolueno por amostra	66
Tabela 31	Relação de substâncias encontradas nas amostras de ar externo e interno pelo modo SCAN	86
Tabela 32	Comparação entre as amostras 1 e 2 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN	87
Tabela 33	Comparação entre as amostras 3, 4 e 5 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN	88

Tabela 34	Comparação entre as amostras 6, 7, 8 e 9 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN	89
Tabela 35	Comparação entre as amostras 10 e 12 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN	89
Tabela 36	Comparação entre as amostras 11 e 13 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN	90
Tabela 37	Comparação entre as amostras 14 e 15 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN	90
Tabela 38	Comparação entre as amostras 16 e 17 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN	91
Tabela 39	Comparação entre as amostras 18 e 19 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN	91
Tabela 40	Comparação entre as amostras 21, 20, 22 e 23 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN	92
Tabela 41	Comparação entre as amostras 25 e 24 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN	93
Tabela 42	Comparação entre as amostras 29 e 26 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN	93
Tabela 43	Comparação entre as amostras 27 e 28 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN	94
Tabela 44	Comparação entre as amostras 30 e 31 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN	94
Tabela 45	Comparação entre as amostras 32 e 33 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN.....	95
Tabela 46	Comparação entre as amostras 34 e 35 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN.....	95
Tabela 47	Comparação entre as amostras 36 e 37 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN.....	96
Tabela 48	Comparação entre as amostras 38 e 39 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN.....	96
Tabela 49	Comparação entre as amostras 40 e 41 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN.....	97
Tabela 50	Comparação entre as amostras 42 e 43 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN.....	97
Tabela 51	Comparação entre as amostras 44 e 45 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN.....	98
Tabela 52	Comparação entre as amostras 46 e 47 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN.....	99
Tabela 53	Comparação entre as amostras 48 e 49 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN.....	99
Tabela 54	Comparação entre as amostras 50 e 51 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN.....	100
Tabela 55	Comparação entre as amostras 52, 53 e 54 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN.....	100

1 INTRODUÇÃO

1.1 Poluição do ar – Poluentes orgânicos

Desde a Revolução Industrial no século XIX, na Europa e América do Norte, a quantidade de material residual gerado pelas atividades manufatureiras foi aumentando a tal ponto que atualmente são percebidas as conseqüências dessas atividades. O grande perigo representado pelas substâncias orgânicas semi-voláteis no ar se transformou numa evidência para a população no início do século XX (1915-1918), quando o exército alemão sintetizou as primeiras moléculas cloradas tóxicas utilizando-as como armas químicas. Os numerosos acidentes ocorridos revelaram a falta de domínio destes processos químicos pelos alemães. Isto direcionou, em 1921, o estabelecimento em Porto Downen na Grã Bretanha um centro de armas químicas. Um grupo de cientistas ficou encarregado de estudar a meteorologia da baixa troposfera e dispersão dos gases e aerossóis no ar.

Devido a isto, foram abertos campos para experimentos direcionados para guerra química, que mais tarde proporcionaram a derivação da equação de difusão usada até os tempos atuais para previsão da dispersão da pluma de gases não reativos (BLOEMEN e BURN, 1995).

A intensa adoção de máscaras usando materiais de carbono para reter poluentes orgânicos tóxicos foi outro ponto positivo advindos desta experiência; o mesmo princípio básico é explorado atualmente para coleta de compostos orgânicos no ar.

A descoberta de Haagen-Smit e Fox (1956) citado por Bloemen e Burn (1995), de que a produção de ozônio era responsável pela então denominada “*Los Angeles Smog*”, e que o *smog* (*smoke* + *fog*, ou seja, fumaça + neblina) era causado pela oxidação fotoquímica de misturas contendo compostos orgânicos e óxidos de nitrogênio (NO_x), provaram que as moléculas orgânicas voláteis eram também capazes de causar uma poluição secundária. Subseqüentemente isto acabou esclarecendo que a disseminação do uso de combustíveis fósseis para produção de energia e o aumento na demanda de novos produtos químicos para tornar a vida mais confortável, iria inevitavelmente estar associado com as drásticas mudanças na qualidade da atmosfera. Então foram feitos esforços para manter sob controle a emissão de poluentes orgânicos no ar. Para executar estas metas eficientemente, foram feitas pesquisas sobre compostos orgânicos como poluentes do ar. Estas pesquisas foram realizadas para avaliar as emissões, estudar as transformações químicas e físicas que ocorrem no ar, e mensurar a longo e curto prazos os efeitos a saúde humana e meio ambiente.

O desenvolvimento de ferramentas analíticas foram muito importantes para determinação exata de compostos orgânicos, junto com modelos matemáticos para previsão de concentrações aerométricas de poluentes primários e secundários. Baseado nos resultados destas investigações, os compostos orgânicos foram incluídos numa lista de poluentes de referência, designados para definição da qualidade da atmosfera. Embora o quadro completo de fontes e mecanismos de reação envolvendo estes poluentes não tenha sido bem compreendido ainda, o conhecimento acumulado nos últimos anos tem permitido uma melhor avaliação dos caminhos e interações destes poluentes no ambiente atmosférico e também a identificação de novos efeitos associados com estas emissões. O uso de modelos matemáticos facilitou a compreensão do complexo processo físico-químico que ocorre no ar, permitindo a previsão a curto e longo prazos de efeitos associados com estas emissões.

1.2 Estudo dos compostos orgânicos

Os compostos orgânicos são encontrados no ar de interiores, sendo que nas últimas décadas centenas de substâncias químicas foram identificadas. Embora as ocorrências da maioria das substâncias sejam em concentrações muito baixas, estas possuem relevância quanto ao risco oferecido

para a saúde humana. Alguns destes compostos são genotóxicos e até carcinogênicos.

A *World Health Organization* (WHO), preocupada com os impactos dos poluentes no ar de interiores, tem classificado os compostos orgânicos voláteis como uma das mais importantes classes de poluentes do ar. Os estudos da WHO tem descrito os possíveis efeitos para saúde humana, porém não quanto a informações mais detalhadas sobre o efeito total à saúde pública em relação aos poluentes orgânicos no ar de interiores (WHO, 1987). A relutância deste tipo de afirmação reside no grande número de substâncias encontradas, nas variadas concentrações nos ambientes e também na grande variedade de interiores os quais as pessoas ficam expostas. Complementando, a falta de conhecimento dos efeitos adversos para saúde associados com o grande número de compostos aos quais as pessoas são expostas também é fator limitante.

Atualmente, o nível de atenção tem crescido com relação à poluição do ar de interiores, tanto que o público em geral e os governos tem se voltado para este assunto com especial atenção. Está se tornando cada vez mais necessário combinar o conhecimento adquirido das experiências realizadas com a percepção dos químicos que atuam na área ambiental, com intuito de analisar as fontes e concentrações das espécies químicas encontradas, bem como sua distribuição nos ambientes.

De 23 a 27 de agosto de 1987 se reuniu em Berlin o *Working Group on Indoor Air Quality: Organic Pollutants*, após a 4th *International Conference on Indoor Air Quality and Climate*. O encontro aconteceu com a colaboração do Senado de Berlin, da WHO e do *Institute for Water, Soil and Air Hygiene*. O evento contou com treze conselheiros de sete países, bem como uma representação da *Commission of the European Communities* (WHO, 1987). O objetivo deste Grupo de Trabalho foi produzir uma avaliação multidisciplinar do impacto à saúde pública nos correntes níveis de exposição aos poluentes orgânicos em interiores. Para realizar isto, foi necessário consolidar a avaliação dos dados sobre a distribuição da concentração nos vários locais de estudo os quais os compostos orgânicos voláteis foram medidos sistematicamente. Embora estes estudos tenham sido feitos na Alemanha, Itália, Holanda e Estados Unidos com objetivos e protocolos diferentes, isto não invalidou as comparações entre os resultados. Os químicos ambientais do grupo de trabalho produziram uma sistemática levando em consideração os dados de exposição. Concomitantemente, os toxicologistas, físicos, ambientalistas e epidemiologistas revisaram os dados dos efeitos à saúde pública pelos compostos orgânicos que haviam sido medidos nas várias pesquisas, e apresentados ao grupo de trabalho.

Esta revisão simultânea produziu várias explicações para os impactos totais à saúde pública, bem como indicou alguns caminhos a serem percorridos para levantamento de informações sobre os impactos.

1.3 Caracterização dos compostos orgânicos

Estudos em pequena escala tem indicado que as concentrações de alguns compostos orgânicos no ar de interiores tem excedido os valores encontrados em ambientes externos. Entretanto, os dados foram insuficientes para permitir uma avaliação minuciosa dos níveis de exposição da população.

Nos últimos anos, o conhecimento sobre a ocorrência de compostos orgânicos no ar de interiores tem crescido muito devido ao aumento do número de estudos realizados nos diferentes países. Estudos realizados na Alemanha, Itália, Holanda e Estados Unidos indicaram a presença de vários compostos orgânicos voláteis em concentrações suficientes para estimar a exposição para população em geral (WHO, 1987).

Pesquisas realizadas para determinar as freqüências de distribuição de poluentes do ar de

interiores, ou das populações expostas, geralmente não consideram a variação dos poluentes do ar de interiores, mas frações tais como compostos orgânicos “voláteis” ou “semi-voláteis”. Desde que se iniciou a diferenciação entre estas frações, a WHO realizou vários estudos para categorizar os variados poluentes do ar encontrados em interiores dividindo-os em quatro grupos como indicado na Tabela 1.

Os grupos ou categorias foram definidos pela variação dos pontos de ebulição, embora não existam limites bem definidos entre as categorias. A razão para esta categorização pode ser definida pelos diferentes métodos de amostragem dos poluentes do ar. A polaridade de algumas substâncias determina a grande distância entre os pontos de ebulição dentro de uma mesma categoria. Devido a este fato também a simples categorização por ponto de ebulição não se aplica a algumas substâncias, pois a reatividade também influencia negativamente nesta categorização.

Tabela 1- Classificação dos poluentes orgânicos de ambientes interiores

Categoria	Descrição	Abreviatura	Faixa do ponto de ebulição (°C)	Elemento de coleta
1	Compostos Orgânicos	COMV	<0 a 50-100	Adsorção em carvão ativado
2	Compostos Orgânicos Voláteis	COV	50-100 a 240-260	Adsorção em <i>Tenax</i> , carvão ativado
3	Muito Voláteis (gases) Compostos Orgânicos Semi-Voláteis	COSV	240-260 a 380-400	Adsorção em espuma de poliuretano ou XAD-2
4	Compostos Orgânicos associados com Material Particulado ou Material Particulado Orgânico	MPO	>380	Jogo de filtros

Fonte: WHO, 1987.

1.4 Ambientes interiores

Nos últimos anos tem crescido as evidências científicas de que o ar de interiores tem se tornado mais poluído do que o ar externo de cidades industrializadas. Pesquisas indicam que as pessoas passam aproximadamente 90% do seu tempo em interiores (USEPA, 1995). Então para algumas pessoas o ar de certos ambientes pode provocar mais danos à saúde do que o ar externo de cidades reconhecidamente poluídas. Também, pessoas que possam ter se exposto a poluentes de interiores por longos períodos são freqüentemente mais susceptíveis aos efeitos da poluição do ar. Neste grupo incluem-se crianças, idosos e doentes crônicos, especialmente os que sofrem de doenças respiratórias e cardiovasculares. (verificar)

Enquanto os níveis de poluentes de fontes individuais podem não oferecer risco significativo à saúde, muitos ambientes possuem mais do que uma fonte de poluição para o ar interno, sendo que estas fontes emitem seus poluentes simultaneamente dentro do ambiente interno podendo oferecer assim sérios riscos à saúde.

Entende-se por ambientes interiores o interior de: veículos, casas, apartamentos, escritórios, bibliotecas, ou seja, qualquer confinamento a que o ser humano esteja sujeito por um período, seja este longo ou curto, domiciliar, recreativo, ocupacional, comercial, etc..

Estudos da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), tem encontrado níveis de poluição de várias substâncias orgânicas de 2 a 5 vezes maior em ambientes fechados do que ao ar livre. Durante várias horas imediatamente após certas atividades, como pintura, os níveis chegam a ser 1000 vezes maior em relação ao ambiente externo (USEPA, 1995).

Muitas pessoas trabalham em edifícios com sistema de ventilação e ar condicionado; sendo que estes deveriam ser concebidos para prover ar com temperatura confortável e determinado nível de umidade, livre de concentrações perigosas de poluentes. Porém, alguns tendem a não dedicar a justa atenção ao processo de ventilação necessário ao ambiente. Estes processos tipicamente incluem a entrada de ar externo, condicionamento e mistura com o ar interno, boa distribuição do ar no ambiente e renovação adequada. A qualidade do ar de interiores pode deteriorar quando a manutenção destes processos for inadequada. Por exemplo, dióxido de carbono pode se acumular no ar interior de edifícios sempre que a renovação do ar não for adequada (WHO, 1995).

1.5 Fontes de compostos orgânicos voláteis

Dividem-se em fontes internas e externas, sendo que as internas são influenciadas pelas

características dos materiais utilitários, de decoração e de construção.

1.5.1 Fontes internas de compostos orgânicos voláteis

A poluição do ar de interiores é causada pelo acúmulo de contaminantes que são primariamente gerados internamente e outros de origem externa, porém em cidades com alto grau de urbanização a predominância dos poluentes do ar de interiores é de origem externa (BRICKUS e AQUINO NETO, 1999). Estes poluentes podem ser gerados por uma fonte específica e limitada ou por várias fontes além de poderem ser gerados periodicamente ou continuamente. Fontes comuns de poluição do ar de interiores incluem tabagismo, materiais de construção, mobílias, equipamentos, materiais de limpeza, máquinas fotocopiadoras, inseticidas, carpetes, tapetes e outras fontes (OSHA, 1994).

Estudos preliminares sobre ambientes internos foram realizados no fim dos anos 70 nos países escandinavos. Mølhav (1982) citado por Bloemen e Burn (1995), demonstrou que alguns materiais de construção comuns, usados em construções escandinavas, emitiam compostos orgânicos. Sufert e Abraham (1982) encontraram níveis altos de benzeno e tolueno associados ao armazenamento de revistas e jornais em casas alemãs.

Segundo a USEPA vários compostos orgânicos voláteis tem sido identificados em ambientes onde o tabagismo é permitido, sendo que 60% de todas as casas e locais de trabalho nos Estados Unidos estão contaminados inclusive por substâncias carcinogênicas, como o benzeno. A USEPA também verificou que o ar expelido pela respiração dos fumantes continha dez vezes mais benzeno quando comparado com não fumantes. A quantidade de benzeno estava relacionada diretamente com a quantidade de alcatrão e de nicotina presentes no cigarro. Outra fonte de emissão importante nos EUA é a queima de combustíveis em interiores, como aquecedores a querosene e fornos a lenha, que podem emitir tanto compostos orgânicos voláteis como semi-voláteis (USEPA, 1994).

Knöppel e Schauenburg (1987) citados por Bloemen e Burn (1995), estudaram emissões de produtos de uso doméstico (detergentes, ceras, lustra-móveis) encontrando: alcanos, alcenos, álcoois, ésteres e terpenos.

Girman e Hodgson (1987) em estudos realizados câmaras, com removedores de tinta residenciais, encontraram concentrações altas de cloreto de metileno nas situações mais realísticas (BLOEMEN e BURN,1995).

A *United States National Aeronautics and Space Agency* (NASA) mediu emissões orgânicas de 5000 materiais ou produtos usados em missões espaciais. Em torno de 3000 destes materiais ou produtos estão no comércio para uso do público em geral. As principais substâncias químicas emitidas pelos materiais ou produtos testados, em ordem de abundância, foram: tolueno, em 1896 materiais ou produtos, metiletilcetona, em 1261 e xilenos em 1111 (BLOEMEN e BURN,1995).

Um estudo de 41 dias foi realizado por Berglund (1987) em conjunto com a *American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers* (ASHRAE) utilizando uma câmara com materiais de construção pertencentes a uma pré-escola antiga. Este estudo indicou que os materiais tinham absorvido cerca de 30 compostos orgânicos voláteis os quais foram reemitidos na câmara nos 30 primeiros dias do estudo, porém apenas 13 dos compostos orgânicos voláteis originalmente presentes continuaram a ser emitidos até o final, indicando que apenas estes compostos orgânicos voláteis pertenciam aos materiais e não eram fruto de outras fontes (BLOEMEN e BURN, 1995).

Outro estudo, feito por Seifert e Schmahl (1987), citados por Bloemen e Burn (1995), sobre

adsorção de compostos orgânicos voláteis e compostos orgânicos semi-voláteis em materiais como: madeira compensada e têxteis, concluiu que a adsorção de compostos orgânicos voláteis foi relativamente pequena. Estudos da USEPA indicam que são altas as variações de emissões de várias substâncias químicas para materiais usados. Para materiais de base líquida tais como: tintas e adesivos, a maioria dos compostos orgânicos voláteis pode ser emitida nas primeiras horas ou nos primeiros dias de aplicação. Outros estudos da USEPA em construções novas indicaram que as concentrações de 8 das 32 substâncias químicas medidas nos dias imediatamente após o término da construção, eram cem vezes maiores se comparadas com o ambiente externo; as substâncias mais abundantes encontradas foram: xilenos, etilbenzeno, etiltolueno, trimetilbenzeno, decano e undecano. O tempo de permanência destas substâncias no interior dos ambientes variaram de 2 a 6 semanas (USEPA,1994). Novas construções podem levar até 6 meses para que as concentrações de compostos orgânicos voláteis diminuam chegando assim ao nível de edifício antigo. Para materiais de construção secos tais como: carpetes e produtos de madeira prensada, as emissões são continuadas, porém com nível baixo por longos períodos. O formaldeído liberado de produtos da madeira prensada podem ser emitidos vagarosamente com tempo de permanência de vários anos (WHO,1986).

De acordo com estudos recentes, o 4-fenilciclohexeno (4-PC), um produto de reação do butadieno-estireno contido nos carpetes, é o principal composto orgânico volátil emitido dos carpetes após os primeiros dias de fabricação. Esta substância é a responsável pelo odor característico de carpete novo.

As principais categorias de substâncias tóxicas no tocante a exposição humana são: desodorantes de banheiros e *sprays* para odorização de ambientes. Sendo uma das funções destes produtos também a persistência no ambiente, estes ficam por semanas nos ambientes. A maior parte dos compostos orgânicos voláteis utilizados nestes produtos são: p-diclorobenzeno, limoneno e o a-pineno. O limoneno (essência de limão) e o a-pineno (essência de pinho) também estão presentes em alguns materiais de limpeza. Também é crescente o uso destes produtos no Brasil (BRICKUS e AQUINO NETO, 1999)

Nos Estados Unidos, em 1991 a USEPA declarou que era conhecido o efeito carcinogênico da fumaça do cigarro (BLOEMEN E BURN,1995).

Três grandes estudos de compostos orgânicos voláteis, envolvendo de 300 a 800 casas, foram feitos na Holanda por Lebrecht (1986), na Alemanha por Krause (1987) e nos Estados Unidos por Wallace (1987). Outro estudo também foi feito no nordeste da Itália, em 15 casas, por De Bortoli (1986) todos citados em WHO (1989). Foram observadas concentrações notavelmente similares para maioria dos orgânicos, indicando fontes de compostos orgânicos voláteis similares nestes países. Uma exceção foi o clorofórmio, muito encontrado nos Estados Unidos na faixa de 1 a 4 mg/m³, mas não encontrado na Europa. Isto era esperado devido ao fato de que a cloração da água é utilizada nos Estados Unidos, mas não na Holanda e Alemanha.

Pontos relevantes destes estudos:

- Níveis encontrados dentro das casas e edifícios antigos (>1 ano de construção) são, em vários casos, maiores do que os níveis de ambientes externos.
- Edifícios novos (<1 mês de construção) apresentam concentrações de compostos orgânicos voláteis (alifáticos e aromáticos) cem vezes maiores que ambientes externos, caindo para 10 vezes após 2 a 3 meses do término da construção, no que se refere à emissão proveniente de tintas e adesivos.
- Mais de 500 compostos orgânicos voláteis foram identificados em quatro edifícios em Washington, DC (WHO, 1987).

A Tabela 2 descreve os compostos orgânicos voláteis mais encontrados em pesquisas no ar

de interiores na Europa e Estados Unidos.

A Tabela 3 mostra as quantidades de compostos orgânicos voláteis que podem estar sendo liberados para os ambientes interiores.

Tabela 2 - Compostos orgânicos voláteis mais frequentes em interiores e suas fontes

Composto	Principais fontes de emissão
Acetona	Cosméticos
Álcoois	Álcool de limpeza, agentes de limpeza
Aromáticos (tolueno, xilenos, etilbenzeno, Trimetilbenzenos)	Tintas , adesivos, gasolina, combustão
Alifáticos (octano, decano, undecano)	Tintas , adesivos, gasolina, combustão
Benzeno	Fumaça de cigarro, escapamento de veículos
Tetracloroeto de carbono	Fungicidas, inseticidas
Clorofórmio	Chuva torrencial, produtos utilizados em lava-louças e em lava-roupas, produtos de limpeza
P-diclorobenzeno	Desodorantes de ambientes, naftalina
Formaldeído	Madeira prensada
Cloreto de metileno	Solventes de tintas e tintas
Estireno	Fumaça de cigarro
Tetracloroetileno	Roupas lavadas a seco
1,1,1 tricloetano	Roupas lavadas a seco e aerossóis
Tricloroetileno	Cosméticos, partes eletrônicas, bebidas, esodorizantes
Terpenos	Perfumados, tecidos, fumaça de cigarros, alimentos, betume

Fonte: Bloemen e Burn, 1995.

Tabela 3 - Fatores de emissão (mg/m^2 de superfície/hora) para alguns materiais que emitem vapores orgânicos

Material	Substância emitida	Fator de Emissão
PRODUTOS DE MADEIRA Prensada	Acetona	28,9 - 47,2
	Propanol 2	2,8 - 9,4
	Butanol 2	1,3 - 3,9
	Hexanol	10,2 - 30,2
	Benzaldeído	8,8 - 19,1
	Benzeno	3,4 - 8,1
	Alifáticos e alifáticos oxigenados	27
	Aromáticos	1,1
	Halogenados	0,14
MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO, MOBÍLIA E PRODUTOS DOMÉSTICOS.		
Adesivos	Compostos alifáticos, alifáticos oxigenados, aromáticos e halogenados	>5000
Látex de calafetação		637
Tinta látex		249
Adesivo de carpete		234
Borracha preta de molde		103
Cabo de telefone, molde de vinil, carpete		30-60

continua

Material	Substância emitida	Fator de Emissão
MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO, MOBÍLIA E PRODUTOS DOMÉSTICOS		
Tintas em geral	Benzeno	120±29
	1,1,1-tricloroetano	31±15
	n-undecano	1.500±350
Cola de papel de parede e carpete	1,2-dicloroetano	180 - 310
	1,1,1-tricloroetano	84 - 260
	Etilbenzeno	nd - 77
	p-xileno	26 - 150
	n-decano	190 - 545
	n-undecano	300 - 500
Materiais de limpeza e inseticidas	Clorofórmio	15.000 ± 250
	1,1,1-tricloroetano	37.000 ± 15.000
	Tetracloroeto de carbono	71.000 ± 5.300
Naftalina	p-diclorobenzeno	1.050 - 5.900*

*Emissão em mg/cm²

Fonte: Cralley, 1990.

1.5.2 Fontes de compostos orgânicos voláteis em ambientes externos

Nos ambientes externos, os compostos orgânicos voláteis mais comuns são encontrados em áreas com grande número de indústrias e com denso tráfego de veículos, sendo que os níveis destes compostos no ar chegam a ser inferiores que os de interiores, em determinados casos (USEPA, 1994).

Nos Estados Unidos o *Clean Air Act* de 1990 exigiu que a USEPA inserisse no *National Ambient Air Quality Standards* – NAAQS vários compostos químicos para regulamentação naquele país como poluentes do ar externo, mas produtos como pesticidas e solventes demonstraram ser mais agressivos e persistentes em interiores. (confirmar essa informação e a lógica do final com o início da frase)

Para alguns hidrocarbonetos, a principal fonte externa é a evaporação de compostos da gasolina ou os gases de escapamento dos veículos. Dependendo do tipo de veículo, a evaporação de certos compostos aromáticos como: benzeno, xilenos, tolueno e etilbenzeno, pode ser até seis vezes maior no interior do veículo devido à posição do tanque de combustível e seu isolamento (BLOEMEN e BURN, 1995).

No entanto, as fontes de compostos orgânicos voláteis são muito variadas, tanto em interiores como em ambientes externos. Torna-se assim importante, em pesquisas relacionadas ao ar de interiores, verificar se determinado composto orgânico volátil não possui como sua fonte principal o ambiente externo. Um exemplo disto pode ser a detecção de um composto orgânico volátil proveniente de solventes de tintas. Pode-se ter como fonte a própria parede do ambiente interior, mas se o edifício teve suas paredes externas recém pintadas, provavelmente este fato pode influenciar nos resultados obtidos.

A Região Metropolitana de São Paulo – RMSP, possui denso tráfego de veículos, sendo que, segundo dados de 2001 da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, sobre a qualidade do ar em São Paulo, indicaram que os automóveis participaram com a emissão de 395 mil toneladas por ano de hidrocarbonetos totais, o equivalente a 96% da emissão destes compostos para a atmosfera, enquanto que os processos industriais participaram com 12 mil toneladas por ano (CETESB, 2002). Os compostos orgânicos voláteis estão contidos nos hidrocarbonetos totais. No centro de São Paulo a participação dos veículos deve ser maior ainda, ou seja, próxima a 100% das emissões de hidrocarbonetos totais, já que a presença de emissões industriais na região é pouco

significativa.

Segundo a CETESB, no cálculo total da emissão de hidrocarbonetos não é considerado somente o lançamento proveniente da queima de combustíveis, mas também a evaporação dos combustíveis dentro do sistema de alimentação dos veículos e da estocagem e venda nos postos e distribuidoras de combustível (CETESB, 2002).

Colón e col. (2001) reportou dados sobre compostos orgânicos voláteis em estudo realizado no ar externo da cidade de São Paulo em novembro de 1998. A Tabela 4 mostra os resultados das análises para alguns compostos aromáticos cuja amostragem foi feita por tubos amostradores, bem como de medições feitas em Los Angeles, reportadas por Colón e Col (2001). A estação Cerqueira César encontra-se relativamente próxima da área objeto do estudo desta Tese e a região desta Estação caracteriza-se também por ter contribuição tipicamente de emissões veículos. Os dados desta Tabela 4 mostram que as concentrações na cidade de São Paulo e também na estação Cerqueira César são mais altas que as de Los Angeles, cidade onde a contribuição das emissões veiculares é também muito alta.

Tabela 4 - Concentrações médias (ppb em volume) de alguns compostos orgânicos voláteis no ar da cidade de São Paulo, em novembro de 1998, obtidas com tubos amostradores e de estudo em Los Angeles, feito por Lonneman.

Composto Orgânico Volátil	Média de 6 estações em São Paulo	Estação Cerqueira César	Los Angeles (EUA)
Benzeno	2,5	3,5	1,7
Tolueno	15,1	11,9	5,1
Etilbenzeno	3,5	2,3	0,7
m,p - xileno	7,8	5,3	2,6
o-xileno	2,4	2,0	0,9
1,3,5- trimetil benzeno	0,7	0,7	0,4
1,2,4-trimetil benzeno	2,3	2,6	0,9

Fonte: Colón e col. (2001)

1.6 Efeitos sobre a saúde

Os efeitos provocados por compostos orgânicos voláteis cobrem uma grande diversidade de respostas variáveis provenientes de efeitos indesejáveis como odores e irritações, através de efeitos tóxicos que modificam ou interferem no funcionamento normal de órgãos ou tecidos. Estes efeitos possuem características que variam com o tempo, no início existe a percepção aguda do odor, mas logo o organismo chega a adaptação, tendo por consequência uma ação irritante que aumenta devido a exposição prolongada, chegando até à manifestação de efeitos de genotoxicidade, o seja, a capacidade

de modificar a informação genética, devido ao acúmulo do poluente no organismo (WHO, 1987).

Quanto aos efeitos sensoriais, estes possuem uma concentração limite que abaixo desta o organismo não percebe efeito algum, e isto também ocorre para a toxicidade que afeta sistemas de órgãos e tecidos, mas geralmente é aceito que os efeitos genotóxicos não possuem tais limiares (WHO, 1987).

1.6.1 Efeitos agudos dos compostos orgânicos voláteis

Os principais efeitos agudos relacionados aos compostos orgânicos voláteis vão de irritação sensorial a efeitos comportamentais, neurotóxicos, hepatotóxicos e genotóxicos. As concentrações nas quais estes efeitos ocorrem são usualmente muito maiores do que aquelas observadas no ar de interiores. Exposição a misturas de compostos orgânicos voláteis pode ser uma importante causa da Síndrome do Edifício Doente (WHO, 1999).

Os possíveis efeitos agudos dos compostos orgânicos voláteis em geral incluem irritação nos olhos, nariz e garganta, danos ao sistema nervoso central, dores de cabeça e lapsos de memória. Estes sintomas são facilmente observados em pessoas que convivem em construções novas ou em edifícios recém reformados (WHO, 1997). Desconforto, lacrimejamento, espirro, tosse, náusea e dispnéia também tem sido observados, dependendo da concentração de formaldeído no ambiente (WHO, 1999).

Alguns efeitos agudos tem a possibilidade de estarem relacionados com a Síndrome do Edifício Doente - SED (*Sick Building Syndrome - SBS*), podendo ser relacionada com sintomas que afetam os ocupantes de edifícios, sendo que estes diminuem quando os ocupantes se ausentam do edifício. Estes sintomas não são correlacionados exatamente com poluentes específicos ou fontes de poluição dentro do edifício (OSHA, 1994). Segundo a definição da WHO em 1983, esta síndrome está relacionada com a redução da produtividade do trabalhador sendo que um edifício é classificado como doente quando o número de trabalhadores com reclamações de mal-estar ultrapassa 20%.

Um comitê da WHO em 1984 sugeriu que mais de 30% dos edifícios novos e reformados no mundo podem ser objeto de reclamações relacionadas com a qualidade do ar de interiores. Frequentemente estas condições são temporárias, mas alguns edifícios ficam com problemas por longo tempo. Algumas vezes os problemas com ar de interiores resultam de um péssimo projeto do edifício ou atividades inadequadas pelos seus ocupantes.

Alguns fatores que contribuem para esta síndrome são:

- Ventilação inadequada: até a metade do Século 20 (ou Século XX), o padrão de ventilação para edifícios era de aproximadamente de 15 pés cúbicos por minuto (25,5 m³/hora) de ar externo para cada ocupante do edifício, com função primordial de diluir ou remover odores corporais. Como resultado da crise do petróleo em 1973, ocorreram medidas de conservação de energia nos Estados Unidos, resultando em uma redução da quantidade de ar de renovação para 5 pés cúbicos por minuto (8,5 m³/hora) por ocupante. Em alguns casos esta redução demonstrou ser inadequada para a saúde de algumas pessoas expostas. A ventilação inadequada aliada ao aquecimento interno dos edifícios e sistemas de distribuição de ar mal projetados poderia estar correlacionada com a síndrome. Em um esforço para alcançar um nível aceitável de qualidade do ar com economia de energia, a ASHRAE revisou os padrões de ventilação para retornando ao mínimo de 15 pés cúbicos por minuto de ar externo por pessoa (20 pés cúbicos por minuto em escritórios). Pode-se requerer um valor superior a 60 pés cúbicos por minuto para alguns espaços (como locais com fumantes) dependendo das atividades realizadas conforme determinação da norma ASHRAE 62-1989 (USEPA, 1995);

- Presença de poluentes químicos provenientes de fontes internas: São exemplos de fontes internas: adesivos, carpetes, tapeçaria, produtos manufaturados de madeira, máquinas copiadoras, pesticidas e produtos de limpeza, que podem emitir compostos orgânicos voláteis, incluindo formaldeído. O tabagismo pode contribuir de forma razoável para aumento do nível de compostos orgânicos voláteis como, por exemplo, o benzeno, também com outras substâncias tóxicas e material particulado respirável.
- Presença de poluentes químicos vindos de fontes externas: o ar externo que entra em um edifício é uma fonte de poluição. Por exemplo, poluentes provenientes da exaustão de motores de automóveis, respiros de encanamentos de instalações sanitárias e da exaustão de banheiros e cozinhas podem penetrar em edifícios nos casos de captação de ar mal localizadas, janelas e outras aberturas. Também, produtos de combustão podem penetrar em edifícios próximos a garagens.
- Presença de contaminantes biológicos: bactérias, pólen e vírus são tipos de contaminantes biológicos. Estes contaminantes podem ser originários de água estagnada que se acumula em dutos, umidificadores e drenos ou em lugares onde a água seja coletada. Insetos ou pássaros podem também ser fontes de contaminação biológica. Sintomas físicos como tosse, dores no tórax, febre, arrepios constantes, dores musculares, alergias resultando em irritações nas membranas mucosas e congestionamento nas vias respiratórias podem ser relacionados com a contaminação biológica. Uma bactéria encontrada em ambiente interno, a Legionella, é a causa da doença do legionário que afeta indivíduos com deficiência imunitária e da febre Pontiac que é semelhante à gripe, porém em indivíduos saudáveis, sendo que estas doenças ocorrem como um tipo de pneumonia (WHO,1994). Segundo citado por Petillo (2002), a denominação de “doença do legionário” se deve ao surto de pneumonia que afetou pessoas da região circunvizinha de um hotel na cidade de Filadélfia na década de 1970. A doença afetou primeiramente os participantes da convenção anual da Legião Americana em 1976 e foi provocada por uma bactéria até então desconhecida, que encontrou no sistema de ventilação do hotel condições propícias para o seu desenvolvimento e ainda, um grupo de indivíduos com imunodeficiência senil, chegando a provocar óbitos.

Embora a causa ou causas da Síndrome do Edifício Doente não sejam perfeitamente definidas, os compostos orgânicos voláteis sempre estão sob suspeita. Estudos de laboratório mostraram que certos sintomas (dores de cabeça e irritação dos olhos) podem ser produzidos por compostos orgânicos voláteis em concentrações de 5 a 25 mg/m³, enquanto medições indicam que os níveis de compostos orgânicos voláteis não excedem 1 a 2 mg/m³ nos edifícios doentes (WHO, 1997).

Em quatro estudos europeus e um estudo americano foram ministrados questionários a milhares de trabalhadores de escritórios na tentativa de aprender mais sobre queixas relacionadas a saúde e o edifício de trabalho. Os estudos europeus foram realizados por: na Grã-Bretanha por Wilson e Hedge (1987), na Dinamarca por Slov (1989), na Suécia por Stenberg (1990) e na Holanda por Preller (1990), todos citados por Bloemen e Burn (1995). O estudo dos Estados Unidos foi feito na cidade de Washington. Todos os estudos europeus envolveram um grande número de edifícios (28 a 61 edifícios), ao passo que o estudo americano envolveu apenas quatro. Os pesquisadores europeus puderam comparar, por exemplo, construções com ventilação natural e construções com ventilação mecânica. Por outro lado, o estudo americano envolveu muito mais funcionários do que os europeus; sendo possível testar o efeito sobre uma população maior, bem como o efeito das emissões dos carpetes novos em dois edifícios. Slov (1989) também fez um censo com 4.369 funcionários em 28 edifícios. Numa comparação direta das frequências dos sintomas nestes casos foi considerado muito difícil face aos diferentes critérios adotados para os sintomas; o critério mínimo para uma resposta positiva, variou de dois dias por ano no estudo britânico e cerca de cem dias por ano para o estudo

dinamarquês.

No estudo americano, 2 dos 4 edifícios estudados tinham carpetes novos, sendo que 100 pessoas ficaram doentes com sintomas relacionados a este item conforme citado por Bloemen e Burn (1995). No início estes sintomas pareciam relacionados provavelmente com as emissões de compostos orgânicos voláteis do carpete novo ou do adesivo, embora exista a possibilidade do carpete antigo ter liberado esporos e estes causarem reações alérgicas. Neste estudo americano foi investigado o efeito à saúde de pessoas em áreas com carpete novo, e encontrou-se apenas sintomas relacionados com a garganta como: secura, inflamação e rouquidão, sendo que estes são típicos para carpetes novos.

Embora os sintomas da SED sejam freqüentemente de menor intensidade, eles podem ser um fator de peso na redução da produtividade. Por exemplo, no estudo dos Estados Unidos, metade dos 4.000 funcionários que responderam ao questionário citaram dor de cabeça de um a dois dias por semana. Contabilizando, apenas em termos numéricos, tem-se até cerca de 200.000 dores de cabeça por ano. Se cada dor de cabeça causar dez minutos de perda de tempo no trabalho, isto gera em torno de quatro anos-homem de perda de tempo. Hall (1992) em seu trabalho citado por USEPA (1994) mensurou como ser de US\$ 8,00 o valor para uma dor de cabeça não freqüente. Estes valores, se considerarmos 4.000 trabalhadores como força de trabalho, pode-se chegar a US\$ 32.000,00 que corresponde a uma perda de 10 a 15 homens-ano de trabalho. Dores de cabeça foram citadas em 16% dos casos, no estudo dos Estados Unidos, e outros sintomas como febre, resfriados, gripes foram apenas de 2 a 3%.

No Brasil, foi realizado por Petillo (2002) um estudo específico sobre desinfetantes de uso geral em interiores (instalações sanitárias), onde se constatou até 49 mg/m³ de formaldeído no ar, tendo sido inclusive necessário o uso de protetor respiratório para realizar as amostragens. Também neste mesmo estudo se constatou incompatibilidade na legislação sanitária brasileira, do Ministério da Saúde, Portaria MS Nº 15/1988, que permite o uso de qualquer concentração de formaldeído em desinfetantes de uso geral doméstico e profissional, sendo que deste mesmo Ministério tem-se a Resolução ANVISA nº 9/2003, que recomenda não utilizar produtos que contenham formaldeído em ambientes de uso público e coletivo.

As doenças relacionadas com o edifício também conhecidas como *Building-related Illnesses* (BRI), que podem ser correlacionadas com um poluente específico ou fonte poluidora de um edifício (OSHA, 1994), também podem ser correlacionadas com efeitos agudos provocados por compostos orgânicos voláteis.

Algumas características indicam a ocorrência destas doenças: ocupantes do edifício apresentam sintomas como tosse, dores no tórax, febre, arrepios constantes e dores musculares; os sintomas podem ser clinicamente definidos e possuem causas claras; os queixosos podem ter recuperação demorada após deixar o edifício (WHO, 1994).

Em São Paulo verificou-se também, em estudo realizado em 1994 (ASSUNÇÃO, 1997), alguns sintomas relacionados com o edifício, como: dor de cabeça, tosse, resfriado, dores no corpo, entre outros. Este estudo especificamente foi realizado em um escritório climatizado na região da Avenida Paulista.

1.6.2 Efeitos crônicos

Estes efeitos estão relacionados com a exposição prolongada a substâncias tóxicas, mas a relação causa-efeito não é facilmente estabelecida. A proteção contra estas exposições se faz através dos seguintes passos: identificação da fonte, levantamento do risco e gerenciamento ou redução do risco. Em contraste com outros efeitos tóxicos, não há concentração limiar para substâncias com

potencial de genotoxicidade ou de carcinogenicidade o que torna ainda mais difícil o seu controle (WHO, 1999).

Genericamente são três as formas para identificação do risco: estudos epidemiológicos de populações humanas, estudos toxicológicos usando animais como cobaias e testes de laboratório *in vitro*.

Os testes de laboratório *in vitro* indicam o potencial de mutagenicidade, os testes em animais determinam o potencial carcinogênico em organismos vivos, e estudos epidemiológicos humanos determinam a força da associação entre a exposição ao poluente ou poluentes com relação à ocorrência de câncer. A maioria das avaliações do potencial de carcinogênese e os modelos matemáticos são baseadas em testes com animais (WHO, 1987). Atualmente, os métodos para avaliar o risco de carcinogênese são considerados insatisfatórios.

Existe um método que utiliza os resultados de estudos de longo prazo estabelecendo o potencial carcinogênico de um dado produto químico, e então extrapola os resultados de animais para o homem, considerando também extrapolação de altas doses para baixas doses, assumindo que não há desvio. Estes tipos de extrapolações são os pontos fracos do método. Por exemplo, uma espécie pode ser metabolicamente diferente de outra, ou pode ter um mecanismo melhor de reparação de DNA, o qual indica um efetivo desvio. (WHO, 1987).

Um segundo método utiliza um animal para estudo de toxicidade de curto prazo e a partir do resultado procura estimar o potencial carcinogênico. Este é baseado na premissa que toxicidade é correlata à carcinogenicidade. Se esta premissa for considerada como totalmente verdadeira, muitas substâncias químicas poderão ser consideradas carcinogênicas, sem que se realizem testes de carcinogenicidade (BLOEMEN e BURN, 1995).

Nos Estados Unidos, o primeiro método padronizado empregado foi o da USEPA, que estima os limites superiores para potenciais de carcinogênese de mais de 50 substâncias, incluindo os compostos orgânicos voláteis. Sendo que este método seleciona o ponto mais expressivo dentre vários pontos e apenas os resultados das espécies de animais mais sensíveis são usadas para extrapolação para humanos; o resultado é considerado super estimado – o potencial verdadeiro pode não ser tão grande, ou seja, o valor pode ser bem inferior. Esta é a falha do método, ele não estima o valor “melhor”, apenas o valor do limite superior, sendo que todas essas avaliações dependem dos resultados de uma equipe de estudo para estimar a população exposta, eles tendem a concordar que os compostos orgânicos voláteis como: benzeno e clorofórmio oferecem alto risco à saúde da população.

Na mais recente estimativa de risco (BLOEMEN e BURN, 1995), seis compostos orgânicos voláteis: benzeno, cloreto de vinilideno, p-diclorobenzeno, clorofórmio, cloreto de metileno e tetracloro de carbono excederam por um fator de dez o risco mínimo aceitável ou seja o nível de 10^{-6} , ou seja uma chance em um milhão em desenvolver câncer.

A *International Agency for Research on Cancer* (IARC) classifica as substâncias químicas de acordo com a evidência de carcinogenicidade relativas a literatura mundial. Os grupos reconhecidos são:

Grupo 1 - O agente é carcinogênico para humanos (evidências suficientes de carcinogenicidade em humanos).

Grupo 2A - O agente é provavelmente carcinogênico para humanos (evidências limitadas de carcinogenicidade em humanos e suficientes evidências em experiências com animais).

Grupo 2B - O agente pode vir a ser carcinogênico para humanos (evidências inadequadas de carcinogenicidade em humanos, mas suficiente em animais, ou evidências limitadas em humanos e insuficientes em animais).

Grupo 3 - O agente não pode ser classificado como carcinogênico para humanos.

Grupo 4 - O agente não é provavelmente carcinogênico para humanos (evidências indicam que não é carcinogênico em animais).

Diferentes países utilizam a classificação da IARC para identificar carcinogênese em humanos com fins de regulamentação, e cada país a interpreta de sua forma dando um significado particular a sua classificação. Os compostos identificados na Tabela 5 possuem grau de consistência nas diversas pesquisas realizadas em âmbito mundial. Estas substâncias são consideradas possuidoras de propriedades genotóxicas e/ou carcinogênicas citadas por Bloemen e Burn (1995).

Os efeitos genotóxicos podem ser avaliados diretamente pelo estudo nos efeitos em animais ou em seus descendentes. Como por exemplo observar anomalias cromossômicas.

1.7 Benzeno, tolueno e hidrocarbonetos clorados leves

Verifica-se pela classificação da IARC, que o benzeno é considerado como carcinogênico para humanos (grupo 1). Por esta mesma classificação o clorofórmio, tetracloreto de carbono, 1,2-diclorometano e o tricloroetileno, todas estas substâncias com menos de quatro carbonos na cadeia e todas cloradas (hidrocarbonetos halogenados), foram consideradas carcinogênicas para animais (grupo 2B). O benzeno é também a única substância com estudos epidemiológicos humanos demonstrando a possível influência dos níveis ambientais de exposição no risco de câncer; dois estudos demonstraram que crianças de mães fumantes morrem de leucemia duas vezes mais que crianças de mães não fumantes. A proporção maior de mortalidade é consistente com níveis elevados de benzeno no ar expelido pelos fumantes (BLOEMEN e BURN, 1985).

Para a *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH) o benzeno é considerado classe A1, ou seja, carcinogênico para humanos.

O clorofórmio e o tetracloreto de carbono, como mostrado na Tabela 3, são encontrados em inseticidas e produtos de limpeza, contribuindo para a poluição de interiores. Não obstante, também foram classificados como 2B na escala da IARC. Além disso, segundo a ACGIH estes agentes tóxicos clorados são considerados classe A2 – suspeitos de serem carcinogênicos para humanos.

Portanto, estas três substâncias: benzeno, clorofórmio e tetracloreto de carbono, oferecem iminente risco à população que se expõe em interiores contaminados por estes agentes tóxicos.

1.7.1 Toxicidade

Toxicidade é a propriedade característica dos agentes, como por exemplo, o benzeno, tolueno e substâncias cloradas, de promoverem efeitos nocivos às estruturas biológicas, através de interações físico-químicas (OGA, 1996).

Na seqüência, são descritas as principais características toxicológicas do benzeno, tolueno, clorofórmio e tetracloreto de carbono, substâncias essas de interesse na verificação do ar de interiores devido suas características nocivas.

1.7.1.1 Benzeno

As principais vias de absorção do benzeno são a respiratória e a cutânea. Parte do benzeno inalado (30%) é imediatamente eliminado pela expiração e o restante se distribui pelo organismo. Devido sua alta solubilidade em gordura, o benzeno absorvido se acumula nos tecidos na razão direta de seu conteúdo lipídico. A gordura funciona como um reservatório e a eliminação do benzeno é vagarosa. Cinquenta por cento do benzeno absorvido é biotransformado predominantemente no

figado, com formação de derivados mais hidrossolúveis para facilitar sua excreção através dos rins. O processo de biotransformação também ocorre na medula óssea conforme descrito por Carvalho e col. (1995) citados por Pesquero (2001).

O benzeno interfere no sistema produtor de células sanguíneas podendo causar efeitos como a leucopenia (redução do número de glóbulos brancos), anemia (redução drástica do número de glóbulos vermelhos), trombocitopenia (redução do número de plaquetas) e leucemia conforme citado por Pesquero (2001). A absorção de benzeno também provoca efeitos tóxicos no sistema nervoso central.

Sintomas típicos de contaminação: irritação nos olhos, pele, nariz e sistema respiratório, dores de cabeça, náuseas, anorexia, fadiga e dermatites (NIOSH, 2001).

Recomendação de limite de exposição segundo o NIOSH: concentração média ponderada pelo tempo de 0,1 ppm ou 0,3 mg/m³ (NIOSH, 2001).

1.7.1.2 Clorofórmio

A absorção por inalação é de 60 a 80% para humanos. Após ingestão o clorofórmio é quase que totalmente absorvido tanto por animais como por humanos, também existe absorção pela pele (BLOEMEN e BURN, 1995)

O clorofórmio é distribuído pelo corpo inteiro. As concentrações mais altas são encontradas nos tecidos gordurosos, sangue, pulmões, rins e sistema nervoso. O clorofórmio também passa pela placenta. Ele pode ser metabolizado por um citocromo até fosgênio, o qual reage com cisteína ou glutatona. Nesta biotransformação existe a formação de monóxido de carbono. Os pulmões eliminam o monóxido de carbono. Pessoas obesas possuem maior dificuldade de eliminar tanto o monóxido de carbono como o próprio excesso de clorofórmio do corpo (OGA,1996). No entanto, em grandes doses o clorofórmio pode levar a pessoa à hipotensão, depressão respiratória e miocárdica, chegando até ao óbito (MERCK,1996).

Para contaminações por clorofórmio com altas concentrações os problemas acima citados são conhecidos, porém para pequenas doses diárias ainda são necessários estudos para verificação dos efeitos ao ser humano.

Sintomas típicos de contaminação: irritação nos olhos e pele, vertigens, dores de cabeça, confusão mental, náuseas, exaustão física entre outros (NIOSH, 2001).

Recomendação de limite de exposição segundo o NIOSH: concentração média ponderada pelo tempo de 2 ppm ou 9,78 mg/m³ (NIOSH, 2001).

1.7.1.3 Tetracloroeto de carbono

O tetracloroeto de carbono é rapidamente absorvido pelos pulmões, pele e tubo digestivo (OGA, 1996). Ele é um depressor do sistema nervoso central produzindo danos ao cérebro. Também produz, quando em contato com o sistema respiratório, danos às mucosas e narcose. Os casos fatais descritos na literatura são devidos à nefrotoxicidade, insuficiência cardíaca e hepatotoxicidade (OGA, 1996)

Quando em exposição crônica, a pessoa começa sentindo dores nos rins culminando com desequilíbrios visuais. Como também é um hepatotóxico na exposição prolongada provoca necrose, fibrose e tumores. O contato direto e prolongado com a pele provoca dermatites. Várias substâncias como etanol, isopropanol, fenobarbital e bezopireno tem mostrado potencial para efeitos sinérgicos quando combinadas com o tetracloroeto de carbono (MERCK,1996 e OGA,1996).

Sintomas típicos de contaminação: irritação nos olhos, pele, náuseas, vômitos, falta de coordenação física, secreção de bile, fadiga, tontura, perturbação mental e dores de cabeça e nos rins (NIOSH, 2001).

Recomendação de limite de exposição segundo o NIOSH: média ponderada pelo tempo de 2 ppm ou 12,6 mg/m³ (NIOSH, 2001).

1.7.1.4 Tolueno

O tolueno é rapidamente absorvido quando inalado podendo comprometer os pulmões ao longo do tempo. A inalação por tempo prolongado resulta em disfunção orgânica crônica do cérebro associada com atrofia cerebelar. A maior parte do tolueno inalado é metabolizado a ácido benzóico, o qual é conjugado com glicina no fígado formando o ácido hipúrico, sendo este excretado pela urina (BLOEMEN e BURN, 1995). No aparelho cardiovascular o tolueno provoca arritmias no coração (bradicardia e fibrilação ventricular), infarto do miocárdio e morte súbita. O tolueno não possui efeitos tóxicos crônicos sobre a medula óssea. No sistema ginecológico e reprodutor ele pode produzir distúrbios menstruais, aumento de prolapso uterino e da parede vaginal, malformações fetais e distúrbios do crescimento fetal (OGA, 1996).

O contato cutâneo ao tolueno, em exposição prolongada ou repetida pode causar ressecamento da pele devido à perda de óleo (da oleosidade) natural da pele (BLOEMEN e BURN, 1995)

Sintomas típicos de contaminação: irritação nos olhos e nariz, dores de cabeça, euforia, parestesia, fadiga muscular, insônia, pupilas dilatadas, danos aos rins e dermatite (NIOSH, 2001).

Recomendação de limite de exposição segundo o NIOSH: concentração média ponderada pelo tempo de 100 ppm ou 377 mg/m³ (NIOSH, 2001).

1.8 Legislação

A legislação ambiental brasileira, por meio da resolução CONAMA n° 3 de 28 de junho de 1990, fixou padrões de qualidade do ar externo, para Partículas Totais em Suspensão, Fumaça, Partículas Inaláveis, Dióxido de Enxofre, Monóxido de Carbono, Dióxido de Nitrogênio e Ozônio (BERNARDO e FAVORETO, 2001).

Nesta resolução n° 3, são definidos Padrões Primários de Qualidade do Ar, como sendo as concentrações de poluentes que, se ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Foram definidos também Padrões Primários de Qualidade do Ar como sendo as concentrações máximas de poluentes para proteção ao bem estar da população e mínimo efeito ao meio ambiente (BERNARDO e FAVORETO, 2001).

Estes padrões poderiam ser extrapolados para interiores, pois considera-se inclusive exposição continuada de pessoas sensíveis, como crianças e idosos, mas todo o escopo da Resolução é para poluentes da atmosfera externa. No entanto, os poluentes que estão afetando o ar externo podem passar, em parte, para o interior de ambientes, e esse passa a ser uma fonte externa.

Para cobrir a lacuna referente à poluição do ar de interiores, o Ministério da Saúde publicou a Portaria n° 3523, de 28 de agosto de 1998, referente à qualidade do ar de interiores climatizados.

Nesta Portaria foi definido, no seu artigo 2°, que seria confeccionado pelo Ministério da Saúde um Regulamento Técnico, o qual estabelecerá padrões de qualidade do ar de interiores climatizados e toda forma de controle e pré-requisitos de instalação de sistemas climatizados. No seu artigo 4°, item i, é definida a Síndrome dos Edifícios Doentes, a qual é dada importância nesta Portaria devido ao seu caráter persistente quando não atendidos os requisitos de manutenção previstos nesta

Portaria.

Confirmando o preconizado na Portaria Nº 3523, o Ministério da Saúde, por meio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, publicou a Resolução Nº 176 de 24 de outubro de 2000, a qual contou, na sua confecção, com a colaboração de associações, institutos, faculdades, fundações, além do Ministério do Meio Ambiente e da Organização Pan-Americana de Saúde - OPAS.

A Resolução nº 176 foi revisada e atualizada com dados adquiridos em dois anos de experiência e publicada no Diário Oficial da União em 20 de janeiro de 2003 com o título Resolução – RE nº 9, de 16 de janeiro de 2003. Esta Resolução abrange orientações técnicas sobre Padrões Referenciais de Qualidade do Ar Interior em ambientes climatizados artificialmente, de uso público e coletivo, valores máximos recomendáveis para contaminação biológica, química e parâmetros físicos do ar interior. Quanto à identificação das fontes poluentes, foram definidas quatro Normas Técnicas:

- NT 001 - Método de amostragem e análise de bioaerosol em ambientes interiores.
- NT 002 - Método de amostragem e análise da concentração de dióxido de carbono em ambientes interiores.
- NT 003 - Método de amostragem. Determinação de temperatura, umidade e velocidade do ar em ambientes interiores.
- NT 004 - Método de amostragem e análise de concentração de aerodispersóides em ambientes interiores.

Esta Resolução indica em dois quadros (I e II), recomendações para controle de possíveis fontes de poluentes em interiores. No Quadro II da Resolução, são citados os compostos orgânicos voláteis e os compostos orgânicos semi-voláteis, bem como suas possíveis fontes no ambiente interior e algumas medidas de correção para minimizar o problema. O item V desta Resolução, intitulado Fontes Poluentes, recomenda que sejam adotadas as possíveis fontes citadas nos Quadros I e II, onde encontra-se a referência sobre compostos orgânicos voláteis para fins de pesquisa e também com propósito de levantar dados sobre a realidade brasileira, assim como para avaliação e correção das situações encontradas. No entanto, as Normas Técnicas citadas não englobam amostragem ou análise de compostos orgânicos voláteis.

1.9 Revisão de métodos de amostragem e análise para compostos orgânicos

As metodologias para verificação de compostos orgânicos no ar englobam geralmente a amostragem e o método de análise na mesma metodologia, porém para entender os vários métodos são descritos a seguir os métodos de amostragem separados dos métodos de análise.

1.9.1 Métodos de amostragem de compostos orgânicos no ar

1.9.1.1 Carvão ativado

Historicamente, o método de coleta para exposição ocupacional é o de bombeamento da amostra de ar através de adsorvente (carvão ativado) para concentrar os compostos orgânicos voláteis, sendo estes então posteriormente dessorvidos com dissulfeto de carbono, quando da execução da análise da amostra.

No início dos anos 1980 foram desenvolvidos monitores passivos com carvão ativado para amostragem ocupacional. O princípio de operação destes monitores é a difusão, e são recomendados para avaliação por 8 horas seguidas correspondente ao dia de trabalho, para poder comparar com os padrões de exposição ocupacional. Entretanto, os processos de manufatura destes monitores deixavam

resíduos de compostos orgânicos voláteis no carvão ativado, ocasionando incerteza nas medições devido ao fato de que as concentrações ambientais estarem no nível de partes por bilhão. Porém, o alto nível de contaminação de fundo do material adsorvente pode ser compensado pelo maior tempo de amostragem, uma semana ou mais, e assim esta técnica pode ser adotada em muitos estudos sobre poluição do ar em ambientes internos (BLOEMEN e BURN, 1995).

1.9.1.2 Tenax

Os problemas de resíduos de fundo com o carvão ativado, bem como problemas em obter adsorventes químicos recuperáveis, indicou o caminho para pesquisas para obtenção de outros adsorventes.

Um polímero denominado comercialmente *Tenax* (polímero do óxido de 2,6-difenil fenileno) foi largamente adotado durante os anos 70 como um adsorvente mais seguro para o nível de ppb do que o carvão ativado (USEPA, 1984). *Tenax*, devidamente limpo, possui um resíduo de fundo de compostos orgânicos voláteis muito baixo. Ele também é estável acima de 250°C, o que o classifica como propício para técnica de dessorção térmica, porém não tão indicado para dessorção por solvente. A desvantagem do *Tenax* é a produção artificial de fenol, pois este participa da cadeia polimérica bem como o benzaldeído, por exemplo, o *Tenax* demonstrou uma ineficiência muito grande na adsorção de muitos orgânicos voláteis como o cloreto de vinila. (BLOEMEN e BURN, 1995)

1.9.1.3 Sistemas multiadsorventes

No final dos anos 1980, foi desenvolvido um sistema combinando *Tenax* e carvão Ativado. Foram desenvolvidos novos tipos de carvão ativado como *Spherocarb*, *Carbosieve*, estes com a função de obter menor resíduo de fundo.

Utilizando um sistema com adsorventes em série, aplicando em geral o *Tenax* como primeiro adsorvente e carvão ativado como segundo, o *Tenax* coleta a parte de maior ponto de ebulição dos compostos orgânicos voláteis e o carvão ativado coleta os de menor ponto de ebulição que passam pelo *Tenax*. Os sistemas também podem utilizar três adsorventes: *Tenax*, *Amborsorb* e *Spherocarb* ou *Carbosieve*. Todos esses sistemas permitem a coleta de uma grande variedade de compostos orgânicos voláteis. (BLOEMEN e BURN, 1995)

1.9.1.4 Amostragem direta

Este método foi desenvolvido nos anos 1970 para amostragem em ambientes abertos evitando a passagem pela adsorção e desorção, a qual gera contaminação (entretanto, isto requer uma grande sensibilidade por parte do sistema de detecção). O método pode envolver amostragem em tempo real em laboratórios móveis, com injeção direta da coleta da amostra de ar para um *trap* frio ligado a um cromatógrafo a gás; ou amostrando em um *canister* de alumínio polido ou aço para posterior análise em laboratório. (BLOEMEN e BURN, 1995)

1.9.1.5 Comparação de métodos de amostragens

Os métodos de amostragem não são simples e nem mesmo únicos para se transformarem em padrões mundiais, tanto para amostragem atmosférica como para interiores. Nos Estados Unidos segundo Bloemen e Burn (1995), os dois métodos preferidos são os que utilizam *Tenax* ou *Canister*. Estes dois métodos foram comparados sob condições controladas em uma casa desocupada. Foram injetados na casa: 3, 9 e 27 mg/m³ de compostos orgânicos voláteis. Os resultados mostraram que os dois métodos estão em concordância. Porém, em recente estudo realizado com amostragens, tanto com tubos adsorvedores e *canisters* em São Paulo, indicaram que para compostos como aromáticos por exemplo, a amostragem com tubos mostrou variação menor. Também foi citada a dificuldade de

trabalhar com *canisters* devido ao elevado peso e tamanho, alto custo e necessidade de mão de obra especializada para seu correto manuseio (COLÓN e col.,2001).

Na Europa segundo Bloemen e Burn (1995), os dois métodos mais comuns são os que utilizam tubos com *Tenax* ou Carvão Ativado. Um estudo empregando ambos os métodos encontrou alta consistência nos níveis de compostos orgânicos voláteis totais no carvão ativado. A diferença pode ser devida à presença de alguns compostos orgânicos muito voláteis como pentano e isopentano, os quais são adsorvidos pelo carvão ativado, porém com pouca retenção pelo *Tenax* (BLOEMEN e BURN,1995).

1.9.2 Métodos de análise de compostos orgânicos voláteis

As amostras são geralmente analisadas por separação em cromatografia gasosa. Três formas de detecção são comumente usadas: detecção por ionização de chama, captura de elétrons e espectrometria de massas. Apenas a cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas tem a capacidade de identificar os componentes sem a necessidade de injeção de padrões analíticos. Os detectores cromatográficos por ionização de chama ou captura de elétrons não são capazes de detectar substâncias químicas que eluem no mesmo tempo de retenção. Também, a resposta do detector por ionização de chama é insatisfatória para clorados e outros halogenados, tanto que não são indicados para estes tipos de amostras. (COLLINS, BRAGA e BONATO,1990)

O espectrômetro de massas, através de fragmentação de substâncias separadas anteriormente pela coluna cromatográfica, identifica as substâncias comparando sua seqüência de fragmentos com uma biblioteca interna. Os métodos indicados pela USEPA para análise de compostos orgânicos voláteis são o *Compendium Method TO-14A- Determination of Volatile Organic Compounds (VOC) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography* (USEPA,1999); *Compendium Method TO-15 – Determination Of Volatile Organic Compounds (VOC) in Air Collected in Specially- Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography Mass-Spectrometry (GC/MS)* (USEPA,1999); *Method TO-1 – Method for the determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Tenax Adsorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)* (USEPA,1984) e *Method –TO 2 – Method for the Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air by Carbon Molecular Sieve Adsorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)* (USEPA,1984). Sendo que os métodos TO-1 e TO-2 datam de 1984. Estes foram aperfeiçoados pelos métodos TO-14 A e TO-15 que datam de janeiro de1999. Os métodos da USEPA citados compreendem amostragem e análise, porém estes tratam a amostra da mesma forma, ou seja, passa-se um volume de ar por tubo empacotado com adsorvente (TO-1 e TO-2) ou coletam a amostra através de um *canister* de aço inoxidável (TO-14A e TO-15) e passam a amostra para um tubo com multi-adsorventes para concentração dos compostos orgânicos voláteis, posteriormente liberando-os através de uma dessorção térmica indo para um *trap* a baixa temperatura e posterior aquecimento para liberação das substâncias para análise em sistema de cromatografia gasosa/espectrometria de massas (CG/EM) ou apenas por cromatografia gasosa (CG) com detectores específicos como ionização de chama, captura de elétrons ou um conjunto com os dois detectores. Estes métodos proporcionam a vantagem de coletar a amostra e analisá-la sem o efeito de diluição, ou seja, pode coletar um volume pequeno de amostra que mesmo assim será representativo. Os métodos TO-1 e TO-2, respectivamente indicam a coleta de amostra por tubos com adsorventes *Tenax* e *Carbon Molecular Sieve* (peneira molecular de carbono), mas estes não possuem uma metodologia de amostragem automática como indicado nos métodos TO- 14 A e TO- 15.

Nos métodos TO- 14 a e TO-15, é englobada a evolução dos sistemas de coleta de amostras

utilizando *canisters* para amostragem onde a eficiência para retenção de compostos orgânicos voláteis é significativa em relação aos métodos TO-1 e TO-2 porém, não invalidando-os tanto que a USEPA os mantém para consulta e utilização em forma de opção caso o interessado não disponha dos outros recursos indicados nos métodos TO-14 A e TO-15. No método TO-2 é citado que o mesmo pode ser usado por laboratórios “simples”, ou seja, que não possuam recursos como a desorção térmica. Porém, Pellizzari (1984) mostrou que o sistema de amostragem com tubos de *Tenax*, com posterior desorção térmica e criogenia (métodos USEPA) faz com que as substâncias tenham possibilidade de reação entre si devido ao fato de estarem concentradas a baixas temperaturas e submetidas posteriormente a aquecimento, provocando resultados distorcidos.

Brancaleoni (1999) cita o problema de coletar as amostras com adsorventes hidrofóbicos, que são maioria dentre os conhecidos, os quais retêm uma determinada quantidade de água e devido a isso, os volumes amostrados são os menores possíveis comprometendo o volume de amostra devido ao efeito criogênico nos sistemas indicados pelos métodos da USEPA. A solução proposta por Brancaleoni é o *Graphitized Carbon Black* (carbono grafítizado), o qual possui uma performance melhor que os indicados no método TO-17 da USEPA.

Como um sistema alternativo à desorção térmica, Schuh e col. (1997), indicaram e utilizaram a desorção com solvente capaz de extrair todas as substâncias adsorvidas de interesse, porém, como condição analítica, a quantidade de ar amostrada deve ser maior do que em relação à desorção térmica. Lamb e col. (1980) e Kahl e col. (1999) também citam e utilizam em seus estudos, esta técnica como alternativa para análise de compostos orgânicos voláteis.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a presença de compostos orgânicos voláteis tóxicos, em ambientes interiores climatizados com fins ocupacionais, isentos de tabagismo, e contribuir para a elaboração de normas que visem o controle de compostos orgânicos voláteis tóxicos nesses ambientes.

2.2 Objetivos específicos

Avaliar a presença e a concentração de benzeno, clorofórmio, tetracloreto de carbono e tolueno no ar de escritórios climatizados, com ausência de tabagismo, no centro da Cidade de São Paulo;

Determinar os compostos orgânicos voláteis presentes no ar dos ambientes pesquisados, classificando-os por abundância (frequência);

Correlacionar os compostos orgânicos voláteis encontrados nos ambientes estudados com suas possíveis fontes internas;

Analisar os compostos orgânicos voláteis presentes no ar externo para verificar correlação com os compostos orgânicos voláteis encontrados no ar dos ambientes internos estudados;

Adaptar metodologia de amostragem e análise, baseando-se nos métodos indicados pelo NIOSH para compostos orgânicos voláteis;

Comparar os resultados obtidos nos ambientes estudados com as concentrações citadas na literatura internacional;

Comparar os resultados obtidos em relação aos diferentes tipos de sistemas de

condicionamento de ar presentes nos ambientes estudados;

Mostrar a necessidade de monitorar os compostos orgânicos voláteis, carcinogênicos ou não, em ambientes interiores climatizados, com intuito de controlar as fontes de emissões de poluentes para evitar/amenizar os sintomas relacionados com a Síndrome do Edifício Doente e da Doença Relacionada com o Edifício.

2.3 Hipótese

Existem compostos orgânicos voláteis nocivos a saúde humana no ar de interiores climatizados de fins ocupacionais, isentos da prática de tabagismo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Região do Estudo

A região escolhida para o desenvolvimento do estudo foi a cidade de São Paulo, especificamente o centro da cidade nas áreas compreendidas pelas ruas: Consolação, Maria Antonia, Piauí, Itambé, Maria Borba e Amaral Gurgel, além do Elevado Costa e Silva e o campus de uma universidade localizada dentro do perímetro das ruas Consolação, Maria Antonia, Piauí e Itambé.

Estas áreas foram escolhidas devido ao intenso movimento de veículos, existência de postos de gasolina nas proximidades, principalmente na Rua da Consolação, a existência de escritórios de variados tipos, com diferentes conformações de materiais internos e também com diferentes tipos de condicionadores de ar.

No tocante aos condicionadores de ar trabalhou-se com interiores climatizados com:

- Ar condicionado tipo janela, ou seja, aparelho instalado na janela ou na parede do escritório;
- Sistema de ar condicionado tipo *SPLIT*;
- Central de ar condicionado de grande porte, ou seja, sistema que atua condicionando o ar de todo o andar de um edifício.

O ponto em comum com todos os escritórios foi a ausência da prática do tabagismo no interior dos mesmos.

A época do ano escolhida para coleta de amostras foi o verão, pois se caracteriza pelas altas temperaturas médias diárias e por conseqüência o uso efetivo de condicionadores de ar.

Todas as amostras de escritórios tiveram como comparativo direto as amostras do ar externo ao seu sistema de condicionamento de ar.

3.2 Método de Análise

A metodologia analítica utilizada foi baseada nos métodos NIOSH 1003 (1994a), NIOSH 1500 (1994b) e NIOSH 1501 (1994c), respectivamente relacionados com halogenados, hidrocarbonetos e aromáticos. Também por similaridade com os métodos NIOSH seguiu-se os métodos OSHA 05 para clorofórmio, OSHA 07 para vapores orgânicos, OSHA 12 para benzeno e OSHA 111 para tolueno.

Estes métodos possuem pontos em comum como a coleta das amostras através de tubos de vidro com preenchimento de carvão ativado succionados por bombas de baixa vazão, desorção das substâncias coletadas por dissulfeto de carbono e análise via cromatografia gasosa. A técnica cromatográfica destes métodos cita que a análise deva ser realizada em coluna empacotada e detector por ionização de chama. Porém, para detecção de substâncias na ordem de mg/L faz-se necessário o uso de detetores cromatográficos com sensibilidade para tal concentração. Os detetores de captura de

elétrons (específicos para halogenados) e detectores por ionização de chama, sendo que este último citado em todos os métodos anteriores como sistema de detecção na ordem mg/Kg possuem sensibilidade para detecção a nível mg/L, porém não são todas as substâncias contempladas por estes com repetibilidade de resultados. Um dos detectores com sensibilidade para captar concentrações na ordem de mg/L é o Espectrômetro de Massas.

Portanto para se realizar as análises cromatográficas alterou-se o sistema de detecção de Ionização de Chama para Massas e, por conseguinte a coluna cromatográfica utilizada foi do tipo capilar, pois os Espectrômetros de Massas trabalham apenas com este tipo de coluna, a qual possui uma resolução melhor de picos cromatográficos quando comparado com a resolução de uma coluna empacotada.

A seqüência analítica citada pelos métodos NIOSH foi seguida desde a coleta, preparação da amostra, análise e calibração com padrões. Realizamos as análises da seguinte forma:

- Coleta da amostra conforme o item 3.3.
- Retirada do tubo com a amostra do gelo seco para que gradualmente voltasse à temperatura ambiente.
- Desorção das substâncias contidas no carvão ativado do tubo passando este carvão para um frasco limpo de 3 mL com tampa e em seguida adicionando com uma seringa de vidro de 1000 mL o volume de 1 mililitro de dissulfeto de carbono, tampando e agitando esporadicamente o frasco por trinta minutos.
- Injeções de 2mL da amostra desorvida pelo dissulfeto de carbono no cromatógrafo através do sistema de injeção automática tanto para análise quantitativa como para qualitativa.
- Obedecendo o mesmo processo de desorção, o mesmo foi realizado para tubo com carvão ativado sem amostra como prova em branco.
- Mediante o resultado fornecido pelas áreas dos picos das amostras injetadas foram injetados padrões para elaboração de curva analítica para quantificação de benzeno, clorofórmio, tetracloreto de carbono e tolueno.

As análises quantitativas foram realizadas no modo de monitoramento de íons selecionados (SIM) do Espectrômetro de Massas e as análises qualitativas pelo modo de varredura de íons (SCAN). Por este modo a identificação das substâncias foi realizada através de comparação com a biblioteca interna NIST/USEPA/NIH do equipamento com mais de 128.000 espectros de massas.

Na análise quantitativa pelo modo SIM especificou-se os cinco principais fragmentos das moléculas a serem quantificadas e estes foram monitorados. Para determinar quais seriam estes fragmentos injetou-se no cromatógrafo as substâncias isoladamente e verificou-se a abundância relativa dos fragmentos. Este processo de cinco fragmentos foi necessário devido a similaridade entre tetracloreto de carbono e clorofórmio e também benzeno e tolueno.

Para quantificação de tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno e tolueno seguiu-se esta forma de cálculo:

$$A_s - A_b = A$$

Procurar com A, a equivalência na curva de calibração da substância, obtendo o valor para M em mg.

$$M/V = C \text{ em mg/L}$$

Relação:

$$1 \text{ ppm v} \rightarrow x \text{ mg/m}^3 \text{ ou mg/L}$$

$$C_p \rightarrow C \text{ mg/L}$$

$$C_p \times 1000 = C_b \text{ ppb v}$$

Área da substância na amostra (A_s) – área da substância no branco (A_b) {ambas corrigidas pelo seu coeficiente de desorção} = (A) área efetiva da substância na amostra

Utilizou-se a curva de calibração da substância para com o valor de A chegar a quantidade em massa da substância na amostra (M) sendo a unidade em micrograma.

Dividiu-se a massa M pelo volume (V) de ar amostrado. Encontrou-se assim a concentração (C) da substância na amostra na unidade de mg/L.

Segundo NIOSH (2001), as relações de transformação da unidade de ppm v para mg/m³ são:

$$1 \text{ ppm v de benzeno} = 3,19 \text{ mg/m}^3$$

$$1 \text{ ppm v de tolueno} = 3,77 \text{ mg/m}^3$$

$$1 \text{ ppm v de CCl}_4 = 6,29 \text{ mg/m}^3$$

$$1 \text{ ppm v de HCCL}_3 = 4,88 \text{ mg/m}^3$$

Considerando que se a unidade mg/m³ for dividida por 1000 equivale a mg/L, pode-se relacionar o resultado de C para uma determinada substância diretamente com a relação anteriormente citada obtendo o resultado (C_p) em ppm v. Sendo que para obter o resultado em ppb v (C_b) basta multiplicar o C_p por 1000.

Segundo a IUPAC as unidades ppm e ppb estão em desuso em química, porém nesta tese – foco Saúde Pública/Poluição do Ar - utilizamos tais unidades pois as referências bibliográficas fizeram uso destas para reportarem os resultados de compostos orgânicos no ar de interiores. Estabeleceu-se assim uma comparação direta de unidades.

3.2.1 Instrumentação analítica

O equipamento utilizado para as análises foi um Espectrômetro de Massas modelo GCMS-QP5050A, marca Shimadzu, pertencente à Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho (FUNDACENTRO/MTb) com a configuração:

Analisador de íons; quadrupólo com pré-quadrupólo; fonte de ionização – Impacto de elétrons de 70 eV (1600 Kcal/mol); varredura de íons (*full scan*) ou monitoramento de íons selecionados (SIM). O cromatógrafo a gás que pertence ao sistema é um modelo GC-17AA, marca Shimadzu. A coluna cromatográfica utilizada é indicada para compostos orgânicos voláteis, com fase estacionária composta de 7% de metilcianopropil e 7% de fenil silicone (média polaridade), marca Quadrex, com 30 metros de comprimento, 0,32 milímetros de diâmetro, 0,25 mm de espessura de filme e temperatura máxima de trabalho 290° C. As condições de análise cromatográfica foram:

- Temperatura do injetor: 200° C
- Volume de injeção: 2 mL
- Razão de divisão da amostra: 1:5
- Vazão da coluna: 1,4 mL/min
Programação do forno: 35° C por 5 minutos, rampa de 5° C/min até 80° C mantendo esta temperatura até 19 minutos de análise.

- Temperatura do Espectrômetro de Massas: 250° C.

3.2.2 Reagentes e padrões

Foram utilizados como padrões cromatográficos: benzeno, clorofórmio, tetracloreto de carbono e tolueno; todos com grau de pureza cromatográfica. Para desorção das substâncias adsorvidas pelo carvão ativado nos tubos de amostragem, utilizou-se dissulfeto de carbono com grau de pureza cromatográfica conforme citado nos métodos NIOSH 1003 (1994a), NIOSH 1500 (1994b) e NIOSH 1501 (1994c).

A seguir a rastreabilidade das substâncias utilizadas:

- Tetracloreto de carbono – marca Aldrich, lote CI00739CI
- Clorofórmio – marca Merck, lote 1156174
- Benzeno – marca Fluka, lote 11217/1
- Tolueno – marca Fluka, lote 12002/1
- Dissulfeto de carbono – marca Alfa Aesar, lote D15H14.

Os padrões preparados para quantificação das substâncias de interesse das amostras foram preparados em dissulfeto de carbono. Todos os padrões externos utilizados foram preparados no dia da análise se baseando também nos resultados obtidos nas amostras. As concentrações dos padrões de trabalho foram de mg/L, pois segundo a literatura técnica consultada, como por exemplo Cheng (1999), Perry (1997) e Srivastava e col. (2000), as concentrações de compostos orgânicos voláteis em interiores estão em torno de ppb volume.

3.2.2.1 Solução estoque

A solução estoque (SL) foi preparada com auxílio de uma balança analítica com precisão de 0,01 mg e micro-seringas de vidro, sendo que sua composição ficou:

- 880 mg/mL de benzeno em dissulfeto de carbono
- 870 mg/mL de tolueno em dissulfeto de carbono
- 1590 mg/mL de tetracloreto de carbono em dissulfeto de carbono
- 1500 mg/mL de clorofórmio em dissulfeto de carbono

3.2.2.2 Padrões analíticos

Foram preparados padrões com as seguintes concentrações iniciais para contemplar os testes de validação e também as análises das amostras:

Padrão 1	20mL de SL em 2mL de CS ₂
Padrão 2	10mL de SL em 2mL de CS ₂
Padrão 3	5mL de SL em 2mL de CS ₂
Padrão 4	5mL de SL em 4mL de CS ₂
Padrão 5	2,5mL de SL em 4mL de CS ₂
Padrão 6	2,5mL de SL em 8mL de CS ₂

Demonstra-se na Tabela 6 as massas das substâncias por padrão.

Tabela 5 - Tipo de padrão por massa de substância contida por mL

3.2.3 Validação baseada no critério NIOSH para o método analítico

A metodologia analítica como citada anteriormente foi baseada nos métodos NIOSH,

porém mesmo utilizando a cromatografia gasosa como base analítica, não utilizou-se o mesmo detector citado nestes métodos, o qual é o detector por ionização de chama. Utilizou-se para tal o Espectrômetro de Massas que possui sensibilidade para detectar a concentração esperada nas amostras e também ao mesmo tempo qualificar, ou seja, identificar a substância detectada comparando com uma biblioteca interna (NIST/EPA/NIH) do equipamento.

3.2.3.1 Determinação do Limite de Detecção do Método Analítico

O Limite de Detecção, em geral é definido como a quantidade ou concentração de um analito que fornece uma resposta significativamente diferente do branco, ou seja, três vezes o desvio padrão do branco. A medida direta do limite de detecção do branco é algo inconveniente em cromatografia devido geralmente a resposta do branco ser baixa. Estimativas destes parâmetros podem ser feitas com dados obtidos de uma série de análises de padrões onde as respostas são nas vizinhanças da resposta do branco. A regressão da curva é obtida através dos dados da concentração do analito “versus” área do pico resultando em uma reta linear. Assumindo que o Desvio Padrão do Branco e a precisão dos dados na reta são lineares, o erro padrão da estimativa para curva de regressão pode ser substituído pelo Desvio Padrão do Branco na equação citada. O erro padrão da estimativa de uma reta é o equivalente matemático do desvio padrão para dados tabulados (NIOSH,1998).

Portanto para verificar esta metodologia analítica com este sistema de detecção foram utilizados os padrões citados na Tabela 6 com intuito de identificar o Limite de Detecção do Método Analítico.

Foram construídas retas onde os gráficos representaram áreas “versus” massas das substâncias contidas nos padrões. Mediante os resultados foram calculados os coeficientes (r^2) para verificar a linearidade do detector e a equação obtida para cálculo do Limite de Detecção.

3.2.3.2 Determinação da Precisão e Recuperação do Método Analítico

Também foram realizados testes para verificação da Precisão e Recuperação do Método Analítico onde foram preparadas soluções com três massas diferentes de tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno e tolueno, próximas às concentrações esperadas nas amostras.

Para os cálculos estatísticos de confirmação foi utilizado como referência o NIOSH (1998). A validação da metodologia foi feita através dos cálculos: das Médias das análises, dos Desvios Padrão, Coeficientes de Variação ou Desvios Padrão Médios e Coeficiente de Variação Total da Metodologia.

Para aprovação no critério NIOSH o método analítico para um nível de confiança de 95% para qualquer amostra individual deve possuir um coeficiente de variação de 0,126 e um coeficiente de variação total dos dados de laboratório não superior a 0,105 tomando por base 18 amostras (15 graus de liberdade) sendo 6 para cada nível de concentração (NIOSH, 1998).

3.3 Método de coleta de amostra

Os métodos de coleta de amostra seguidos foram do NIOSH, porém encontrou-se a mesma metodologia indicada na OSHA e ASTM. Os métodos NIOSH seguidos foram 1003 (1994a), 1500 (1994b) e 1501 (1994c) como citado no item 3.2. Estes métodos consistem em amostrar através de tubos de vidro com empacotamento interno de carvão ativado derivado de coco, sendo que a sucção do ar amostrado é proveniente de uma bomba de baixa vazão. Segundo também o *Supelco Air Methods Guide* (1999), o carvão ativado é o melhor adsorvente para benzeno, tolueno, clorofórmio e tetracloreto de carbono, substâncias as quais foram quantificados.

3.3.1 Materiais utilizados nas coletas

Os tubos utilizados foram da marca SKC, *Catalog Number* 226-01, lote 120, com 70 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro, com 100 mg de carvão ativado (20/40 mesh) na camada analítica e 50 mg de carvão ativado na camada controle. As bombas utilizadas eram de dois modelos:

- Modelo ALPHA-1 da marca Dupont e
- Modelo VSS-5 da marca Buck Genie.

Estes tipos de bombas são dotados de baterias recarregáveis que possuem uma autonomia de funcionamento para até dez horas de trabalho contínuo.

O método TO-2 da USEPA indica de 0,02 a 0,5 L/min e o *Supelco Air Methods Guide* indica de 0,01 a 0,2 L/min, sendo que os métodos NIOSH indicam a vazão de 0,2 L/min. Portanto, tomando por base as três referências adotamos 0,2 L/min. A calibração das bombas para amostragem foram realizadas através de um calibrador de vazão – Primary Calibrator, marca Gilian Instrument Corporation, USA, modelo Gilibrator 2 - este calibrador possui fotocélulas que indicam a passagem de bolhas de sabão por um tubo de vidro com volume calibrado. A escolha desta vazão deve-se ao motivo que a vazão de amostragem não pode ser alta pelo motivo do risco de arraste por força mecânica das substâncias que foram adsorvidas pela substância estacionária (carvão ativado) no tubo. Sendo forças de Van der Waals as preponderantes no fenômeno de adsorção, duas situações ou possibilidades poderiam arrastar os componentes adsorvidos; uma seria a força mecânica citada proporcionada pela própria vazão do ar, ou seja, apenas pela passagem do ar pelo tubo que é estreito, as moléculas são forçadas a se comprimir umas nas outras sendo arrastadas assim para fora dos interstícios dos adsorventes.

A segunda situação seria o fator relacionado com a energia térmica, onde a temperatura em elevação proporcionaria ao sistema um excesso de energia que ocasionaria a vibração das moléculas dentro dos interstícios das substâncias adsorvedoras permitindo assim que as substâncias adsorvidas se desligassem, quebrando as fracas forças de Van der Waals que as unia aos seus adsorventes e saindo pela outra ponta do tubo (COLLINS, BRAGA e BONATO, 1990).

Tanto as bombas como os tubos SKC utilizados para coleta das amostras foram cedidos pela Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho (FUNDACENTRO/MTb).

As bombas com os tubos acoplados para coleta de amostras foram colocados em cima das mesas de trabalho na direção dos trabalhadores sentados a estas mesas. Ao final da coleta, as pontas dos tubos foram seladas com tampas de Teflon, transportadas em recipientes com gelo seco e armazenadas na temperatura de -20°C por 24 horas, sendo posteriormente analisadas.

Todas as referências para o tempo de coleta de amostra indicam como parâmetro a concentração de ppm vol. das substâncias no ar, ou seja, foram necessários testes como descritos no item 3.2.2 para se estabelecer o tempo adequado levando em consideração o ambiente amostrado, expectativa de concentração (ppb volume como referenciado anteriormente por CHENG, 1999 e PERRY, 1997), autonomia de funcionamento da bomba amostradora e também características inerentes às funções orgânicas amostradas em relação à adsorção pelo carvão ativado derivado de coco.

3.3.2 Validação do método de coleta

A metodologia utilizada para validar o sistema de coleta foi baseada no tempo de amostragem. Buscamos com essa técnica verificar se a coleta de amostra era efetiva e o tempo de

coleta, sendo que o parâmetro seria o resultado das análises cromatográficas onde ficaria indicado em que tempo o tubo com carvão ativado ficaria saturado. Esta alternativa foi empregada devido à dificuldade de gerar uma atmosfera padrão com concentrações no nível de ppb volume mesmo por bombas difusoras para as substâncias: tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno e tolueno.

Segundo Goyanes, citado por Cardoso (1995) a Tabela 7 demonstra que a menor concentração com nível confiável de repetibilidade de resultados é 0,1 ppm volume, ou seja, de dez a cem vezes maior que o nível esperado para benzeno, clorofórmio e tetracloreto de carbono em ambientes interiores.

Tabela 6 - Resumo dos tipos mais comuns para geração de atmosferas controladas e suas especificações.

Padrão	Mg/mL brzeno	Mg/mL tolueno	Mg/mL CCl ₄	Mg/mL HCl ₃
1	8,8	8,7	15,9	15,0
2	4,4	4,35	7,95	7,5
3	2,2	2,18	3,98	3,75
4	0,22	0,22	0,40	0,38
5	0,11	0,11	0,20	0,19
6	0,05	0,05	0,10	0,09

Método	Faixa de concentração	Pressão de operação (atm)	Perdas por absorção	Custos de instalação	Tempo de estabilização	Complexidade do equipamento
Sistema estático	Ppm - 50%	0,001 a 150	Média-alta	Baixo	Vários minutos	Baixa
Sistemas dinâmicos						
Injeção	1 ppm - 0,1%	≥ 1	Baixa	Médio-alto	$\cong 1$ minuto	Média-alta
Difusão	0,1 - 500ppm	≈ 1	Baixa	Médio	Vários min.	Baixa-média
Permeação	50 - 200ppm	≈ 1	Baixa	Baixo-médio	Vários min.	Baixa-média
Pressão de vapor	50ppm - 10%	≈ 1	Baixa	Médio	$\cong 5$ minutos	Baixa
Eletrólise	ppm - 1%	≈ 1	Baixa	Médio	Vários min.	Média
Reação química	ppm - 1%	≈ 1	Baixa-média	Médio	Vários min.	Média

Fonte: Cardoso (1995)

Portanto, a alternativa para validar o sistema foi utilizar um ambiente interior (escritório) com grande possibilidade de contaminação por benzeno, tolueno, clorofórmio e tetracloreto de carbono. Para tal escolheu-se um escritório localizado dentro da FUNDACENTRO ao lado de um laboratório de química orgânica onde são manuseadas estas substâncias. A intenção foi garantir um ambiente que contivesse estas substâncias e não se distanciasse da realidade de outros ambientes interiores no tocante a conformação física e materiais de uso de um escritório.

Os testes foram realizados em um mesmo dia sendo que foram retiradas amostras do ar nos intervalos de 10 horas, sendo de hora em hora neste escritório com o ar condicionado (médio porte) ligado e mantido na faixa de 21 a 23° C e umidade relativa na faixa de 45 a 60%. Os tubos utilizados foram do tipo 226-01 da SKC, com enchimento de carvão ativado derivado de côco com massa de 100 mg na camada analítica e 50 mg na camada controle. Estes tempos de coleta estão indicados também na referência OSHA (1999) e NIOSH (1998) com relação ao levantamento do tempo de coleta. As análises cromatográficas verificaram se as substâncias de interesse foram coletadas e o tempo onde havia o máximo de captação de amostra antes da saturação do carvão ativado.

3.3.3 Avaliação do adsorvente e dessorvedor

Para avaliação da capacidade de adsorção do carvão ativado e também do dessorvedor utilizado para extração das substâncias de interesse na amostragem, a técnica utilizada foi a de estudo de recuperação recomendada pelo NIOSH (1998) e OSHA (1999). Esta técnica é baseada na adição de soluções padrão no adsorvente a ser empregado. O adsorvente utilizado foi o carvão ativado derivado de côco e o dessorvedor foi o dissulfeto de carbono grau cromatográfico.

Seguiu-se o seguinte procedimento: Foram adicionados os seguintes volumes da solução estoque (SL) – 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mL a 30 frascos de 2 mL com a camada analítica de carvão ativado dos tubos, perfazendo assim seis frascos com cada volume citado. Estes foram fechados e selados e colocados em freezer a -20° C por 24 horas com intuito de estabilização. Após este tempo foi realizada a dessorção através de 1 mL de dissulfeto de carbono e análise no espectrômetro de massas.

Também foi realizada prova em branco nas camadas analíticas de carvão ativado.

3.4 Pontos de coleta de amostras

Foram coletadas 54 amostras no período de 18 de novembro a 18 de dezembro de 2002, sendo que 30 amostras foram coletadas em escritórios e 24 amostras foram coletadas no ar externo aos sistemas de condicionamento de ar.

Abaixo estão relacionados os pontos de coleta de amostra (escritórios) por tipo de condicionador de ar, com suas características físicas internas, localização, datas das coletas de amostras bem como o número atribuído as amostras (identificação):

Ambientes com Condicionador de ar de janela

- Escritório do Serviço de Segurança do Trabalho (SEST) de uma empresa, Rua Maria Antonia, Vila Buarque, 1º andar, porém os fundos do escritório, onde está localizado o condicionador de ar, estão para Rua da Consolação. Características físicas: piso de PVC encerado, área de 20m², 5 mesas de escritório revestidas de fórmica, 2 armários revestidos de fórmica, dois computadores (CPU e monitor), 1 impressora jato de tinta, 1 máquina de escrever elétrica, paredes pintadas com tinta a base de PVA, uma porta padrão pintada com tinta óleo que permanece aberta durante o dia de trabalho, 1 janela de madeira pintada com tinta óleo que fica com os vidros abaixados permitindo apenas a passagem de luz e 1 janela com esquadria de alumínio basculante que permanece semi

aberta para renovação do ar. Foram coletadas 2 amostras deste escritório em 18/11 (nº 2) e 04/12 (nº 26).

- Departamento de Recursos Humanos de uma empresa, setor de Seleção de Pessoal, Rua Maria Antonia, Vila Buarque, 1º andar. Características físicas: piso de PVC encerado, área de 30 m², 3 mesas de escritório revestidas de fórmica, 2 arquivos metálicos, 1 armário de madeira revestido de fórmica, 2 computadores (CPU e monitor), 1 impressora jato de tinta, paredes pintadas com tinta a base de PVA, 1 porta padrão pintada com tinta óleo que permanece aberta durante o dia de trabalho, 1 janela de madeira pintada com tinta óleo que fica com os vidros abaixados permitindo apenas a passagem de luz. Foi coletada 1 amostra deste escritório em 18/11 (nº 4). Renovação de ar apenas pela porta.
- Escritório das secretárias da Diretoria de um Colégio com frente para Rua Itambé e fundos para Rua Piauí (esquina destas ruas), 1º andar, bairro de Higienópolis. Características físicas: piso de madeira encerado, área de 25 m², 2 mesas de escritório revestidas de fórmica, 1 estante de madeira envernizada com grande quantidade de livros, dois computadores (CPU e monitor), 1 impressora jato de tinta, 1 aparelho de fax, paredes pintadas com tinta a base de PVA, 2 portas padrão pintadas com tinta óleo sendo uma com mola automática e outra que permanece aberta durante o dia de trabalho, 2 janelas de madeira pintadas com tinta óleo que ficam com os vidros abaixados permitindo apenas a passagem de luz quando o condicionador de ar está ligado. Foram coletadas 3 amostras deste escritório em 27/11 (nº 17), 11/12 (nº 37) e 18/12 (nº 49).

Ambientes com Condicionador de ar de médio porte tipo SPLIT

- Departamento de Recursos Humanos de uma empresa, setor de Folha de Pagamento, Rua Maria Antonia, Vila Buarque, 1º andar. Características físicas: piso de PVC encerado, área de 150 m², 9 mesas de escritório revestidas de fórmica, 2 armários de madeira revestidos com fórmica, 12 armários suspensos embutidos na parede e revestidos de fórmica, grande quantidade de papel diariamente, 6 computadores (CPU e monitor), 2 impressoras jato de tinta, 1 impressora laser, paredes pintadas com tinta a base de PVA, não há porta que restrinja a passagem, 2 janelas de madeira pintadas com tinta óleo das quais uma fica com os vidros semi abertos para renovação do ar. Foram coletadas 2 amostras deste escritório em 18/11 (nº 5) e 18/12 (nº 51).
- Secretaria de uma faculdade de administração de empresas, andar térreo de um edifício de 10 andares com frente para Rua Maria Borbae fundos para Rua Amaral Gurgel e Elevado Costa e Silva, Vila Buarque. Características físicas: piso de PVC encerado, área de 20 m², 4 mesas de escritório revestidas de fórmica, 1 estante de madeira revestida de fórmica com grande quantidade de papéis, dois computadores (CPU e monitor), 1 impressora jato de tinta, paredes pintadas com tinta a base de PVA, 1 porta padrão pintada com tinta óleo com mola automática, sem janelas, apenas com uma abertura na parede em forma de balcão com 1 m². Foram coletadas 3 amostras deste escritório em 27/11 (nº 12), 11/12 (nº 28) e 18/12 (nº 43).
- Secretaria de uma faculdade de psicologia localizada no centro geográfico de um campus universitário, sendo que este campus é delimitado pelas ruas: da Consolação, Maria Antonia, Piauí e Itambé. Características físicas: piso de PVC encerado, área de 50 m², 3 mesas de escritório revestidas de fórmica, 1 estante de madeira envernizada com grande quantidade de papéis, 1 aparelho de fax, 3 computadores (CPU e monitor), 1 impressora jato de tinta, paredes pintadas com tinta a base de PVA, 1 balcão com abertura de 5 m² para atendimento ao público e também com função secundária de entrada de ar pois a porta padrão do local possui mola automática. Foram coletadas 3 amostras desta secretaria em 27/11 (nº 19), 11/12 (nº 39) e 18/12 (nº 47).

- Escritório dos secretários de uma faculdade de educação, sobrado com frente para Rua Maria Borba e fundos para Rua Amaral Gurgel e Elevado Costa e Silva, Vila Buarque. Características físicas: piso de PVC encerado, área de 25 m², 3 mesas de escritório revestidas de fórmica, 3 computadores (CPU e monitor), 3 impressoras jato de tinta, paredes pintadas com tinta a base de PVA, uma porta padrão revestida de fórmica com mola automática, 3 janelas de madeira pintada envernizadas que ficam com os vidros fechados permitindo apenas a passagem de luz. Foram coletadas 3 amostras deste escritório em 27/11 (nº 13), 10/12 (nº 35) e 18/12 (nº 45). Renovação de ar apenas pela porta.

Importante ressaltar que todos os escritórios amostrados com condicionadores de ar de médio porte e de janela não possuíam renovação de ar por intermédio do equipamento.

Ambientes com Condicionador de ar central

- Escritório do setor de auditoria de uma empresa, 9º andar, edifício com nove andares, Rua Maria Borba, porém nos fundos do edifício onde há a captação de ar do condicionador ficam a Rua da Consolação e o início do Elevado Costa e Silva. Características físicas: piso de PVC encerado, área de 20 m², 4 mesas de escritório revestidas de fórmica, 4 computadores (CPU e monitor), 2 impressoras jato de tinta, 1 aparelho de fax, paredes pintadas com tinta a base de PVA, uma porta padrão pintada com tinta óleo, 3 janelas de alumínio que ficam com os vidros fechados permitindo apenas a passagem de luz, 1 máquina de xerox, 1 estante de madeira encerada com grande quantidade de papel, 2 armários de madeira revestido de fórmica. Foram coletadas 3 amostras deste escritório em 27/11 (nº 15), 10/12 (nº 33) e 11/12 (nº 41). Praticamente, quem proporciona a circulação de e renovação de ar é o sistema de condicionamento de ar.
- Secretaria dos cursos de pós-graduação de uma universidade, 1º andar, edifício com 10 andares, Rua da Consolação, Consolação. Características físicas: piso de PVC encerado, área de 100 m², 6 mesas de escritório revestidas de fórmica, 5 computadores (CPU e monitor), 2 impressoras jato de tinta, 1 impressora a laser, paredes pintadas com tinta a base de PVA, uma porta padrão envernizada, 3 janelas de alumínio que ficam com os vidros fechados permitindo apenas a passagem de luz. 2 estantes de madeira envernizadas com grande quantidade de papel, 3 armários de madeira revestido de fórmica, grande quantidade papel circulante, 1 aparelho de fax, 1 máquina de xerox, balcão para atendimento ao público com 6 m². Foi coletada 1 amostra desta secretaria em 19/11 (nº 7).
- Escritório da coordenação de pós-graduação de uma universidade, 7º andar, edifício com 10 andares, Rua da Consolação, Consolação. Características físicas: piso de PVC encerado, área de 70 m², 4 mesas de escritório revestidas de fórmica, 4 computadores (CPU e monitor), 3 impressoras jato de tinta, 1 máquina de xerox, 1 aparelho de fax, paredes pintadas com tinta a base de PVA, uma porta de vidro para entrada no setor a qual permanece fechada, 3 janelas de alumínio que ficam com os vidros fechados permitindo apenas a passagem de luz. 3 estantes de madeira envernizadas com grande quantidade de papel, 4 armários de madeira revestido de fórmica, grande quantidade papel circulante, 1 máquina de xerox, 2 arquivos de metal. Foram coletadas 2 amostras deste escritório em 19/11 (nº 8) e 18/12 (nº 53).
- Escritório das secretárias de diretores de uma empresa, 10º andar, edifício com 10 andares, Rua da Consolação, Consolação. Características físicas: piso com carpete de 6 mm, área de 200 m², 3 mesas de escritório revestidas de fórmica, 3 computadores (CPU e monitor), 3 impressoras jato de tinta, 1 impressora a laser, paredes pintadas com tinta a base de PVA, uma porta de vidro com mola automática, 5 janelas de alumínio que ficam com os vidros fechados permitindo apenas a passagem

de luz. 5 estantes de madeira envernizadas com grande quantidade de papel, 5 armários de madeira envernizados, 1 máquina de xerox, 1 aparelho de fax. Foram coletadas 2 amostras deste escritório em 19/11 (nº9) e 18/12 (nº54).

- Escritório da diretoria de um centro de pesquisa em radioastronomia, 1º andar, edifício de 2 andares, localizado dentro de um campus universitário com distância de 50 metros do edifício até a Rua da Consolação. Características físicas: piso de PVC encerado, área de 16m², 1 mesa de escritório revestida de fórmica, 1 computador (CPU e monitor), 1 impressoras jato de tinta, paredes pintadas com tinta a base de PVA, uma porta padrão revestida de fórmica, divisórias de vidro e eucatex, 1 janela de alumínio que fica com os vidros fechados permitindo apenas a passagem de luz, 2 armários de madeira revestido de fórmica, 1 aparelho de fax. Foi coletada 1 amostra deste escritório em 03/12 (nº 20).
- Escritório da vice-diretoria de um centro de pesquisa em radioastronomia, 1º andar, edifício de 2 andares, localizado dentro de um campus universitário com distância de 50 metros do edifício até a Rua da Consolação. Características físicas: piso de PVC encerado, área de 5m², 1 mesa de escritório revestida de fórmica, 1 computador (CPU e monitor), 1 impressoras jato de tinta, parede pintada com tinta a base de PVA, uma porta padrão revestida de fórmica, divisórias de vidro e eucatex, 1 janela de alumínio que fica com os vidros fechados permitindo apenas a passagem de luz, 2 armários de madeira revestido de fórmica, 1 arquivo de metal. Foram coletadas 3 amostras deste escritório em 03/12 (nº 23), 04/12 (nº 24) e 10/12 (nº 31).
- Escritório de pesquisadores de um centro de pesquisa em radioastronomia, 1º andar, edifício de 2 andares, localizado dentro de um campus universitário com distância de 50 metros do edifício até a Rua da Consolação. Características físicas: piso de PVC encerado, área de 10m², 2 mesas de escritório revestidas de fórmica, 2 computadores (CPU e monitor), 1 impressora jato de tinta, paredes pintadas com tinta a base de PVA, uma porta padrão revestida de fórmica, divisórias de vidro e madeira prensada, 1 janela de alumínio que fica com os semi abertos para renovação de ar, 1 estante metálica com grande quantidade de papel. Foi coletada 1 amostra deste escritório em 03/12 (nº 22).

Ambientes externos

Descrevem-se a seguir os pontos de coleta de amostras do ar externo aos ambientes:

- Fundos do escritório do Serviço de Segurança do Trabalho (SEST) de uma empresa, que fica na Rua Maria Antonia, Vila Buarque, 1º andar, porém a captação de ar fica voltada para Rua da Consolação. Foram coletadas 2 amostras em 18/11 (nº 1) e 04/12 (nº 29).
- Frente dos escritórios dos setores de Seleção de Pessoal e Folha de Pagamento de uma empresa na Rua Maria Antonia. Foram coletadas 2 amostras em 18/11 (nº 3) e 18/12 (nº 50).
- Casa de máquinas de um edifício administrativo de uma empresa com 10 andares, Rua da Consolação, Consolação, Foram coletadas 2 amostras em 19/11 (nº 6) e 18/12 (nº 52).-
- Fundos de um edifício de 10 andares que abriga uma faculdade de administração de empresas, a corrente de ar é provém principalmente da rua Amaral Gurgel e Elevado Costa e Silva. Foram coletadas 3 amostras em 27/11 (nº 10), 04/12 (nº 28) e 11/12 (nº 42).
- Fundos de um sobrado onde funciona o escritório dos secretários da diretoria de uma faculdade de educação na Rua Maria Borba, Vila Buarque. Foram coletadas 3 amostras em 27/11 (nº 11), 10/12 (nº 34) e 11/12 (nº 44).
- Casa de máquinas de um edifício de nove andares, especificamente o nono andar, setor de auditoria

de uma empresa, Rua Maria Borba, porém a captação de ar está voltada para Rua da Consolação e início do Elevado Costa e Silva. Foram coletadas 3 amostras em 27/11 (nº 14), 10/12 (nº 32) e 11/12 (nº 40).

- Fundos do escritório das secretárias da Diretoria de um Colégio, bairro de Higienópolis. A captação do ar provém principalmente da esquina das ruas Piauí e Itambé. Foram coletadas 3 amostras em 27/11 (nº 16), 11/12 (nº 36) e 18/12 (nº 48).
- Centro geográfico de um campus situado no perímetro entre as ruas da Consolação, Maria Antonia, Itambé e Piauí. A captação de ar pertence à secretaria de uma faculdade de psicologia desta universidade, sendo esta captação é dentro de um pequeno bosque ao lado de uma biblioteca. Foram coletadas 3 amostras em 27/11 (nº 18), 11/12 (nº 38) e 18/12 (nº 46).
- Teto (laje) , edifício de 2 andares, localizado dentro de um campus universitário com distância de 50 metros do edifício até a Rua da Consolação, sendo a captação de ar para refrigerar um centro de pesquisas em radioastronomia voltada esta para rua da Consolação.

Todos os escritórios amostrados com ar condicionado central possuíam uma renovação de ar propiciada pelo equipamento de 15 a 25%.

3.5 Avaliação estatística das amostras

Para esta avaliação utilizou-se a análise de variância (ANOVA) com valor de p de 0,05 de significância estatística.

A avaliação tomou por base os resultados obtidos nas análises tanto do ar interno como externo com intuito de verificação da significância estatística dos resultados das amostras entre os três tipos de condicionador de ar.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Validação baseada no critério NIOSH para o Método Analítico

4.1.1 Limite de Detecção do Método Analítico

Foram utilizados para análise os padrões citados no item 3.1.2.2; estes foram injetados por seis vezes. Para as áreas obtidas foram calculadas as médias aritméticas de cada substância e a média para cada padrão.

Seguem as tabelas com as análises e gráficos de concentração “versus” área além do r^2 das retas obtidas.

Tabela 7 - Dados para cálculo do limite de detecção do Tetracloro de Carbono

Padrão (Micrograma)	Áreas obtidas Média de seis injeções	Áreas calculadas
0,0318	3985211	3065158
0,0159	1958222	1475158
0,0080	652159	685158
0,0008	125122	131158

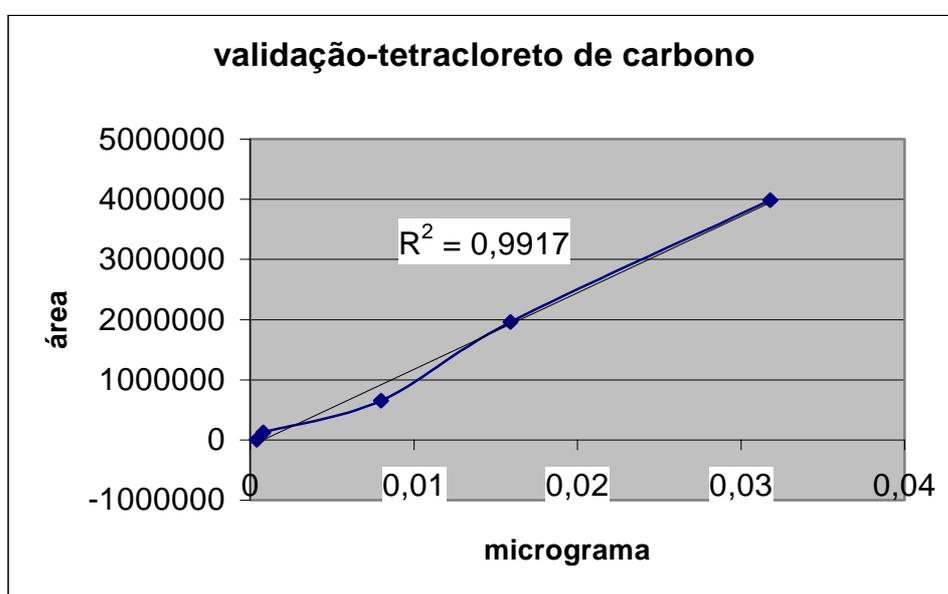


Figura 1 - Área “versus” micrograma de Tetracloreto de Carbono para cálculo do limite de detecção

Tabela 8 - Dados para cálculo do limite de detecção do Clorofórmio

Padrão (Micrograma)	Áreas obtidas Média de seis injeções	Áreas calculadas
0,0300	512001	610898
0,0150	285001	310898
0,0075	154023	160898
0,0008	15231	26898

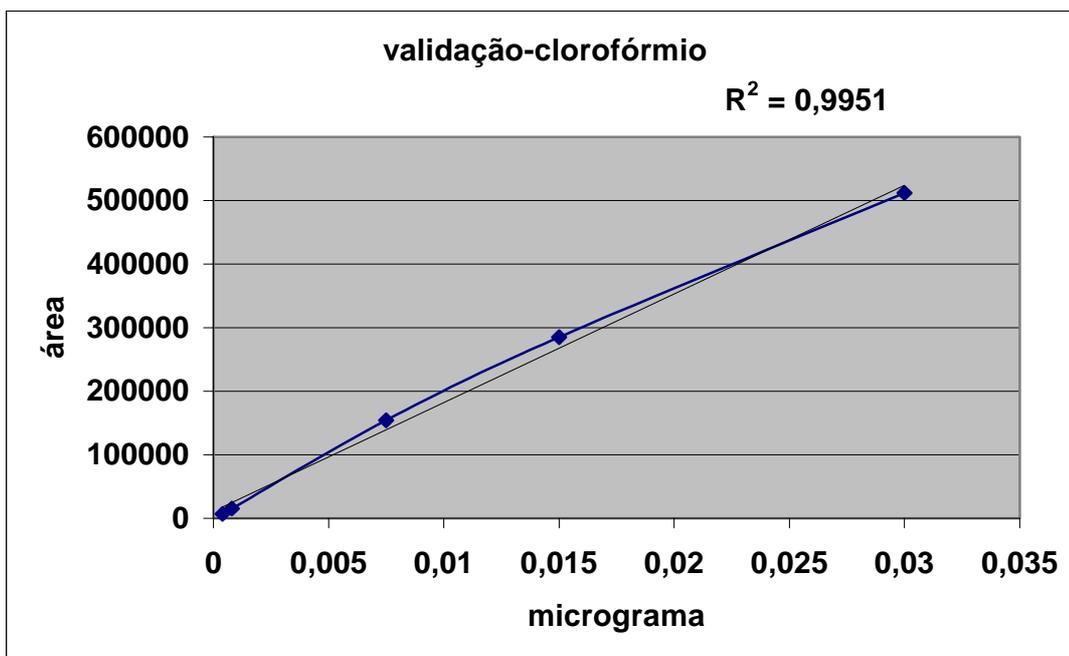


Figura 2 - Área "versus" micrograma de Clorofórmio para cálculo do limite de detecção

Tabela 9 - Dados para cálculo do limite de detecção do Benzeno

Padrão (Micrograma)	Áreas obtidas Média de seis injeções	Áreas calculadas
0,0176	8970111	9017407
0,0088	4661381	4632912
0,0044	2577085	2440665
0,0004	501923	467643
0,0002	206161	358030

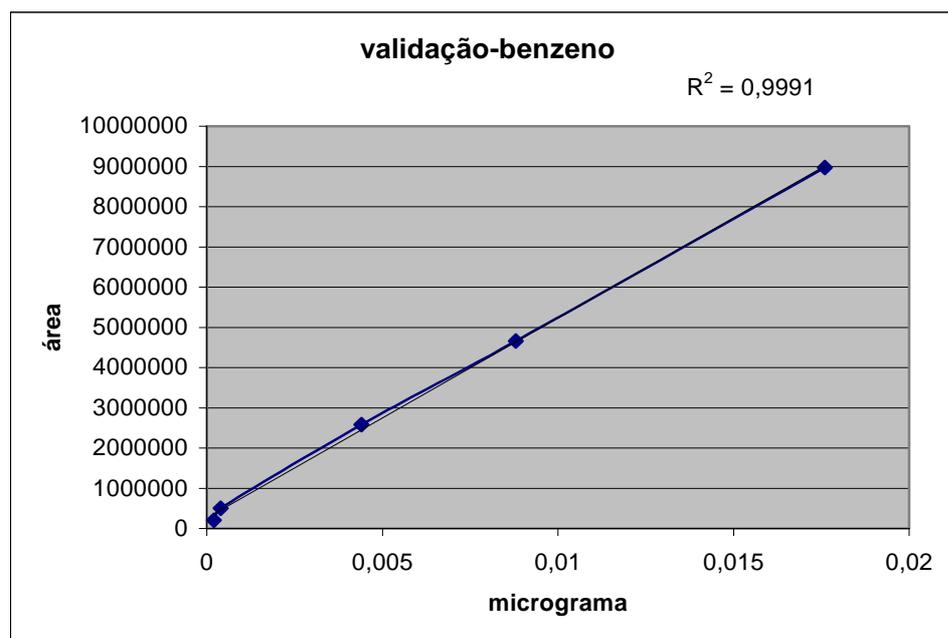


Figura 3 - Área "versus" micrograma de Benzeno para cálculo do limite de detecção.

Tabela 10 - Dados para cálculo do limite de detecção do Tolueno

Padrão (Micrograma)	Áreas obtidas Média de seis injeções	Áreas calculadas
0,0174	4815446	5560688
0,0087	2930083	2950688
0,0044	815172	1660688
0,0004	491458	460688
0,0002	310547	400688

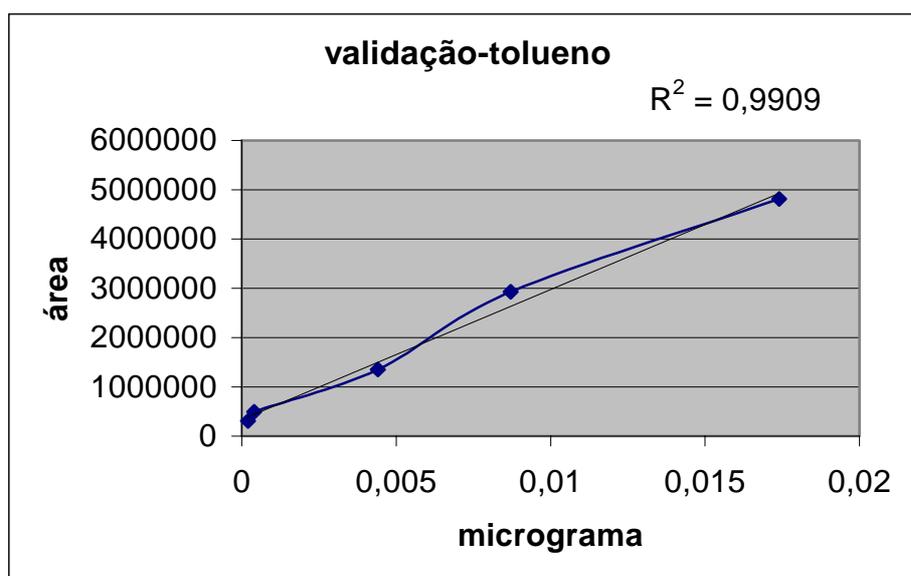


Figura 4 - Área “versus” micrograma de Tolueno para cálculo do limite de detecção

A seguir são apresentadas as fórmulas para o cálculo dos Limites de Detecção para Tetracloreto de Carbono, Clorofórmio, Benzeno e Tolueno:

$$S_{yx} = \sqrt{\frac{\sum(Y_{obs} - Y_{est})^2}{n - K}} \quad \text{Onde:}$$

S_{yx} = erro padrão da estimativa para o Limite de Detecção

Y_{obs} = área observada

Y_{est} = área estimada na regressão da curva

n = número total de pontos na curva

K = considerar 2 para regressão linear

Portanto como citado no item 3.1.3.1, se o erro padrão da estimativa de uma reta S_{yx} , é o equivalente matemático do desvio padrão para dados tabulados (NIOSH,1998), a fórmula para cálculo final do Limite de Detecção fica:

$$L_D = 3 S_{yx}$$

Os Limites de Detecção calculados mediante os testes realizados foram:

Tetracloreto de Carbono = 0,002 mg

Clorofórmio = 0,001 mg

Benzeno = 0,0002 mg

Tolueno = 0,0005 mg

4.1.1.1 Discussão do Limite de Detecção do Método Analítico

Para os Limites de Detecção do Método Analítico das substâncias tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno e tolueno, os valores de R^2 encontrados nos gráficos foram 0,99; valores estes adequados segundo o critério NIOSH. Porém, os valores nominais dos Limites de Detecção encontrados foram os valores os mesmos das análises, principalmente de benzeno e tetracloreto de carbono. Sendo que no caso do clorofórmio, as análises nem chegaram ao Limite de Detecção e para o tolueno ficaram superiores ao Limite de Detecção, ou seja, trabalhamos analiticamente com amostras ambientais próximas ou dentro do Limite de Detecção das substâncias em quase todas as amostras, sendo que as curvas de calibração eram praticamente as mesmas do estudo de Limite de Detecção.

4.1.2 Precisão e Recuperação do Método Analítico

Para estudos de precisão e recuperação do método analítico foram preparadas soluções que simularam três massas de tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno e tolueno que poderiam ser amostradas nos locais determinados como pontos de amostra.

A seguir as massas preparadas e analisadas:

- 0,20 ; 0,30 e 0,40 mg de tetracloreto de carbono,
- 0,19 ; 0,29 e 0,38 mg de clorofórmio,
- 0,22 ; 1,20 e 2,20 mg de benzeno e
- 4,35 ; 6,53 e 8,70 mg de tolueno.

Para os testes de precisão do método foram realizadas três experiências com cada substância sendo que em cada experiência analisamos uma mesma massa da substância seis vezes conforme preconiza a metodologia NIOSH (1998).

4.1.2.1 Cálculos utilizados para determinação da Precisão e Recuperação do método

Média: média aritmética, definida como a soma das observações pelo número de observações (n).

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Desvio Padrão (S): Raiz quadrada da variância. A qual é definida como soma dos quadrados dos desvios das observações da média dividida pelo número de observações menos 1 (n-1).

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Coefficiente de variação (Cv): ou desvio - padrão relativo, definido como o desvio - padrão dividido pela média relativo às seis análises

$$Cv = \frac{S}{\bar{x}}$$

Coefficiente de variação total (CV): “pool” de coeficientes de variação originários dos Cv obtidos nas análises de soluções com concentrações conhecidas.

$$CV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 \phi_i (Cv_i)^2}{\phi}} \quad \text{Onde:}$$

= Grau de liberdade igual ao número de observações (n_i) menos 1, até o i^{ésimo} nível de concentração.

ϕ_i = Coeficiente de variação (Cv das análises) das observações ao i^{ésimo} nível de concentração

Cv_i = somatória dos graus de liberdade

Para calcularmos a Precisão e Recuperação do método analítico utilizamos as Tabelas 12 a 20.

ϕ

Tabela 11 - Teste de precisão para Tetracloreto de Carbono

Experiência	Massa encontrada (µg)	Massa média encontrada (µg)	Estimativa do desvio padrão da média
1	0,18		
	0,18		
	0,20	0,19	0,01
	0,19		

continua

Experiência	Massa encontrada (µg)	Massa média encontrada (µg)	Estimativa do desvio padrão da média
1	0,17		
	0,19		
	0,28		
	0,28		
2	0,29	0,28	<0,01
	0,27		
	0,27		
	0,27		
	0,39		
	0,37		
3	0,37	0,38	<0,01
	0,40		
	0,39		
	0,37		

Tabela 12 - Teste de precisão para clorofórmio

Experiência	Massa encontrada (µg)	Massa média encontrada (µg)	Estimativa do desvio padrão da média
1	0,16		
	0,16		
	0,18	0,17	0,01
	0,17		
	0,16		
	0,17		
	0,26		
	0,26		
2	0,28	0,27	<0,01
	0,27		
	0,27		
	0,27		
	0,37		
	0,36		
3	0,37	0,37	0,01
	0,37		
	0,37		
	0,37		

Tabela 13 - Teste de precisão para benzeno

Experiência	Massa encontrada (μg)	Massa média encontrada (μg)	Estimativa do desvio padrão da média
1	0,19		
	0,19		
	0,21	0,20	0,01
	0,21		
	0,21		
	0,21		
	1,18		
	1,19		
2	1,19	1,19	0,01
	1,19		
	1,18		
	1,18		
	2,18		
	2,19		
3	2,18	2,18	0,01
	2,18		
	2,18		
	2,19		

Tabela 14 - Teste de precisão para Tolueno

Experiência	Massa encontrada (μg)	Massa média encontrada (μg)	Estimativa do desvio padrão da média
1	4,31		
	4,31		
	4,30	4,31	0,01
	4,30		
	4,31		
	4,30		
	6,52		
	6,50		
2	6,52	6,52	<0,01
	6,51		
	6,53		
	6,53		
	8,64		
	8,60		

continua

Experiência	Massa encontrada (μg)	Massa média encontrada (μg)	Estimativa do desvio padrão da média
3	8,65	8,63	0,01
	8,64		
	8,62		
	8,60		

A Tabela 15 mostra os Coeficientes de Variação (Cv) obtidos nas experiências de cada substância.

Tabela 15 - Resultados dos Coeficientes de Variação (Cv) das substâncias por experiência

	CCl_4	HCCl_3	Benzeno	Tolueno
Experiência 1	0,053	0,053	0,045	0,002
Experiência 2	0,032	0,015	0,008	0,001
Experiência 3	0,011	0,024	0,004	0,001

As Tabelas 17 a 19 mostram os resultados dos testes de recuperação.

Tabela 16 - Teste de recuperação do método para Tetracloreto de Carbono

Massa da solução (μg)	Massa média encontrada (μg)	Recuperação (%)
0,20	0,19	95
0,30	0,28	93
0,40	0,38	95

Tabela 17 - Teste de recuperação do método para Clorofórmio

Massa da solução (μg)	Massa média encontrada (μg)	Recuperação (%)
0,19	0,17	90
0,29	0,27	93
0,38	0,37	97

Tabela 18 - Teste para recuperação do método para Benzeno

Massa da solução (μg)	Massa média encontrada (μg)	Recuperação (%)
0,22	0,20	91
1,20	1,19	99
2,20	2,18	99

Tabela 19 - Teste de recuperação do método para Tolueno

Massa da solução (μg)	Massa média encontrada (μg)	Recuperação (%)
4,35	4,31	99
6,53	6,52	99
8,70	8,63	99

4.1.2.2 Discussão sobre Precisão e Recuperação do Método Analítico

No estudo de Precisão e Recuperação do Método Analítico, os CV Totais (coeficientes de variação totais) obtidos foram:

- Tetracloroeto de Carbono CV = 0,036
- Clorofórmio CV = 0,035
- Benzeno CV = 0,026
- Tolueno CV = 0,001

Estes estão dentro do critério NIOSH onde é preconizado que o valor para o coeficiente de variação dentro de um grau de liberdade 15, deve estar acima de 0,105. No teste de Recuperação do Método Analítico todas as substâncias apresentaram valores acima de 90% de recuperação.

4.2 Validação do método de coleta

Foram analisados em cada período, seis tubos do tipo SKC 226-01 com 100 mg de carvão ativado derivado de côco como camada analítica e 50 mg na camada controle conforme referenciado pela NIOSH, OSHA e Supelco.

Tabela 20 - Áreas médias de seis análises de tubos de cada substância por períodos de amostragem

	1h	2h	3h	4h	6h	8h	9h	10h
CCl ₄	nd	nd	nd	9727	60258	72052	110239	102165
HCCl ₃	nd	nd	nd	nd	2139	2309	3833	1051
Benzeno	nd	nd	nd	332135	512738	686759	865978	714961
Tolueno	nd	nd	nd	903442	2018681	5507423	11223644	10874463

O período onde ocorreu a estabilização/diminuição das áreas obtidas foi em 10 horas, assim o período limite para coleta de amostras foi estipulado em 9 horas. Para este tempo de coleta de 9 horas foram calculados também os desvios padrão dos resultados das análises das amostras e o coeficiente de variação ou desvio padrão médio.

A Tabela 21 mostra os resultados das análises dos tubos utilizados no teste de 9 horas para levantamento do tempo de amostragem.

Tabela 21 - Resultados em área das análises de tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno e tolueno por tubo no teste de nove horas de coleta

Tubo	CCl ₄	HCCl ₃	Benzeno	Tolueno
1	108915	3880	850121	11250122
2	108110	3812	861810	11080394
3	109825	3775	880003	11622473
4	112320	3791	864110	11380190
5	110152	3892	858814	11000251
6	112114	3852	881010	11008433

Mediante os resultados das análises citados e as médias citadas para a coleta de 9 horas obtivemos os seguintes dados de Desvio Padrão e Coeficiente de Variação Médio.

Tabela 22 - Resultados de desvio padrão e CV por substância na coleta de nove horas

	CCl ₄	HCCl ₃	Benzeno	Tolueno
Desvio Padrão	1691	48,2	12217,1	245362,2
Coeficiente de Variação	0,015	0,0126	0,014	0,0219

4.2.1 Discussão do método de coleta

Na validação do método de coleta utilizado conseguimos estipular o tempo ideal de coleta, pois as referências disponíveis para este tipo de análise (tubo de vidro com carvão ativado) indicavam tempos de amostragem para concentrações em ppm e não se referiam a ppb como no caso esperado de nossas amostras.

A metodologia alternativa para validação do método de coleta indicada pela OSHA (1999) para os casos onde não se consegue gerar atmosferas controladas (arraste de padrão inserido em tubo de vidro, através de ar com 80% de umidade na temperatura de 22°C colocando em seqüência o tubo amostrador), mostrou-se pouco realista e reproduzível para concentrações em ppb pois, em testes de laboratório obtivemos valores altos de CV, em torno de 0,3 sendo que o indicado pela OSHA e NIOSH é um valor inferior a 0,106 de CV.

4.3 Avaliação do adsorvente e do dessorvedor

Realizou-se esta avaliação do adsorvente e do dessorvedor para verificar a eficiência na extração das substâncias por parte do dissulfeto de carbono bem como a capacidade de retenção do carvão ativado.

A Tabela 23 mostra as massas efetivas inseridas nas camadas de carvão ativado dos tubos amostradores a partir da Solução Estoque (SL). As Tabelas 25 a 28 mostram a eficiência do processo de extração.

Tabela 23 - Massas de substâncias inseridas nos tubos amostradores

CCl ₄ (µg)	HCCl ₃ (µg)	Benzeno (µg)	Tolueno (µg)
0,32	0,30	0,18	0,17
0,80	0,75	0,44	0,44
1,59	1,50	0,88	0,87
2,39	2,25	1,32	1,31
3,18	3,00	1,76	1,74

Tabela 24 - Eficiência de extração do Tetracloroeto de carbono

Massa real (µg)	Massa média medida (µg)	Recolhido %
0,32	0,27	84,4
0,80	0,69	86,3
1,59	1,38	86,8
2,39	2,20	92,1
3,18	2,95	92,8

Tabela 25 - Eficiência de extração do Tetracloroeto de Clorifórmio

Massa real (µg)	Massa média medida (µg)	Recolhido %
0,30	0,27	90,0
0,75	0,71	94,7
1,50	1,41	94,0
2,25	2,19	97,3
3,00	2,92	97,3

Tabela 26 - Eficiência de extração do Benzeno

Massa real (µg)	Massa média medida (µg)	Recolhido %
0,18	0,18	100
0,44	0,45	102,3
0,88	0,87	98,9
1,32	1,30	98,5
1,76	1,74	98,9

Tabela 27 - Eficiência de extração do Tolueno

Massa real (μg)	Massa média medida (μg)	Recolhido %
0,17	0,17	100
0,44	0,43	97,7
0,87	0,85	97,7
1,31	1,28	97,7
1,74	1,68	96,6

4.3.1 Discussão da avaliação do Adsorvente e do Dessorvedor

Pela metodologia analítica aplicada conseguimos obter valores razoáveis para Eficiência de Extração das substâncias de interesse do carvão ativado pelo dissulfeto de carbono. O critério NIOSH e também da OSHA preconizam um recolhimento de massa adicionada superior a 75% e de preferência maior que 90%. Os valores obtidos foram quase todos superiores a 90% com exceção do tetracloreto de carbono que indicou valores próximos a 90% para massas inferiores a 1,60 mg.

4.4 Medições ambientais

Foram coletadas amostras no período de 18 de novembro de 2002 a 18 de dezembro 2002. A Tabela 29 mostra as condições ambientais externas existentes nos dias de coleta:

Tabela 28 - Condições ambientais por dia de coleta

Dia	Temp. Inicial °C (7 a 8h)	Umid. Relat. Inicial % (7 a 8h)	Temp. Final °C (7 a 8h)	Umid. Relat. Final % (7 a 8h)	Condições do Tempo
18/11	18	85	30	60	ensolarado
19/11	19	85	30	62	ensolarado
27/11	19	90	31	55	ensolarado
03/12	21	88	24	80	nublado
04/12	20	94	32	55	ensolarado
10/12	19	89	32	55	ensolarado
11/12	18	88	25	73	nublado
18/12	19	90	30	62	ensolarado

Não houve chuva nos dias de coleta, mesmo nos dias nublados. O período escolhido foi o início do verão pois os escritórios ativam seus sistemas de condicionamento de ar devido ao calor.

Entre os dias amostrados apenas dois não ficaram ensolarados, foram 3 e 11 de dezembro

onde o tempo permaneceu nublado porém abafado.

A Tabela 29 mostra os pontos de amostra bem como a seqüência em que foram analisados, tanto os pontos internos (escritórios) como externos.

Tabela 29 - Identificação dos pontos de amostras por datas de coleta e análise

Nº	IDENTIFICAÇÃO	Amostra	análise
1	Ar externo do escritório da Segurança do Trabalho, fundo da Consolação	18/11	20/11
2	Escritório da Segurança do Trabalho, Rua Maria Antonia	18/11	20/11
3	Ar externo proveniente da Rua Maria Antonia	18/11	20/11
4	Setor de Seleção de Pessoal, Rua Maria Antonia	18/11	20/11
5	Setor de Folha de Pagamento. Rua Maria Antonia	18/11	20/11
6	Ar externo do Edifício na Rua da Consolação	19/11	20/11
7	Secretaria de Pós Graduação no Edifício da Consolação, 1º andar	19/11	20/11
8	Coordenação da Pós Graduação, Edifício da Consolação, 7º andar	19/11	20/11
9	Diretoria/Presidência, secretaria, Edifício da Consolação, 10º andar	19/11	20/11
10	Ar externo do Edifício de uma Faculdade, esquina da Amaral Gurgel com Maria Borba	27/11	28/11
11	Ar externo do Edifício á Rua Maria Borba	27/11	28/11
12	Secretaria no térreo do Edifício na esquina da Amaral Gurgel com Maria Borba	27/11	28/11
13	Secretaria do Edifício á Rua Maria Borba, 1º andar.	27/11	28/11
14	Ar externo do Edifício á Rua Maria Borba, captação voltada para Praça Roosevelt	27/11	28/11
15	Escritório do setor de Auditoria, Edifício da Rua Maria Borba, 9º andar	27/11	28/11
16	Ar externo do Edifício da secretaria de um colégio na esquina da Rua Piauí com Rua Itambé	27/11	28/11
17	Secretaria de um colégio, esquina da Rua Piauí com Rua Itambé, 1º andar	27/11	28/11
18	Ar externo da secretaria de uma Faculdade de Psicologia, centro do campus, arborizado	27/11	28/11
19	Secretaria da Faculdade de Psicologia, edificio no centro do campus	27/11	28/11
20	Escritório do Diretor de um Centro de Radioastronomia dentro do campus universitário, frente para Rua da Consolação	03/12	05/12
21	Ar externo do Edifício do Centro de Radioastronomia dentro do campus universitário, Rua da Consolação	03/12	05/12
22	Escritório dos pesquisadores, Centro de Radioastronomia dentro do campus universitário, Rua da Consolação	03/12	05/12
23	Escritório da Vice Diretora do Centro de Radioastronomia dentro do campus universitário, Rua da Consolação	03/12	05/12
24	Escritório da Vice Diretora do Centro de Radioastronomia dentro do campus universitário, Rua da Consolação	04/12	05/12
25	Ar externo do Edifício Centro de Radioastronomia dentro do campus universitário, Rua da Consolação	04/12	05/12
26	Escritório da Segurança do Trabalho, Rua Maria Antonia	04/12	05/12
27	Ar externo do Edifício de uma Faculdade, esquina da Amaral Gurgel com Maria Borba	04/12	05/12
28	Secretaria no térreo do Edifício na esquina da Amaral Gurgel com Maria Borba	04/12	05/12

Nº	IDENTIFICAÇÃO	Amostra	análise
29	Ar externo do Edifício da Segurança do Trabalho, fundo da Consolação	04/12	05/12
30	Ar externo do Edifício Centro de Radioastronomia dentro do campus universitário, Rua da Consolação	10/12	12/12
31	Escritório da Vice Diretora do Centro de Radioastronomia dentro do campus universitário, Rua da Consolação	10/12	12/12
32	Ar externo do Edifício da Rua Maria Borba, captação voltada para Praça Roosevelt	10/12	12/12
33	Escritório do setor de Auditoria, Edifício da Rua Maria Borba, 9º andar	10/12	12/12
34	Ar externo do Edifício á Rua Maria Borba	10/12	12/12
35	Secretaria do Edifício á Rua Maria Borba, 1º andar.	10/12	12/12
36	Ar externo do Edifício de um colégio na esquina da Rua Piauí com Rua Itambé	11/12	12/12
37	Secretaria de um colégio na esquina da Rua Piauí com Rua Itambé, 1º andar	11/12	12/12
38	Ar de captação da secretaria da Faculdade de Psicologia, centro do campus Mackenzie, arborizado	11/12	12/12
39	Secretaria de uma Faculdade de Psicologia, centro do campus	11/12	12/12
40	Ar externo do Edifício da Rua Maria Borba, captação voltada para Praça Roosevelt	11/12	12/12
41	Escritório do setor de Auditoria, Edifício da Rua Maria Borba, 9º andar	11/12	12/12
42	Ar externo do Edifício de uma Faculdade, esquina da Amaral Gurgel com Maria Borba	11/12	12/12
43	Secretaria no térreo do Edifício na esquina da Amaral Gurgel com Maria Borba	11/12	12/12
44	Ar externo do Edifício á Rua Maria Borba	11/12	12/12
45	Secretaria do Edifício á Rua Maria Borba, 1º andar.	11/12	12/12
46	Ar de captação da secretaria da Faculdade de Psicologia, centro do campus Mackenzie, arborizado	18/12	19/12
47	Secretaria da Faculdade de Psicologia, centro do campus Mackenzie, Edifício 16	18/12	19/12
48	Ar externo do Edifício de um colégio na esquina da Rua Piauí com Rua Itambé	18/12	19/12
49	Secretaria de um colégio na esquina da Rua Piauí com Rua Itambé, 1º andar	18/12	19/12
50	Ar externo proveniente da Rua Maria Antonia	18/12	19/12
51	Setor de Folha de Pagamento. Rua Maria Antonia	18/12	19/12
52	Ar externo do Edifício na Rua da Consolação 896	18/12	19/12
53	Coordenação da Pós Graduação no Edifício da Rua da Consolação, 7º andar	18/12	19/12
54	Diretoria/Presidência, secretaria, Edifício da Rua da Consolação, 10º andar	18/12	19/12

4.4.1 Resultados Quantitativos

As análises das amostras ocorreram na seguinte seqüência:

- Análise do branco,
- Análise da amostra pelo método SIM (monitoramento de íons),
- Análise da amostra pelo método SCAN (varredura de íons).

Para o resultado quantitativo foram utilizadas curvas de calibração preparadas no dia da análise tomando por base os padrões citados em 3.2.2.1 .

A Tabela 30 mostra de forma geral os resultados quantitativos obtidos nas análises de todas amostras para Tetracloro de Carbono, Clorofórmio, Benzeno e Tolueno.

Tabela 30 - Resultados das análises de tetracloreto de carbono (CCl₄), clorofórmio (HCCl₃), benzeno e tolueno por amostra

Amostra	CCl ₄ (ppb v)	HCCl ₃ (ppb v)	Benzeno (ppb v)	Tolueno (ppb v)
1	0,05	<0,01	0,16	10,61
2	0,04	<0,01	1,26	11,58
3	<0,01	<0,01	0,31	7,32
4	<0,01	<0,01	<0,01	9,66
5	<0,01	<0,01	0,24	12,71
6	<0,01	<0,01	<0,01	17,31
7	<0,01	<0,01	<0,01	35,52
8	<0,01	<0,01	<0,01	7,67
9	<0,01	<0,01	<0,01	13,69
10	<0,01	<0,01	0,29	6,72
11	<0,01	<0,01	0,47	6,67
12	0,20	<0,01	3,51	48,66
13	0,02	<0,01	0,77	17,34
14	<0,01	<0,01	3,12	8,81
15	0,03	<0,01	2,63	17,17
16	<0,01	<0,01	2,44	7,46
17	<0,01	<0,01	2,39	10,61
18	0,07	<0,01	3,54	17,82
19	<0,01	<0,01	2,07	31,61
20	<0,01	<0,01	1,88	5,82
21	0,03	<0,01	4,10	19,65
22	<0,01	<0,01	0,03	6,03
23	<0,01	<0,01	2,00	8,54
24	0,02	<0,01	1,95	7,69
25	<0,01	<0,01	2,26	13,16
26	0,02	<0,01	2,35	16,87
27	<0,01	<0,01	1,48	9,56
28	<0,01	<0,01	1,93	22,13
29	<0,01	<0,01	1,94	12,01
30	0,02	<0,01	2,22	18,06
31	<0,01	<0,01	0,14	7,74
32	<0,01	<0,01	1,42	15,03
33	<0,01	<0,01	<0,01	8,63
34	<0,01	<0,01	0,60	9,92
35	0,02	<0,01	0,84	26,28
36	<0,01	<0,01	0,19	4,90
37	0,08	<0,01	1,33	11,31
38	0,06	<0,01	1,53	10,90
39	0,03	<0,01	0,83	16,08
40	0,10	<0,01	3,65	30,44
41	0,05	<0,01	2,56	10,94
42	<0,01	<0,01	1,07	12,35
43	<0,01	<0,01	1,41	16,86
44	<0,01	<0,01	0,58	12,53

Amostra	CCl ₄ (ppb v)	HCCl ₃ (ppb v)	Benzeno (ppb v)	Tolueno (ppb v)
45	<0,01	<0,01	1,74	14,79
46	0,01	<0,01	1,60	16,64
47	0,04	<0,01	1,78	26,52
48	<0,01	<0,01	<0,01	7,38
49	<0,01	<0,01	1,26	7,85
50	<0,01	<0,01	0,25	7,65
51	0,04	<0,01	0,37	12,14
52	<0,01	<0,01	<0,01	18,76
53	<0,01	<0,01	<0,01	7,88
54	<0,01	<0,01	<0,01	14,89

Os resultados obtidos para Tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno e tolueno não diferiram dos apresentados nas referências Cheng (1999), Perry (1997), Fantuzzi e col. (1996) e Zabiegala e col. (1999) as quais apresentam análises em ambientes fechados com e sem condicionadores de ar. Em todas estas referências foi citado o problema dos contaminantes do ar externo como principais contaminantes do ar interno. Nos resultados obtidos percebemos que o fator ventilação e renovação de ar foi marcante quanto a concentração de poluentes no ar interno, Brickus e Aquino Neto (1999) já alertavam para este problema como sendo uma constante nos escritórios e casas comerciais no Brasil. A concentração de poluentes também pode ser atribuída neste estudo ao fato de que todos os escritórios amostrados sem exceção ficavam fechados totalmente após o expediente, ou seja não havia troca de ar no período noturno até o início do expediente no dia seguinte. Também segundo relatos dos trabalhadores destes escritórios, todos sem exceção ao chegar ao local de trabalho ligavam o condicionador de ar no caso SPLIT ou de janela sem antes arejar o ambiente fazendo com que as substâncias que estavam paradas no ar ficassem em circulação sem diluição.

No caso dos edifícios com ar condicionado central, estes quando chegavam para o trabalho o sistema já estava funcionando, ou seja o ar já circulava e os trabalhadores não sentiam diferença entre o ar do início do expediente em comparação com o final.

Os resultados quantitativos denotaram uma tendência, pelo menos nos edifícios amostrados, de concentração de poluentes onde os condicionadores eram do tipo SPLIT ou janela e o inverso no caso de condicionadores de ar chamados centrais.

Porém, percebemos que estas informações estão intimamente ligadas à circulação de ar dentro do escritório e também a manutenção dos condicionadores de ar. Isto ficou evidente quando das comparações entre resultados do ar interno com o ar externo e as condições de ventilação e manutenção de cada sistema.

Da Figura 5 até Figura 28 são mostradas as comparações entre as amostras dos escritórios e suas respectivas amostras de ar externo.

Coleta de 18/11/2002

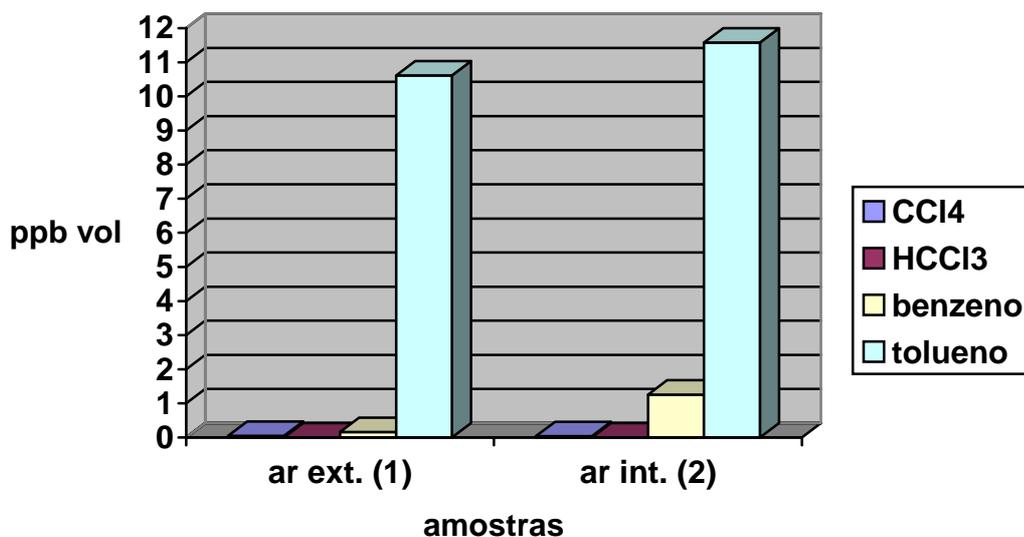


Figura 5 - Comparação entre as amostras 1 (ar externo) e 2 (ar interno)

Coleta de 18/11/2002

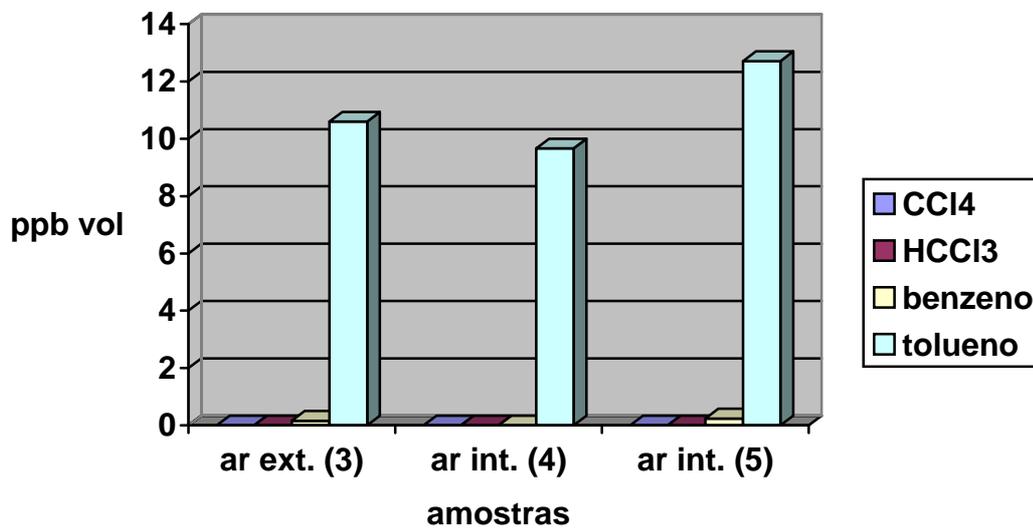


Figura 6 - Comparação entre as amostras 3 (ar externo), 4 (ar interno) e 5 (ar interno)

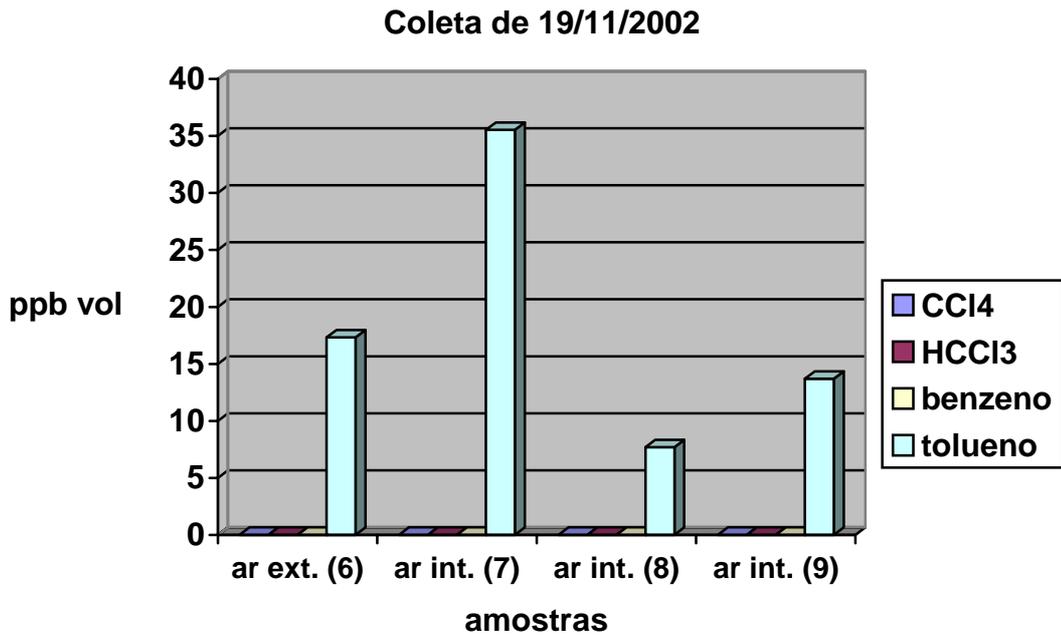


Figura 7 - Comparação entre as amostras 6 (ar externo), 7 (ar interno), 8 (ar interno) e 9 (ar interno)

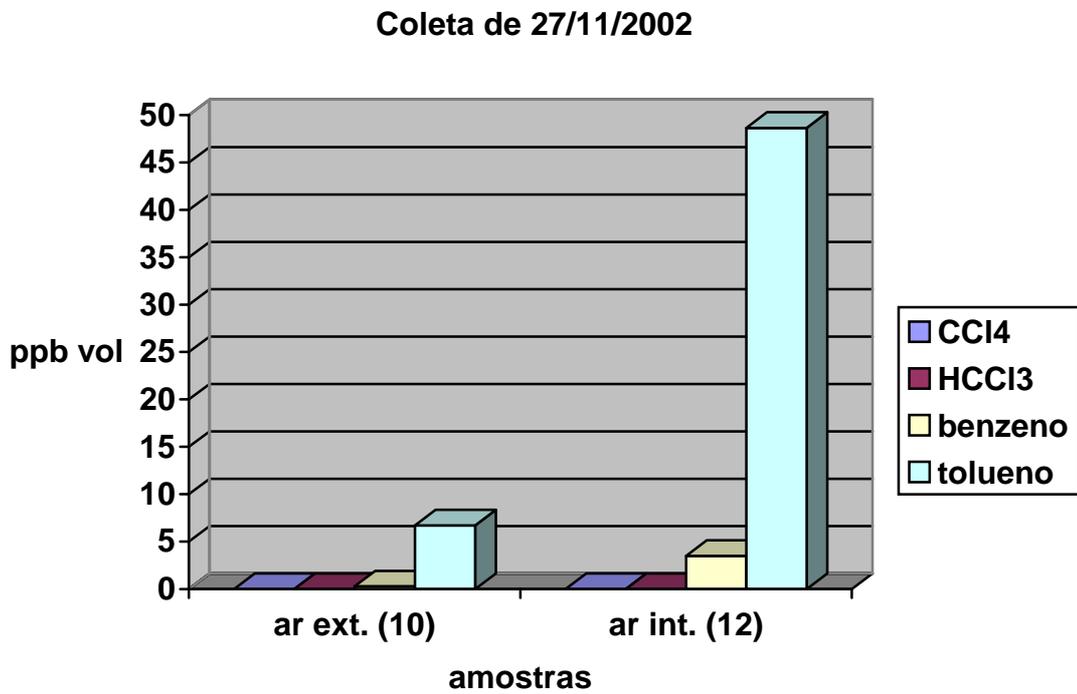


Figura 8 - Comparação entre as amostras 10 (ar externo) e 12 (ar interno)

Coleta de 27/11/2002

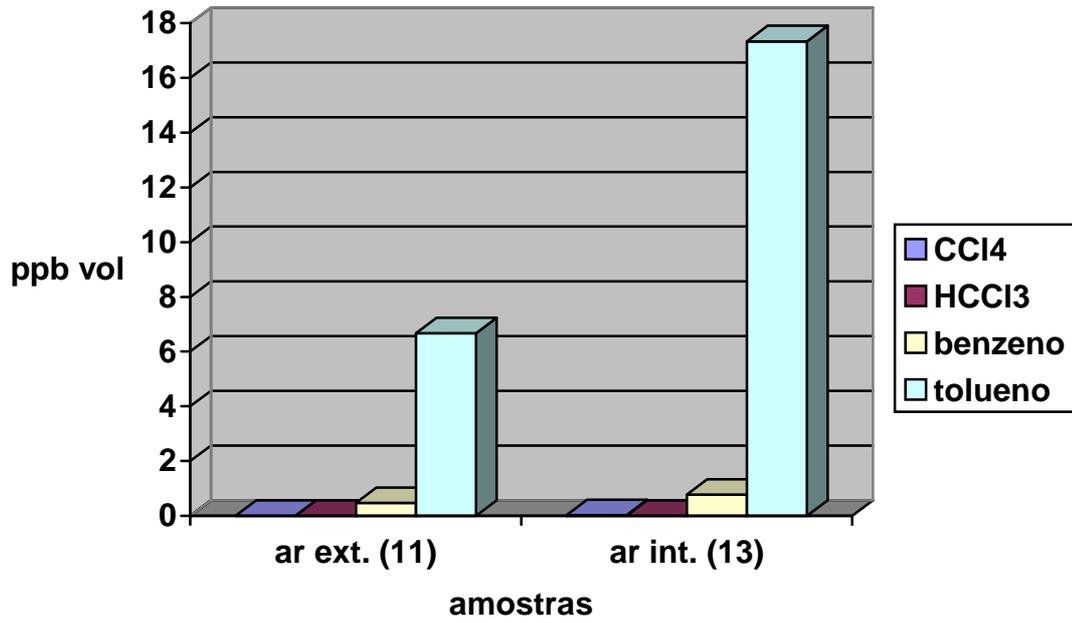


Figura 9 - Comparação entre as amostras 11 (ar externo) e 13 (ar interno)

Coleta de 27/11/2002

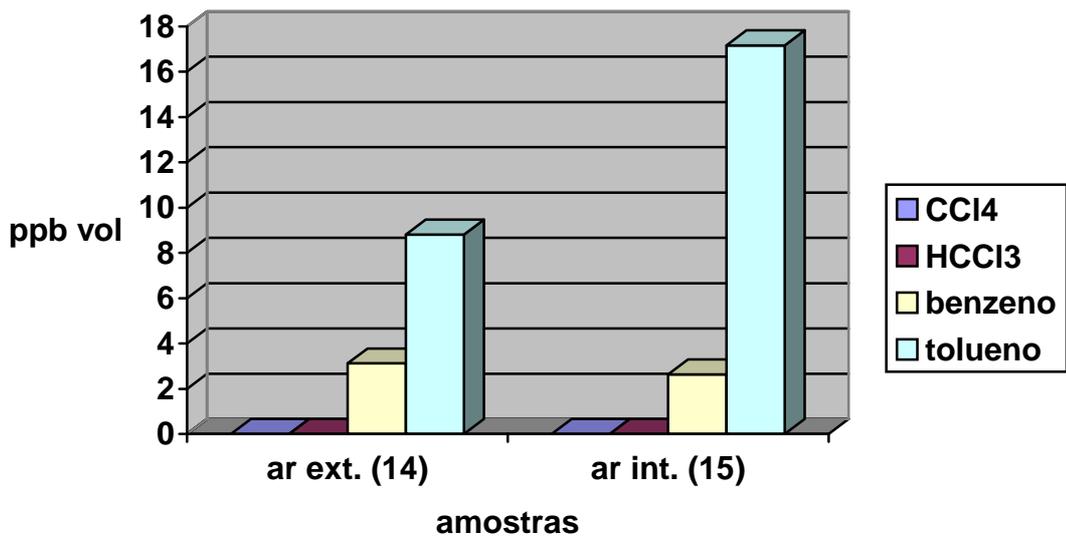


Figura 10 - Comparação entre as amostras 14 (ar externo) e 15 (ar interno)

Coleta de 27/11/2002

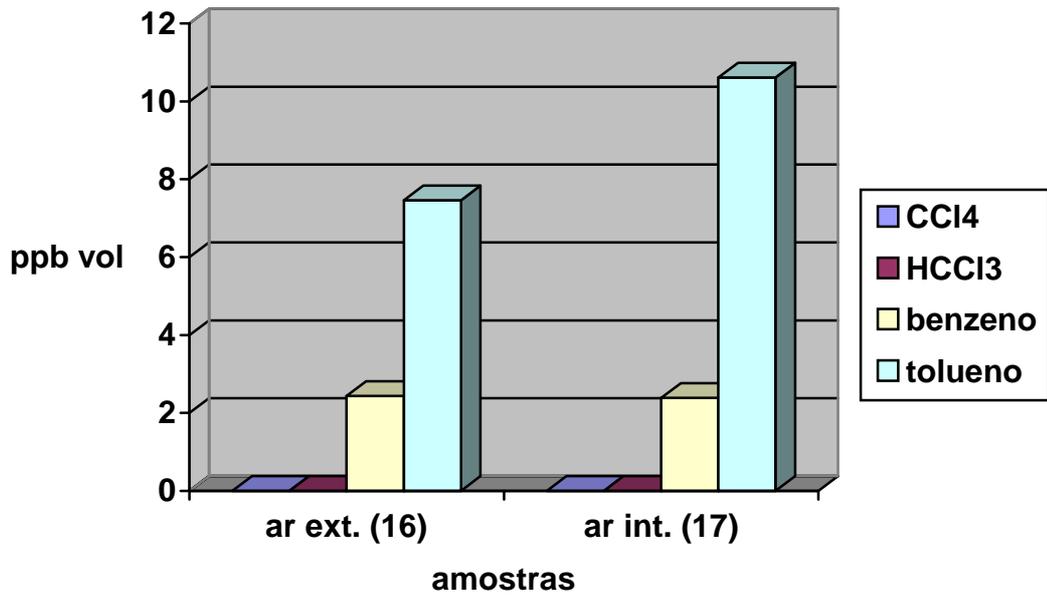


Figura 11 - Comparação entre as amostras 16 (ar externo) e 17 (ar interno)

Coleta de 27/11/2002

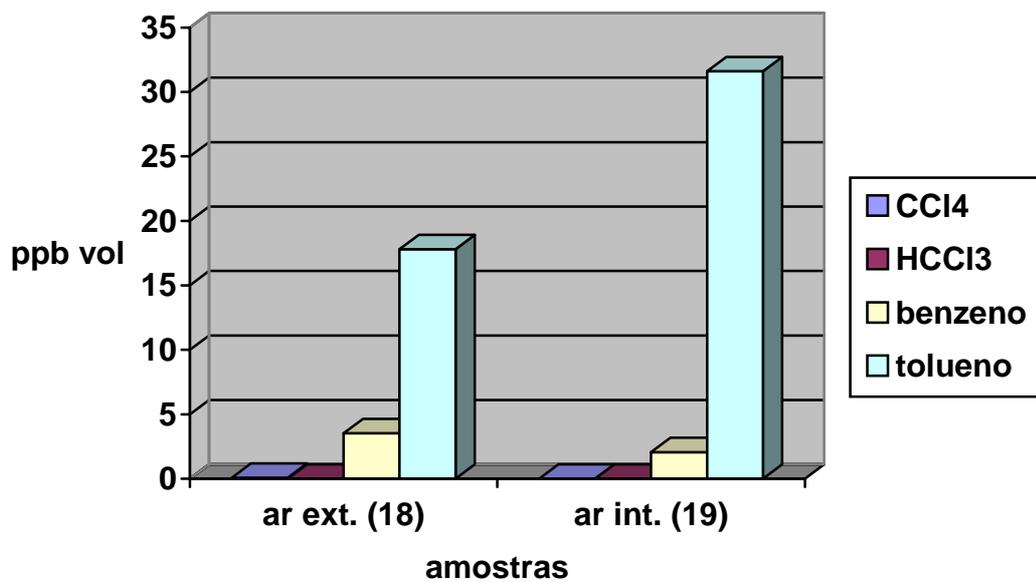


Figura 12 - Comparação entre as amostras 18 (ar externo) e 19 (ar interno)

Coleta de 03/12/2002

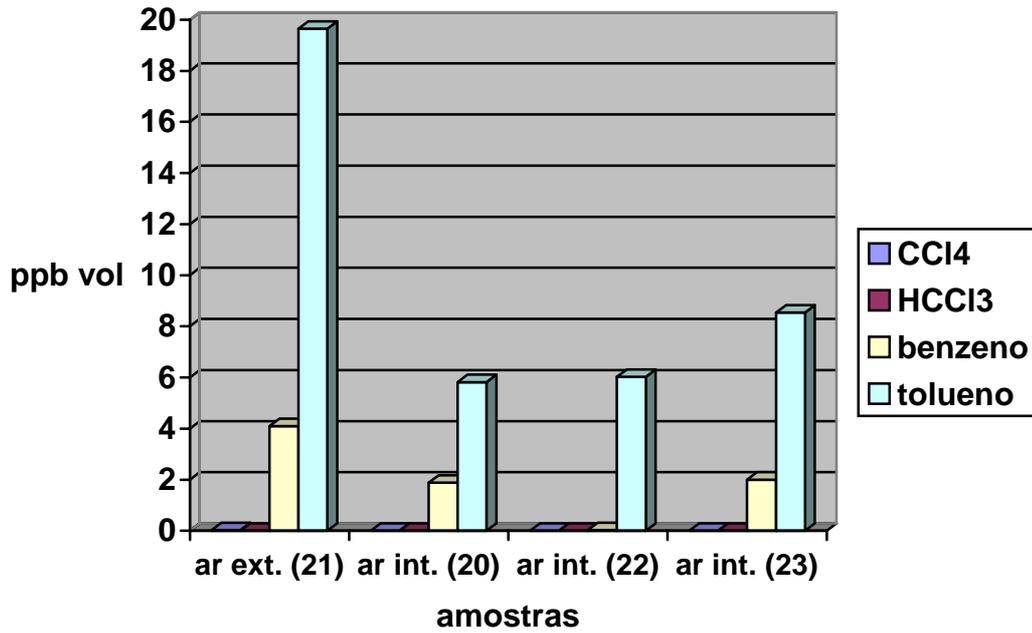


Figura 13 - Comparação entre as amostras 21 (ar externo), 20 (ar interno), 22 (ar interno) e 23 (ar interno)

Coleta de 04/12/2002

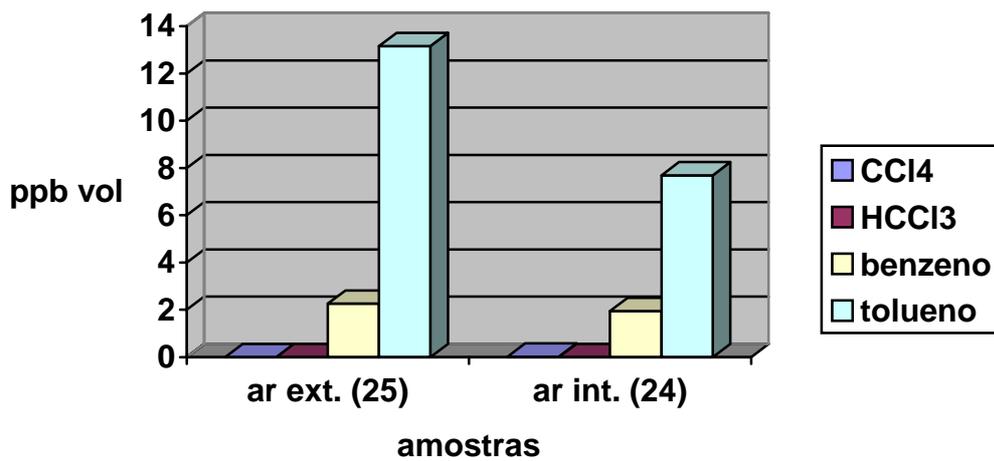


Figura 14 - Comparação entre as amostras 25 (ar externo) e 24 (ar interno)

Coleta de 04/12/2002

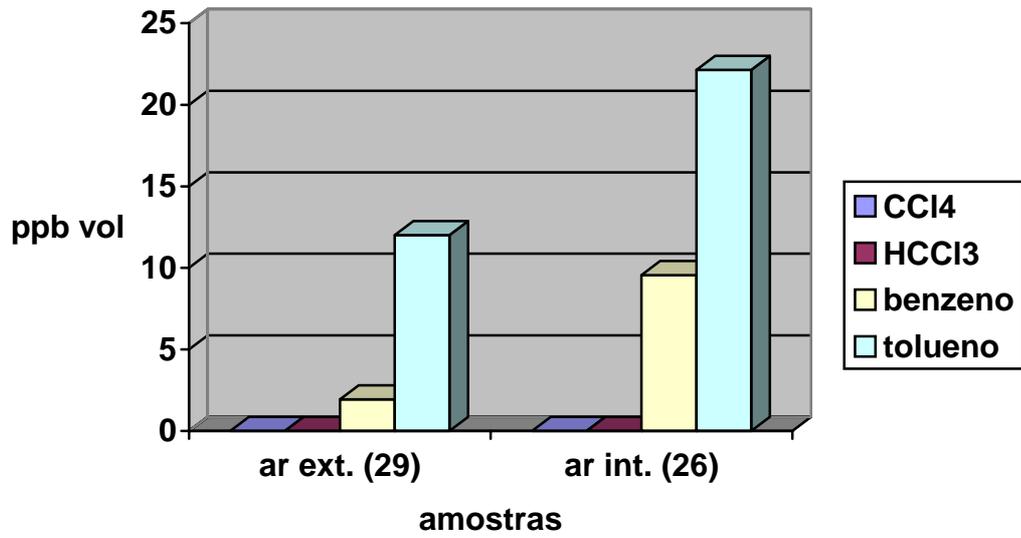


Figura 15 - Comparação entre as amostras 29 (ar externo) e 26 (ar interno)

Coleta de 04/12/2002

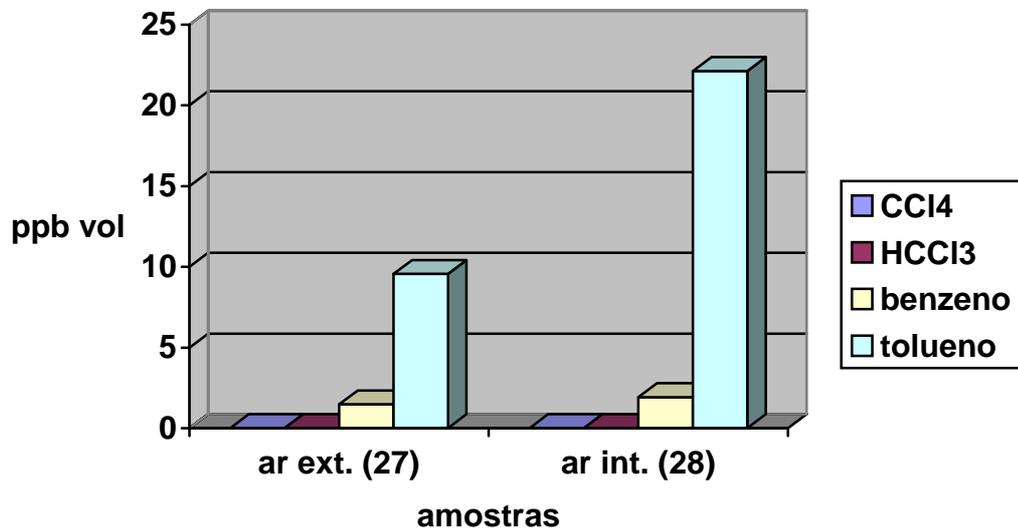


Figura 16 - Comparação entre as amostras 27 (ar externo) e 28 (ar interno)

Coleta de 10/12/2002

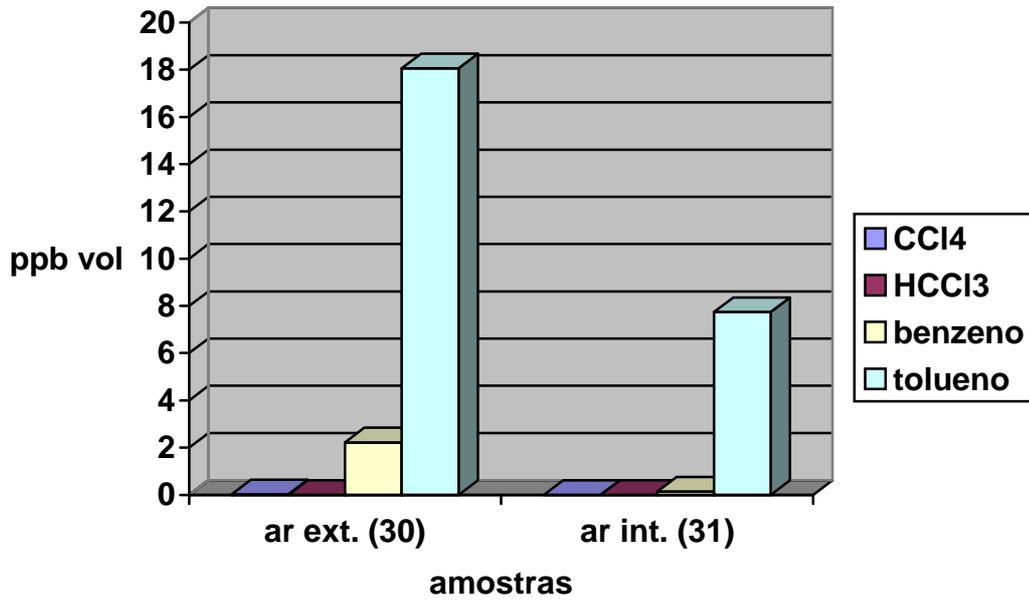


Figura 17 - Comparação entre as amostras 30 (ar externo) e 31 (ar interno)

Coleta de 10/12/2002

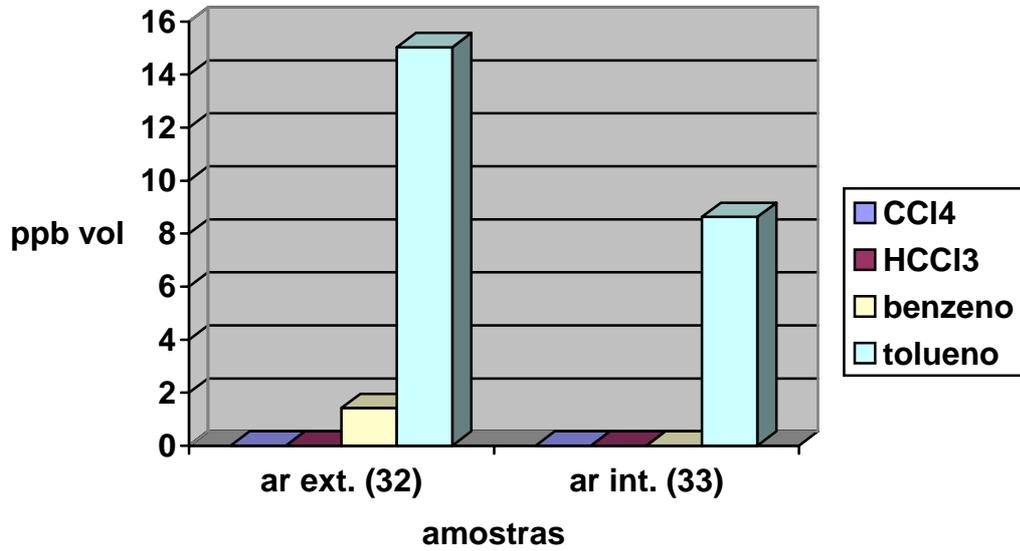


Figura 18 - Comparação entre as amostras 32 (ar externo) e 33(ar interno)

Coleta de 10/12/2002

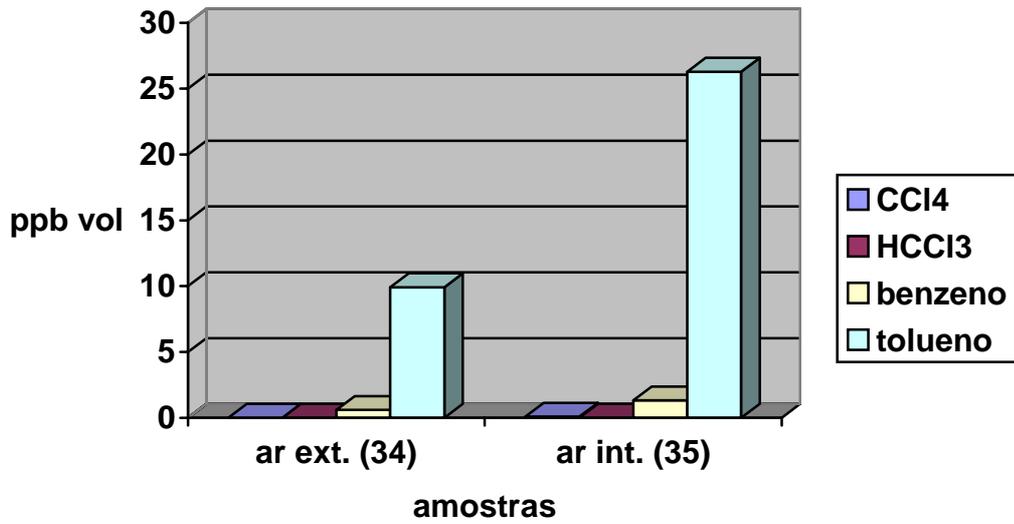


Figura 19 - Comparação entre as amostras 34 (ar externo) e 35 (ar interno)

Coleta de 11/12/2002

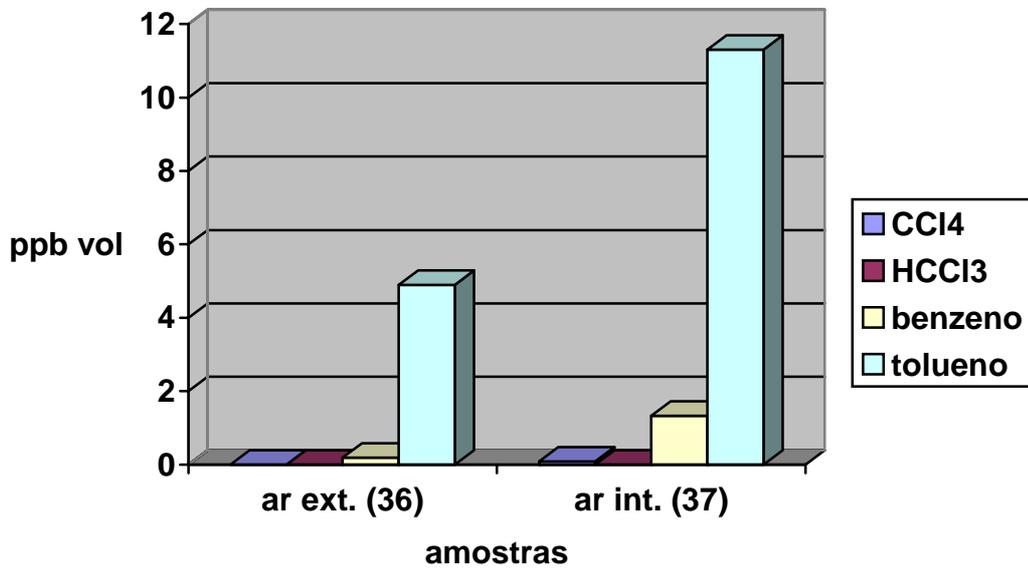


Figura 20 - Comparação enter as amostras 36 (ar externo) e 37 (ar interno)

Coleta de 11/12/2002

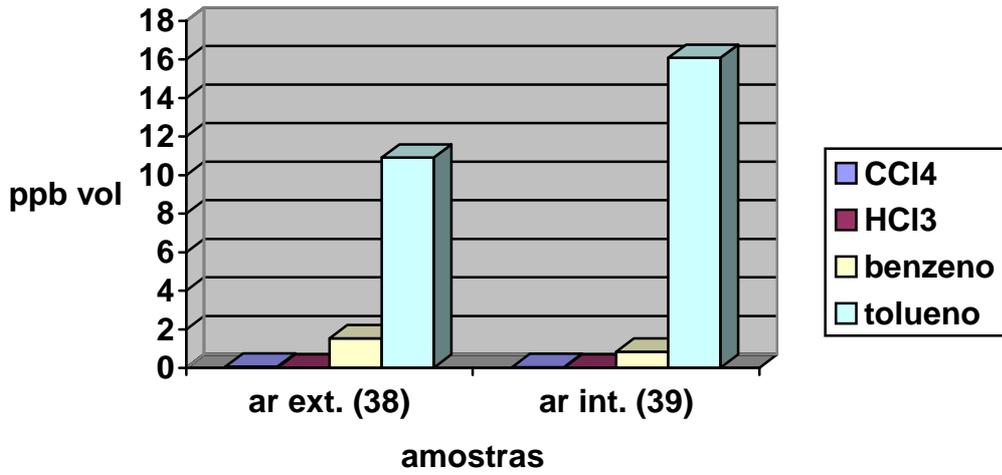


Figura 21 - Comparação enter as amostras 38 (ar externo) e 39 (ar interno)

Coleta de 11/12/2002

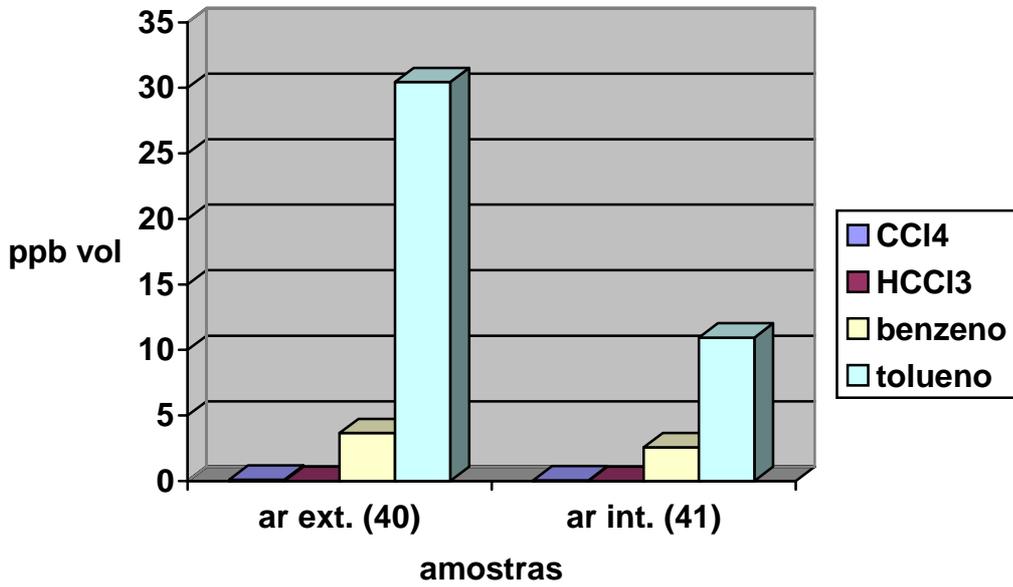


Figura 22 - comparação entre as amostras 40 (ar externo) e 41 (ar interno)

Coleta de 11/12/2002

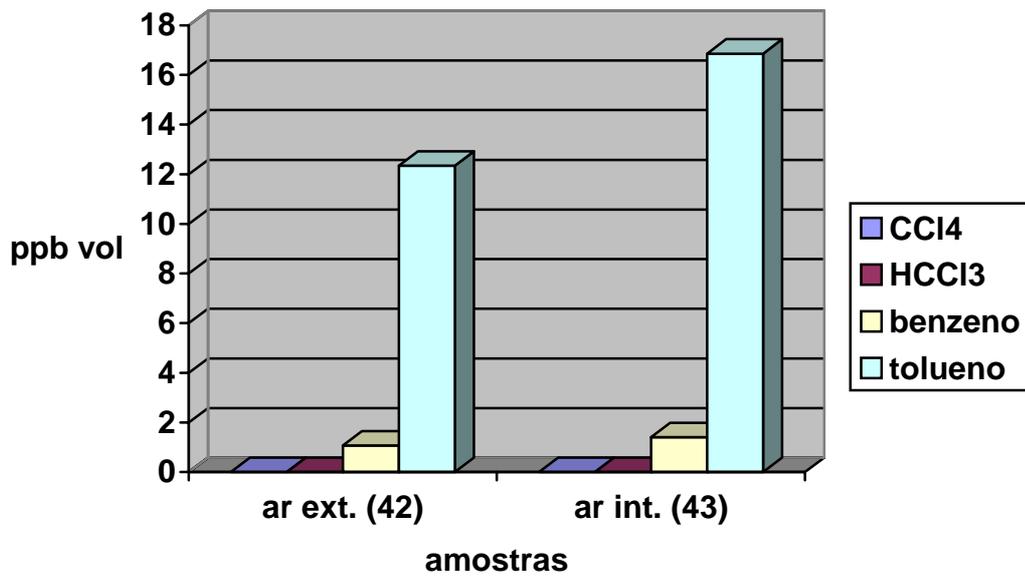


Figura 23 - Comparação entre as amostras 42 (ar externo) e 43 (ar interno)

Coleta de 11/12/2002

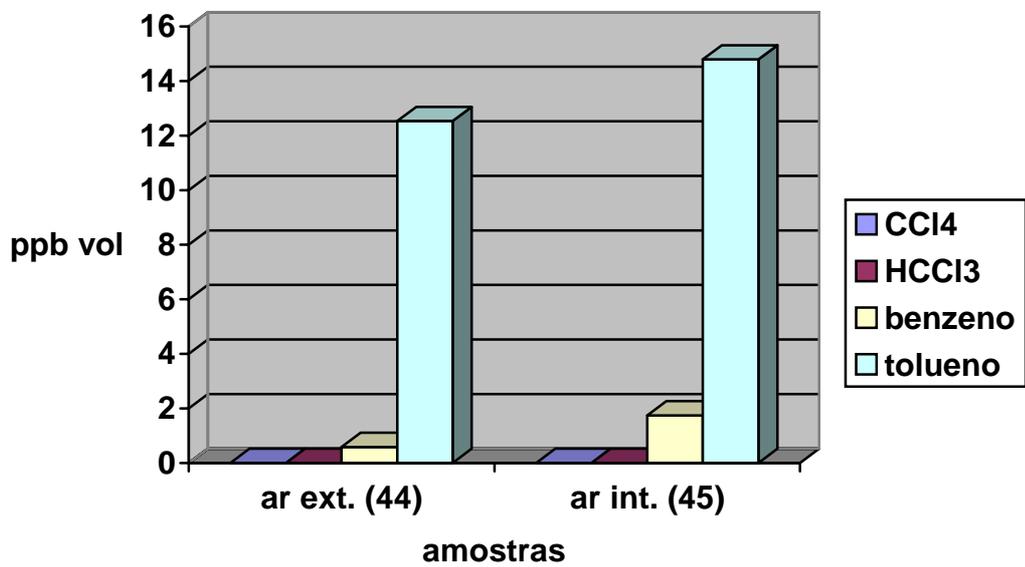


Figura 24 - Comparação entre as amostras 44 (ar externo) e 45 (ar interno)

Coleta de 18/12/2002

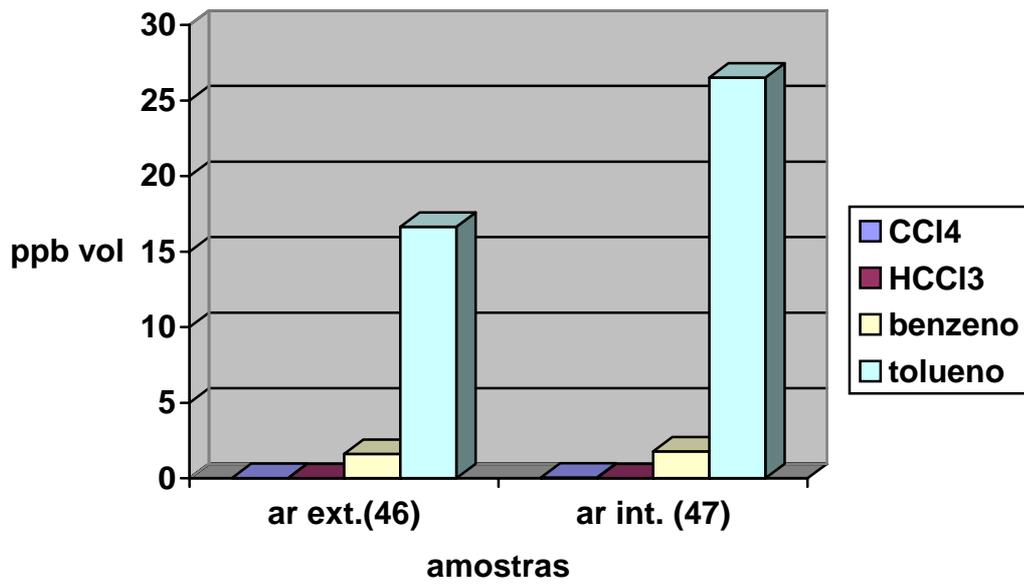


Figura 25 - Comparação entre as amostras 46 (ar externo) e 47 (ar interno)

Coleta de 18/12/2002

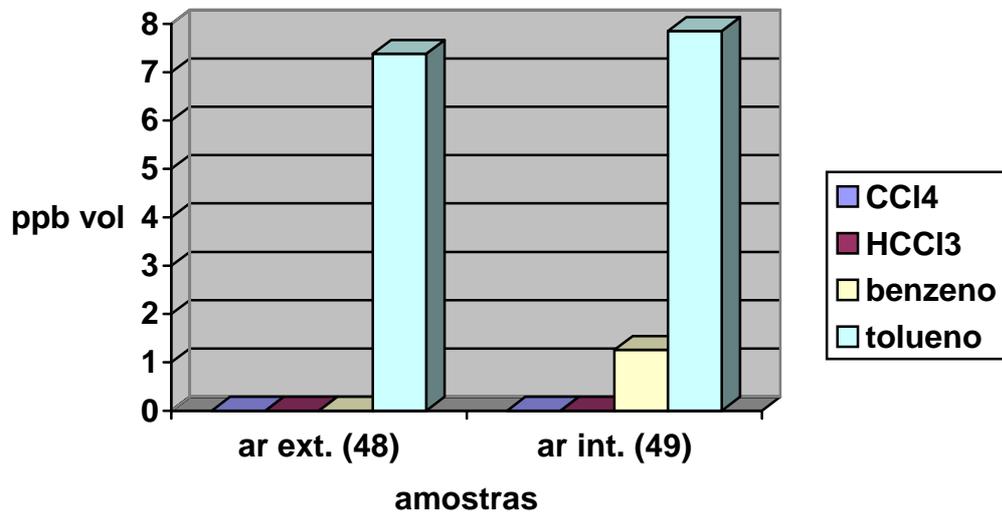


Figura 26 - Comparação entre as amostras 48 (ar externo) e 49 (ar interno)

Coleta de 18/12/2002

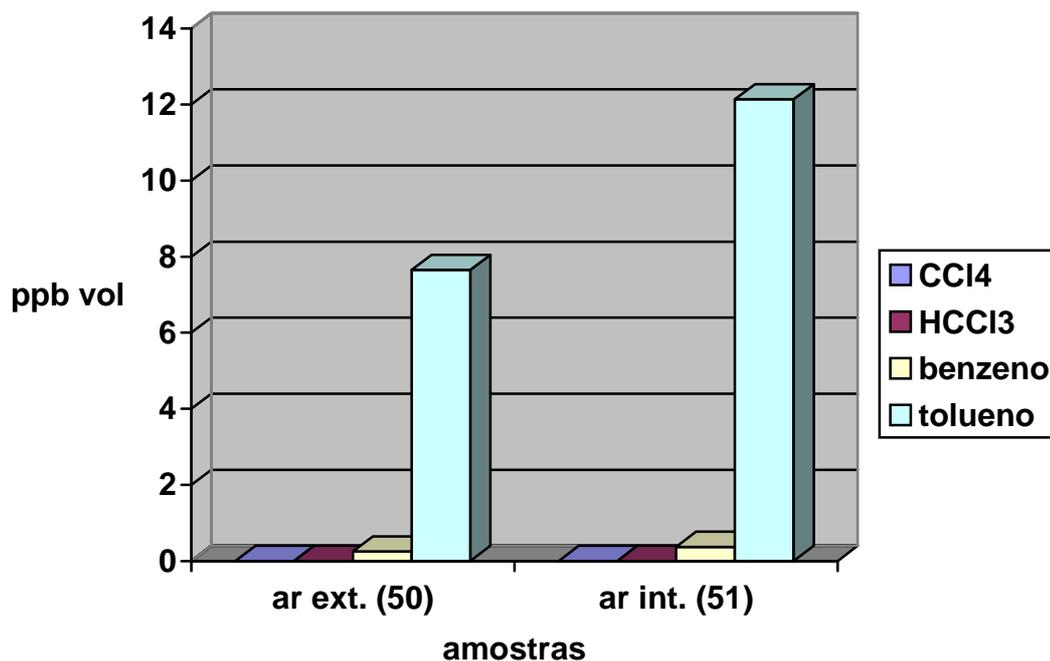


Figura 27 - Comparação entre as amostras 50 (ar externo) e 51 (ar interno)

Coleta de 18/12/2002

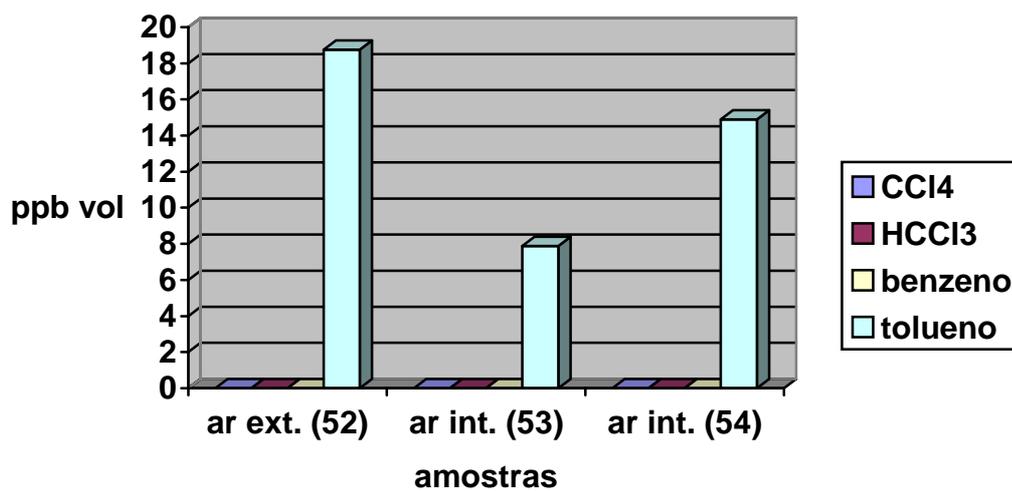


Figura 28 - Comparação entre as amostras 52 (ar externo), 53 (ar interno) e 54 (ar interno)

4.4.1.1 Discussão dos resultados quantitativos

Seguem os comentários e observações de cada comparação realizada entre as amostras de ar interno e externo.

- **Amostras 1 e 2**

Este escritório permaneceu o expediente todo com as janelas fechadas e com a porta aberta, o que não significa muito pois o corredor para o qual esta porta dá acesso não possui janelas de ventilação.

Os resultados obtidos para as concentrações dos poluentes benzeno e tolueno são mais elevados no ar interno em relação aos do ar externo. O nível de concentração de tetracloreto de carbono se manteve e clorofórmio não foi encontrado. Podem ter contribuído para esta concentração de benzeno e tolueno a pintura da parede e porta que eram recentes, com menos de seis meses.

Um ponto importante para concentração destas substâncias é que o escritório após o expediente fica fechado e quando se inicia o trabalho a janela fica aberta por pouco tempo, em torno de uma hora.

- **Amostras 3, 4 e 5**

A amostra 4 se refere a um escritório que também fica com janelas fechadas, porém possui o agravante de não abrir as janelas nem mesmo no início do expediente.

Este escritório (4) possui pouco mobiliário, ou seja a contribuição dos materiais é pequena mas o agravante para concentração dos poluentes é que este fica no final de um corredor sem janelas.

O resultado para tolueno não foi maior quando comparado ao do escritório 5, sendo que este é muito maior e com maior quantidade de mobiliário, papel e pessoas.

O fato de quase dobrar a concentração de benzeno neste escritório, em relação ao ar exterior respectivo, pode ser explicado pelo fato de que em dias quentes, como o dia da amostragem, as janelas do escritório permaneceram fechadas para manutenção da temperatura ambiente em torno de 23° C.

O corredor deste escritório passa na sua periferia, ou seja ele não é confinado, é interno ao escritório, porém fica no centro do edifício, longe das escadarias de acesso, por onde o ar externo pode entrar advindo da porta da rua.

- **Amostras 6,7,8 e 9**

O edifício onde foram coletadas as amostras 7, 8 e 9 possui ar condicionado central, porém os três escritórios amostrados possuem funções e configurações distintas.

A captação de ar deste edifício é voltada para Rua da Consolação e logo em frente existem, em esquinas distintas, dois postos de gasolina, além local de início da subida da Consolação, com cruzamento que apresenta grande movimento de veículos.

Quantitativamente foi encontrado apenas tolueno nas quatro amostras ou seja tanto nas amostras de ar interno como de ar externo.

A única amostra que apresentação mais alta de tolueno no interior foi a amostra 7, mas este escritório possuía um problema de funcionamento do seu sistema de condicionamento de ar, o qual apresentava problema de insuflação inadequada de ar, nem mesmo o retorno do ar ambiente estava funcionando adequadamente, ou seja a circulação do ar estava precária.

- **Amostras 10 e 12**

A amostra 12 pertence a um escritório sem janelas com apenas uma porta e um pequeno balcão para atendimento ao público.

No dia da amostragem o escritório funcionou com a divisória do balcão fechada e com uma grande quantidade de papéis estocados dentro do mesmo. Estes papéis eram oriundos do vestibular da Universidade, que teve aproximadamente 30.000 candidatos, ou seja todas as provas de um dia de vestibular estavam lá armazenadas.

As concentrações, tanto de benzeno como de tolueno, apresentaram valores dez vezes maior para benzeno e seis vezes maior para tolueno, se comparadas com o ar do ar externo.

O acúmulo de papéis pode ter proporcionado o efeito de absorvedor (“filtro”) e concentrado estas substâncias como já observado por Sufert e Abraham (1982).

- **Amostras 11 e 13**

O escritório referente à amostra 13 permaneceu com janelas e portas fechadas o expediente todo, bem como com o ar condicionado (SPLIT) ligado.

A pintura das paredes e portas era recente, com menos de seis meses, sendo um indicativo para o efeito concentrador nos poluentes benzeno e tolueno. A circulação de ar neste escritório é restrita, seus ocupantes pouco se deslocam para outros ambientes. As divisórias de madeira entre as mesas de trabalho tem altura de 1,80 metro e revestimento de carpete colados recentemente.

- **Amostras 14 e 15**

Este escritório (15) possui ar condicionado central, porém sua captação é voltada para a Praça Roosevelt e com o agravante de que os filtros do sistema de captação estavam com falta de manutenção. Devido a isso provavelmente houve o efeito concentrador de tetracloreto de carbono e tolueno dentro do escritório.

- **Amostras 16 e 17**

Neste escritório (17) os trabalhadores preferem ventilação natural. Quando o calor aumenta os trabalhadores deste escritório ligam o condicionador de ar de janela até manter a temperatura entre 22 e 23° C, permanecendo com as janelas fechadas por duas ou três horas, mas após esta estabilização eles abrem uma janela para ventilação do ambiente. Devido a isso os valores de benzeno foram praticamente iguais ao obtido no ar externo, sendo que o tolueno ainda apresentou uma concentração maior para o ar interno do que para o ar externo provavelmente porque as janelas foram abertas uma vez no dia excepcionalmente.

- **Amostras 18 e 19**

Mesmo estando o escritório (19) longe de ruas com tráfego de automóveis, as concentrações, tanto no ar externo como no ar interno, apresentaram os mesmos níveis que as outras amostras próximas à ruas. Assim, a idéia de que apenas próximo ao fluxo de automóveis haveria concentrações altas de benzeno e tolueno foi contradita.

Este escritório possui uma grande área para ventilação, mesmo assim houve aumento na concentração de tolueno em relação a concentração do ar externo. Porém, mesmo com grandes balcões para troca de ar pelo fluxo advindo do corredor, este é pequeno pois o que proporciona a entrada de ar no edifício é apenas uma porta no andar térreo, sendo que as janelas dos corredores ficam semi abertos e que proporcionam uma entrada de ar mínima devido à sua pequena área aberta.

- **Amostras 21, 20, 22 e 23**

Estes escritórios possuem sistema de ar condicionado central. Mesmo a amostra de ar externo (20) tendo indicado as maiores concentrações até então obtidas para tetracloreto de carbono, benzeno e tolueno, os resultados destes escritórios foram de concentrações menores, abaixo da metade do valor externo no caso de tolueno por exemplo.

O sistema deste edifício estava com a manutenção regularizada, com filtros novos e taxa de renovação de ar constante. Os escritórios são pequenos, sendo que o escritório 22 ainda assim permanece com uma janela aberta, sendo que esta ainda está posicionada de frente para uma pequena área arborizada.

- **Amostras 25 e 24**

Para o mesmo escritório (23 e 24) em dias distintos ocorreu o mesmo fato, ou seja, a concentração de tolueno no interior, por exemplo foi a metade do valor obtido no ar externo.

A redução da concentração pode se dar nos filtros mesmo estes não sendo próprios para retenção de compostos orgânicos voláteis, ou mesmo pode ocorrer a absorção pelos materiais constantes no escritório bem como nas pessoas que nele trabalham, como citado por Meininghaus e col. (1999).

- **Amostras 29 e 26**

Sendo dos mesmos pontos de coleta 1 e 2, os resultados foram semelhantes aos anteriores, porém no primeiro dia (18/11/2002) a concentração no ar interno para benzeno e tolueno eram menores, porém o efeito concentrador foi mantido.

- **Amostras 27 e 28**

Neste dia já não havia mais papéis de vestibular armazenados, como citado na amostragem de 27/11/2002, porém a porta deste escritório é aberta poucas vezes no dia e a circulação de ar é dificultada, devido à posição do escritório no andar onde se encontra, pois ele fica no fundo do corredor de entrada do edifício, porém sem que a porta e o balcão recebam o ar frontalmente advindo da rua.

- **Amostras 30 e 31**

Como observado nos dias 3 e 4, houve também uma diminuição da carga poluente, caindo para mais da metade da concentração de benzeno e tolueno, em relação ao ar externo.

- **Amostras 32 e 33**

O sistema de ar condicionado central foi consertado, ou seja sofreu manutenção nos filtros e parte dos dutos. O resultado, se comparado com as amostras de 27/11/2002 (14 e 15) é nítido quanto à mudança de valores, o ar interno apresentou uma concentração de tolueno quase metade do valor obtido no ar externo e para benzeno não foi quantificado no ar interno.

- **Amostras 34 e 35**

Neste dia o escritório (35) permaneceu com a porta fechada praticamente o expediente todo, devido à manipulação de documentos reservados. Esta poderia ser a causa de um aumento significativo, quase que o dobro da concentração de tolueno no ar. Também, deve-se levar em conta

que este dia estava nublado e não foi tão quente, sendo que a diferença entre a temperatura interna do escritório e a do ambiente externo foi mínima.

- **Amostras 36 e 37**

Este escritório funciona como secretaria de um colégio e foram realizadas entrevistas com pais que solicitaram transferência neste dia. Para maior conforto o ar condicionado de janela funcionou durante todo o expediente, com raras aberturas de janelas. Este pode ser o motivo para concentração de benzeno e tolueno comparado ao ar externo. Também houve grande aglomeração de papéis dentro do escritório durante o expediente, sendo que estes já estavam lá havia dois dias.

O tetracloreto de carbono pode ter surgido através da aplicação de inseticidas na noite anterior pois com o acúmulo de papéis, alguns insetos como baratas podem aparecer devido também ao fato do edifício ser antigo e com piso e teto de madeira.

- **Amostras 38 e 39**

Como citado anteriormente (amostras 18 e 19) a circulação de ar neste edifício é restrita, os *vitreaux* de corredor são poucos e semi abertos. Mesmo este escritório não possuindo contato próximo à ruas movimentadas, isto não impediu a concentração do tolueno.

- **Amostras 40 e 41**

Os níveis de concentração de tetracloreto de carbono, benzeno e tolueno no ar captado da Praça Roosevelt estavam altos sendo que, com a troca de filtros pode ter conseguido ajudar a diminuir estas concentrações, que no caso do tolueno caiu para um terço do valor do ar externo.

- **Amostras 42 e 43**

Este escritório, mesmo não tendo janelas, conseguiu neste dia não concentrar em demasia os poluentes benzeno e tolueno principalmente, devido à colocação de ventiladores nos corredores, pois havia grande fluxo de pessoas no local. Isto propiciou insuflação de ar para dentro do escritório, ajudando na diluição dos poluentes.

- **Amostras 44 e 45**

As concentrações dos poluentes benzeno e tolueno não foram altas neste dia devido, provavelmente, ao fluxo de pessoas a este escritório, sendo que a porta chegou a ficar aberta por várias horas, para não dificultar a entrada das pessoas.

- **Amostras 46 e 47**

O expediente no edifício este dia foi restrito ao público interno, sendo que a porta de entrada permaneceu fechada, piorando assim a circulação de ar no edifício. Pode-se atribuir a isso o aumento de concentração, principalmente de tolueno, no ar interno relativo ao ar externo.

Dois dias antes, devido a chuvas, foi necessário o uso de inseticidas, pois alguns insetos entraram no edifício face ao alagamento de uma passagem de pedestres na frente do edifício, motivo este que pode ter alterado a concentração de tetracloreto de carbono no ar interno.

- **Amostras 48 e 49**

Este escritório que funciona como secretaria de um colégio passou todo expediente com duas janelas abertas e o condicionador de ar ligado, devido a isso os valores internos e externos foram praticamente iguais para tolueno, clorofórmio e tetracloreto de carbono. Porém, na sala ao lado permaneceu, durante todo o expediente, uma pessoa fumante e ao mesmo tempo o fluxo de ar estava

no sentido da sala dela para este escritório, durante o dia. Este pode ter sido o motivo da alta concentração de benzeno interna.

- **Amostras 50 e 51**

Este escritório permaneceu com janelas fechadas o dia todo e acumulou papéis em demasia, devido sua função (elaboração da folha de pagamento), desde o dia 16/12/2002 época de pagamento do 13º salário, férias e salários para aproximadamente 2000 funcionários. As janelas ficaram fechadas devido à existência de obra em frente ao edifício, que ocasionava muito barulho, pelo uso de britadeiras.

O aumento da concentração de tetracloreto de carbono pode ter ocorrido pela aplicação de inseticida no início da manhã por causa do aparecimento de pernilongos devido às chuvas.

- **Amostras 52, 53 e 54**

O escritório da secretaria da presidência da empresa possui o piso revestido com carpete e vários armários de madeira envernizada, com papéis e livros que poderiam concentrar os poluentes, porém mesmo assim isto não ocorreu.

- **Considerações gerais**

Os resultados obtidos para tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno e tolueno não diferiram dos apresentados por Cheng (1999), Perry (1997), Fantuzzi e col. (1996) e Zabiegala e col. (1999) as quais apresentam análises em ambientes fechados com e sem condicionadores de ar. Em todas estas referências foi citado o problema dos contaminantes do ar externo como principais contaminantes do ar interno. Nos resultados obtidos verifica-se que o fator ventilação e renovação de ar foi marcante quanto à concentração de poluentes no ar interno; Brickus e Aquino Neto (1999) já alertavam para este problema como sendo uma constante nos escritórios e casas comerciais no Brasil. A concentração de poluentes também pode ser atribuída neste estudo ao fato de que todos os escritórios amostrados, sem exceção, ficavam fechados totalmente após o expediente, ou seja não havia troca de ar no período noturno até o início do expediente no dia seguinte. Também segundo relatos dos trabalhadores destes escritórios, todos sem exceção ao chegar ao local de trabalho ligavam o condicionador de ar, no caso de *SPLIT* ou de janela, sem antes arejar o ambiente, fazendo com que houve circulação no ambiente, sem renovação.

No caso dos edifícios com ar condicionado central, estes quando chegavam para o trabalho, já encontravam o sistema funcionando, ou seja o ar já circulava e os trabalhadores não sentiam diferença entre o ar do início do expediente em comparação com o final.

Os resultados quantitativos denotaram uma tendência, pelo menos nos edifícios amostrados, de concentração de poluentes onde os condicionadores eram do tipo *SPLIT* ou janela, e o inverso no caso de condicionadores de ar centrais. Porém, percebemos que estas informações estão intimamente ligadas à circulação de ar dentro do escritório e também a manutenção dos condicionadores de ar. Isto ficou evidente quando das comparações entre resultados do ar interno com o ar externo e as condições de ventilação e manutenção de cada sistema.

4.4.2 Resultados Qualitativos

As análises pelo modo SCAN (varredura de íons) foram realizadas de forma que, além dos íons das moléculas monitoradas (tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno e tolueno) também

foram identificadas de modo qualitativo as outras substâncias coletadas.

Foram analisadas todas as 54 amostras também no modo SCAN, ou seja foram levantadas as composições qualitativas das amostras com intuito de verificar as substâncias mais abundantes nestas amostras.

Para identificação das substâncias foram utilizadas as bibliotecas internas do Espectrofotômetro de Massas com posterior confirmação de padrões cromatográficos.

Os resultados obtidos nas análises pelo modo SCAN demonstraram que a maioria das substâncias contidas no ar externo foram encontradas no ar interno como apresentado na Tabela 31.

Tabela 31 - Relação de substâncias encontradas nas amostras de ar externo e interno pelo modo SCAN.

Substância	Ar externo	Ar interno
Heptano	x	x
Octano	x	x
Nonano	x	x
Decano	x	x
Undecano	x	x
Dodecano	x	x
Metil ciclohexano	x	x
Ciclohexano	x	-
Ciclopenteno	x	-
P-xileno	x	x
O-xileno	x	x
M-xileno	x	x
1 etil, 2 metil benzeno	x	-
2 metil heptano	x	-
1,3 dimetil ciclopentano	x	-
Etilbenzeno	x	x

Substância	Ar externo	Ar interno
1,2,3 trimetilbenzeno	x	x
1,2,4 trimetilbenzeno	x	x
1,3,5 trimetilbenzeno	x	x
1,3 dietilbenzeno	x	x
2 butoxi etanol	x	x
Tricloroetileno	x	-
1,3 dicloropropano	x	x
3 cloro propeno 1	x	x
2 cloro propeno 1	-	x
1 cloro propeno 1	-	x
4 cloro octano	x	-
1,2 dicloro benzeno	x	x
1,3 dicloro benzeno	x	x
1,4 dicloro benzeno	x	x
2,2,4 trimetil pentano	-	x
Tricloroetileno	x	x
D-limoneno	-	x
β-pineno	-	x

Nas Tabelas 32 a 55 estão demonstradas as substâncias encontradas no ar interior de cada escritório e a respectiva amostra de ar externo.

Tabela 32 - Comparação entre as amostras 1 e 2 quanto às substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 1 (ar ext.)	Amostra 2 (ar int.)
Heptano	x	-
Metil ciclohexano	x	-
Octano	x	x
Nonano	x	x
Etil benzeno	x	-
M-xileno	x	x
P-xileno	x	x
Decano	x	-
1,3,5 trimetil benzeno	x	x
2 butoxi etanol	-	x
1,3 dicloro benzeno	-	x
1,4 dicloro benzeno	-	x
D-limoneno	-	x

Nas substâncias 1,3 dicloro benzeno e 1,4 dicloro benzeno podem advir de odorizadores que são utilizados neste ambiente ou produtos de limpeza (BLOEMEN e BURN, 1995). O D-limoneno pode ter como fontes as mesmas coitadas anteriormente bem como a cera utilizada no piso de PVC (ECA,1997). O 2 butoxi etanol não é característico das fontes internas deste escritório, porém pode ser proveniente de fonte externa como a queima incompleta do etanol combustível (EMA, 2000).

Tabela 33 - Comparação entre as amostras 3, 4 e 5 quanto às substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 3 (ar ext.)	Amostra 4 (ar int.)	Amostra 5 (ar int.)
O-xileno	x	-	x
Decano	x	x	x
P-xileno	x	-	x
1 etil, 2 metil benzeno	x	-	-
1,2,4 trimetil benzeno	x	x	-
Metil ciclohexano	x	x	x
Octano	-	x	-
Nonano	-	x	x
Etil benzeno	-	x	x
1,2 dicloro benzeno	-	x	-
1,3 dicloro benzeno	-	x	-
1,4 dicloro benzeno	-	x	-
2 butoxi etanol	-	x	-
2,2,4 trimetil pentano	-	-	x
1,3,5 trimetil benzeno	-	-	x
M-xileno	x	-	-
Heptano	x	-	x

O nonano, trimetil benzeno e etil benzeno podem ser provenientes da cera passada no piso (ECA, 1997). Os dicloro benzeno podem advir de odorizadores ou produtos de limpeza (BLOEMEN e BURN, 1995). O 2,2,4 trimetil pentano é um constituinte comum da gasolina (EMA, 2000).

Tabela 34 - Comparação entre as amostras 6, 7, 8 e 9 quanto às substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 6 (ar ext.)	Amostra 7 (ar int.)	Amostra 8 (ar int.)	Amostra 9 (ar int.)
Nonano	x			
P-xileno	x			
2 butoxi etanol	x	x	x	x
Etil benzeno	x			
M-xileno	x			
O-xileno	x	x	x	x
2 cloro propeno 1		x		
3 cloro propeno 1		x		
1,2 dicloro benzeno				x
1,3 dicloro benzeno				x
1,4 dicloro benzeno				x
D-limoneno				x

Os dicloro benzeno podem advir de odorizadores ou produtos de limpeza (BLOEMEN e BURN, 1995). Quanto aos cloro propeno, são comumente usados como propelentes em aerossóis (BLOEMEN e BURN, 1995). O D-limoneno pode ser proveniente de materiais de limpeza (BLOEMEN e BURN, 1995).

Tabela 35 - Comparação entre as amostras 10 e 12 quanto às substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 10 (ar ext.)	Amostra 12 (ar int.)
Nonano	x	x
P-xileno	x	x
1,3 dicloro benzeno	x	x
Etil benzeno	x	x
Octano		x
1,4 dicloro benzeno		x
1 etil 2 metil benzeno	x	x
1,2 dicloro benzeno		x
1,2,4 trimetil benzeno		x

Os dicloro benzeno podem advir de odorizadores ou produtos de limpeza (BLOEMEN e BURN, 1995). O octano pode proceder da tinta que reveste as paredes pois estas são recentes, menos de seis meses (ECA, 1997). O tri metil benzeno pode advir da cera passada no piso de PVC do escritório (ECA, 1997).

Tabela 36 - Comparação entre as amostras 11 e 13 quanto às substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 11 (ar ext.)	Amostra 13 (ar int.)
1,3 dicloro propano	x	
Nonano	x	x
P-xileno	x	x
1 etil 2 metil benzeno	x	
Etil benzeno		x
1,4 dicloro benzeno		x
1,3 dicloro benzeno		x

O etilbenzeno pode proceder da cera passada no piso de PVC do escritório (ECA, 1997).

O dicloro benzeno pode advir de odorizadores ou produtos de limpeza (BLOEMEN e BURN, 1995).

Tabela 37 - Comparação entre as amostras 14 e 15 quanto às substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 14 (ar ext.)	Amostra 15 (ar int.)
O-xileno	x	x
4 cloro octano	x	
1,3,5 trimetil benzeno	x	x
1,4 dicloro benzeno		x
Etil benzeno		x
M-xileno		x
1,3 dicloro benzeno		x
Decano		x
1,2 dicloro benzeno		x

O m-xileno pode ser procedente dos estofados de vinil (ECA, 1997).

O decano pode ser proveniente da cera passada no piso (ECA, 1997). O etilbenzeno pode proceder da cera passada no piso de PVC do escritório (ECA, 1997).

Tabela 38 - Comparação entre as amostras 16 e 17 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 16 (ar ext.)	Amostra 17 (ar int.)
1,3 dicloro benzeno		x
Etil benzeno	x	
O-xileno	x	
Nonano		x
M-xileno		x
D-limoneno		x
1,3,5 trimetil benzeno		x
1,3 dicloro propano	x	x

O nonano e o trimetil benzeno podem advir da cera passada no piso (ECA, 1997).

O m-xileno pode ser procedente dos estofados de vinil (ECA, 1997).

O dicloro benzeno pode advir de odorizadores ou produtos de limpeza (BLOEMEN e BURN, 1995).

O D-limoneno deve advir principalmente da cera passada no piso de madeira, pois este geralmente está em excesso no piso (ECA, 1997).

Tabela 39 - Comparação entre as amostras 18 e 19 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 18 (ar ext.)	Amostra 19 (ar int.)
1,3 dicloro benzeno	x	x
M-xileno	x	x
Decano	x	
1,3,5 trimetil benzeno	x	x
Nonano	x	x
1,3,4 trimetil benzeno	x	
2,3 dimetil heptano		x
1,4 dicloro benzeno		x
Etil benzeno		x
2 butoxi etanol		x
1,3 dicloro benzeno		x
D-limoneno		x

O 2,3 dimetil heptano é uma substância característica da gasolina (EMA, 2000).

O 2 butoxi etanol não é característico das fontes internas deste escritório, porém pode ser proveniente de fonte externa como a queima incompleta do etanol combustível (EMA, 2000).

Os dicloro benzeno podem advir de odorizadores ou produtos de limpeza (BLOEMEN e

BURN, 1995).

O D-limoneno e o etilbenzeno devem advir principalmente da cera passada no piso (ECA, 1997).

Tabela 40 - Comparação entre as amostras 21, 20, 22 e 23 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 21 (ar ext.)	Amostra 20 (ar int.)	Amostra 22 (ar int.)	Amostra 23 (ar int.)
2 metil pentano	x			
Octano	x			
Nonano	x	x	x	x
Decano	x	x	x	x
Undecano	x			
Dodecano	x			
M-xileno	x	x	x	
P-xileno	x			x
1,3 dicloro benzeno	x	x		x
1,4 dicloro benzeno	x	x		
1,3,5 trimetil benzeno	x	x		x
3,7 dimetil decano	x			
Etil benzeno		x	x	x
D-limoneno		x	x	x
2,3 dimetil heptano			x	
1,3 dicloro propano			x	
2,2 dimetil decano			x	
β -pineno			x	x
1 etil 2 metil benzeno			x	
Terc butil benzeno			x	

O D-limoneno, β -pineno, 1 etil 2 metil benzeno e o etilbenzeno devem advir principalmente da cera passada no piso (ECA, 1997).

Os dicloro propano são substâncias utilizadas como propelentes em aerossóis (BLOEMEN e BURN, 1995).

O 2,3 dimetil heptano é uma substância característica da gasolina (EMA, 2000).

O 2,2 dimetil decano pode ser proveniente da cera passada no piso (ECA, 1997).

O terc butil benzeno pode advir de óleo específico para proteção de madeira de divisória (ECA, 1997).

Tabela 41 - Comparação entre as amostras 25 e 24 quanto as substâncias encontradas através das

análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 25 (ar ext.)	Amostra 24 (ar int.)
Nonano	x	x
Etil benzeno	x	x
M-xileno	x	
decano	x	x
1,3,5 trimetil benzeno	x	x
1,3 dicloro benzeno		x
D-limoneno		x
β -pineno		x
P-xileno		x

Os dicloro benzeno podem advir de odorizadores ou produtos de limpeza (BLOEMEN e BURN, 1995).

O D-limoneno e o b-pineno devem advir principalmente da cera passada no piso (ECA, 1997). O p-xileno pode ser encontrado na cera passada no piso (ECA, 1997).

Tabela 42 - Comparação entre as amostras 29 e 26 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 29 (ar ext.)	Amostra 26 (ar int.)
Nonano	x	x
Etil benzeno	x	x
M-xileno	x	x
Decano	x	x
1,3,5 trimetil benzeno	x	x
Octano	x	x
2 butoxi etano		x
1,3 dicloro benzeno		x
1,2 dicloro benzeno		x

O 2 butoxi etanol não é característico das fontes internas deste escritório, porém pode ser proveniente de fonte externa como a queima incompleta do etanol combustível (EMA, 2000). Os dicloro benzeno podem advir de odorizadores ou produtos de limpeza (BLOEMEN e BURN, 1995). O 1 etil 2,4 dimetil benzeno pode ser encontrado na cera passada no piso (ECA, 1997).

Tabela 43 - Comparação entre as amostras 27 e 28 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 27 (ar ext.)	Amostra 28 (ar int.)
Nonano	x	x
Etil benzeno	x	x
P-xileno	x	x
1,3 dicloro benzeno	x	
Decano	x	
1,2 dicloro benzeno	x	
Octano	x	x
M-xileno		x
2 butoxi etanol		x
1,3,5 trimetil benzeno		x
D-limoneno		x
2,4,4 trimetil benzeno		x

Os trimetil benzeno bem como o D-limoneno e o m-xileno podem advir da cera passada no piso (ECA, 1997). Porém estes com exceção do D-limoneno também provir da tinta das paredes (BLOEMEN e BURN, 1995). O 2 butoxi etanol não é característico das fontes internas deste escritório, porém pode ser proveniente de fonte externa como a queima incompleta do etanol combustível (EMA, 2000).

Tabela 44 - Comparação entre as amostras 30 e 31 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 30 (ar ext.)	Amostra 31 (ar int.)
Nonano	x	
Etil benzeno	x	x
M-xileno	x	x
Decano	x	x
1,3,5 trimetil benzeno	x	
1,3 dicloro benzeno	x	
Undecano	x	x
1 etil 2 metil benzeno	x	
1,4 dicloro benzeno	x	x
Dodecano	x	
D-limoneno		x
2 butoxi etanol		x

O D-limoneno pode advir da cera passada no piso (ECA, 1997) ou dos produtos de limpeza (BLOEMEN e BURN, 1995).

O 2 butoxi etanol não é característico das fontes internas deste escritório, porém pode ser proveniente de fonte externa como a queima incompleta do etanol combustível (EMA, 2000).

Tabela 45 - Comparação entre as amostras 32 e 33 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 32 (ar ext.)	Amostra 33 (ar int.)
2 metil heptano	x	
Octano	x	
Nonano	x	x
Decano	x	
M-xileno	x	x
P-xileno	x	x
1,3,5 trimetil benzeno	x	
1,3 dicloro benzeno		x
1,4 dicloro benzeno		x
Etilbenzeno		x
D-limoneno		x
1,2 dicloro benzeno		x

Os dicloro benzeno podem advir de odorizadores ou produtos de limpeza (BLOEMEN e BURN, 1995).

O D-limoneno e o etilbenzeno devem advir principalmente da cera passada no piso (ECA, 1997), sendo que o D-limoneno pode proceder também de alguns produtos de limpeza (BLOEMEN e BURN, 1995).

Tabela 46 - Comparação entre as amostras 34 e 35 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 34 (ar ext.)	Amostra 35 (ar int.)
Nonano	x	x
Etil benzeno	x	x
M-xileno	x	x
Decano	x	x
1,3 dicloro benzeno		x
2,3 dimetil heptano		x
1 metil 2 etil benzeno		x
D-limoneno		x
1,3,5 trimetil benzeno		x
1,2,3 trimetil benzeno		x
1,4 dicloro benzeno		x

O 2,3 dimetil heptano é uma substância característica da gasolina (EMA, 2000).

Os trimetil benzeno e o 1 metil 2 etil benzeno podem proceder da cera passada no piso (ECA, 1997).

Os trimetil benzeno também podem advir dos carpetes colados nas divisórias das mesas de trabalho (ECA, 1997).

Os dicloro benzeno podem advir de odorizadores ou produtos de limpeza (BLOEMEN e BURN, 1995).

Tabela 47 - Comparação entre as amostras 36 e 37 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 36 (ar ext.)	Amostra 37 (ar int.)
Etil benzeno	x	x
M-xileno	x	x
P-xileno	x	
Decano	x	
1,2,4 trimetil benzeno	x	x
1,3 dicloro propano		x

O 1,3 dicloro propano é uma substância caracteristicamente utilizada com propelente em aerossóis (BLOEMEN e BURN, 1995).

Tabela 48 - Comparação entre as amostras 38 e 39 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 38 (ar ext.)	Amostra 39 (ar int.)
Etil benzeno	x	x
P-xileno	x	x
1,3,5 trimetil benzeno	x	x
1,3 dicloro benzeno	x	x
Decano	x	x
1,4 dicloro benzeno	x	
D-limoneno		x
2 butoxi etanol		x
1,2 dicloro benzeno		x

O D-limoneno pode ser proveniente da cera passada no piso ou dos produtos de limpeza utilizados no ambiente (ECA, 1997).

Os dicloro benzeno podem advir de odorizadores ou produtos de limpeza (BLOEMEN e BURN, 1995).

O 2-butoxi etanol não é característico das fontes internas deste escritório, porém pode ser proveniente de fonte externa como a queima incompleta do etanol combustível (EMA, 2000).

Tabela 49 - Comparação entre as amostras 40 e 41 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 38 (ar ext.)	Amostra 39 (ar int.)
1,3 dicloro propano	x	
2,3 dimetil heptano	x	
Nonano	x	x
Etil benzeno	x	x
P-xileno	x	
O-xileno	x	x
Decano	x	x
1,3,5 trimetil benzeno	x	x
Heptano	x	x
Metil ciclohexano		x
2 metil heptano		x
Octano	x	x
M-xileno		x
1 etil 2 metil benzeno		x
D-limoneno		x

O metil ciclohexano e o m-xileno podem provir dos estofados de vinil (ECA, 1997).

O 2 metil heptano é uma substância característica da gasolina (EMA, 2000).

O D-limoneno e o 1 etil 2-metil benzeno devem advir principalmente da cera passada no piso (ECA, 1997).

Tabela 50 - Comparação entre as amostras 42 e 43 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 42 (ar ext.)	Amostra 43 (ar int.)
Metil ciclohexano	x	x
Octano	x	x
Etil benzeno	x	x
M-xileno	x	x
Decano	x	x
O-xileno	x	
Nonano	x	x

Substância	Amostra 42 (ar ext.)	Amostra 43 (ar int.)
1 etil 2 metil benzeno	x	
Heptano		x
P-xileno		x
2 butoxi etanol		x
1,2,3 trimetil benzeno		x
1,3,5 trimetil benzeno		x
Undecano		x

O heptano, p-xileno, os trimetil benzeno e o undecano podem ter como fonte a cera passada no piso (ECA, 1997).

Estas substâncias também podem advir da tinta passada nas paredes do escritório (BLOEMEN e BURN, 1995).

O 2-butoxi etanol não é característico das fontes internas deste escritório, porém pode ser proveniente de fonte externa como a queima incompleta do etanol combustível (EMA, 2000).

Tabela 51 - Comparação entre as amostras 44 e 45 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 44 (ar ext.)	Amostra 45 (ar int.)
1,3 dicloro propano	x	x
3 cloro propeno 1	x	x
Nonano	x	x
Etil benzeno	x	x
M-xileno	x	x
P-xileno	x	
1,3 dicloro benzeno	x	
1,4 dicloro benzeno	x	
1 etil 2 metil benzeno	x	x
Metil ciclohexano		x
1,2,4 trimetil benzeno		x
Decano		x
1,2,3 trimetil benzeno		x
1,3,5 trimetil benzeno		x

Os trimetil benzeno e o decano podem advir da cera passada no chão ou dos carpetes colados nas divisórias de madeira (ECA, 1997).

O metil ciclohexano e o m-xileno podem provir dos estofados de vinil (ECA, 1997).

Tabela 52 - Comparação entre as amostras 46 e 47 quanto as substâncias encontradas através das

análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 46 (ar ext.)	Amostra 47 (ar int.)
Heptano	x	
Nonano	x	
Decano	x	x
Etil benzeno	x	x
P-xileno	x	x
O-xileno	x	
1,3 dicloro benzeno	x	x
1 etil 2 metil benzeno	x	
1,3,5 trimetil benzeno	x	x
Metil ciclohexano		x
2 butoxi etanol		x
D-limoneno		x
1,4 dicloro benzeno		x
2 metil nonano		x

O D-limoneno e o 2 metil nonano podem provir da cera passada (ECA, 1997). O metil ciclohexano e o m-xileno podem provir dos estofados de vinil (ECA, 1997). Os dicloro benzeno podem advir de odorizadores ou produtos de limpeza (BLOEMEN e BURN, 1995).

O 2 butoxi etanol não é característico das fontes internas deste escritório, porém pode ser proveniente de fonte externa como a queima incompleta do etanol combustível (EMA, 2000).

Tabela 53 - Comparação entre as amostras 48 e 49 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 48 (ar ext.)	Amostra 49 (ar int.)
Heptano	x	
O-xileno	x	
P-xileno	x	x
1 cloro 3 metil butano	x	
M-xileno	x	
1,3,5 trimetil benzeno	x	x
Nonano		x
Decano		x
D-limoneno		x

O nonano, o decano e o D-limoneno podem advir da cera passada no piso de PVC do escritório (ECA, 1997).

Tabela 54 - Comparação entre as amostras 50 e 51 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 50 (ar ext.)	Amostra 51 (ar int.)
Ciclohexano	x	
1,3 dimetil pentano	x	
Heptano	x	x
Metil ciclohexano	x	x
2 metil heptano	x	x
Etil benzeno	x	x
O-xileno	x	x
Octano	x	x
Nonano	x	
1,2,3 trimetil benzeno	x	
1,3,5 trimetil benzeno	x	
P-xileno	x	x
Decano	x	
Undecano	x	
Dodecano	x	

Todas as substâncias detectadas no ar interno tinham como fonte o ar externo.

Tabela 55- Comparação entre as amostras 52, 53 e 54 quanto as substâncias encontradas através das análises qualitativas pelo modo SCAN

Substância	Amostra 52 (ar ext.)	Amostra 53 (ar int.)	Amostra 54 (ar int.)
Heptano	x	x	x
Octano	x	x	x
O-xileno	x		
M-xileno	x	x	x
P-xileno	x	x	x
Etil benzeno	x	x	
1,3,5 trimetil benzeno	x	x	x
Ciclohexano			x
Nonano			x
2 metil heptano			x
1,2 dimetil pentano			x
1 cloro propeno 1			x
1,3 dicloro propano			x
2 butoxi etanol			x

O nonano pode advir do carpete do escritório 54 (ECA, 1997). O ciclohexano pode provir dos estofados de vinil dos escritórios (ECA, 1997). O 1,2-dimetil pentano é uma substância característica da composição da gasolina (EMA, 2000). O 1-cloropropano 1 e o 1,3-dicloropropano são utilizados como propelentes em aerossóis (BLOEMEN e BURN, 1995). O 2 butoxi-etanol não é característico das fontes internas deste escritório, porém pode ser proveniente de fonte externa como a queima incompleta do etanol combustível (EMA, 2000).

4.4.2.1 Discussão dos resultados qualitativos

As análises realizadas no espectrômetro de massas pelo modo de varredura de íons (SCAN) demonstraram e confirmaram a afirmação de Brickus e Aquino Neto (1999) que o ar externo influencia diretamente a qualidade do ar interno de escritórios e salas comerciais no Brasil, principalmente devido a má ventilação dos ambientes e inadequada ou mesmo falta de manutenção dos sistemas de condicionamento de ar.

No caso das amostras desta tese, verifica-se que a maioria das substâncias contidas no ar externo estavam também no ar interno, ficando assim difícil afirmar que tal substância no ar interno era certamente de alguma fonte interna. Porém, duas substâncias foram encontradas apenas no ar interno, o D-limoneno e o β -pineno, substâncias essas características de odorizadores de ambientes e de alguns produtos de limpeza. Todas as substâncias encontradas na análise qualitativa possuem sua correlação na literatura internacional.

Algumas das substâncias encontradas podem possuir mais de uma fonte, seja ela externa ou interna. Tomemos como exemplo o benzeno que, foi analisado quantitativamente, muitos são os estudos que mostram que a fumaça do cigarro possui uma determinada concentração de benzeno (BLOEMEN e BURN, 1995), porém também encontramos benzeno no ar externo, onde para o nosso estudo consideramos apenas fumantes do lado de fora dos escritórios, encontramos benzeno também proveniente da gasolina, da exaustão do escapamento dos motores de veículos que queimam gasolina, do uso de solventes, etc.. No ambiente de escritório, por exemplo, estofados de vinil também podem liberar benzeno e até mesmo algumas resinas de impermeabilização de pisos (ECA, 1997). Mas a emissão destas fontes é pequena como mostrado na Tabela 3, se compararmos com o que vem do ar externo.

Outro ponto relevante é o processo de adsorção/dessorção provocado pela interação dos compostos orgânicos voláteis e os materiais em geral presentes nos escritórios (ECA, 1997). Os compostos orgânicos voláteis por suas características químicas e físicas possuem a capacidade de quando em contato com determinados materiais como: madeira, papel, pintura de parede, alguns polímeros (plásticos) e outros que possuem a capacidade de adsorver os compostos orgânicos voláteis em suas superfícies e através de forças como de Van der Waals reter estes compostos orgânicos voláteis por determinado tempo que varia conforme a interação entre o material e o composto orgânico volátil. Considerando também que depois de decorrido este tempo o composto orgânico volátil é liberado, ou seja, reemitido ao ar ambiente voltando a contaminá-lo. Este fato pode explicar, por exemplo, a aparição de substâncias que apenas existem no ar exterior (sua fonte principal) e aparecem no ar interior sendo que quando analisamos o ar externo respectivo ao ambiente contaminado em questão não detectamos a substância dando a impressão que existe uma fonte interna para esta substância. Também o efeito concentrador de poluentes pode ser atrelado a este tipo de ocorrência, onde podemos ter a liberação do poluente agregado a algum material apenas horas ou dias depois conforme a situação do ambiente. Por exemplo, a incidência de luz solar dentro do ambiente pode liberar substâncias que estejam adsorvidas a determinados materiais (ECA, 1997).

Portanto neste estudo comparou-se, do ponto de vista qualitativo, as substâncias que ocorreram no ar interno e que não foram encontradas no ar externo.

4.5 Avaliação estatística das amostras

Tanto para as análises realizadas em escritórios com condicionador de ar de janela como central as médias das amostras não são significativamente diferentes entre si, a hipótese nula é confirmada. Isto também se aplica às amostras com condicionador de ar tipo *SPLIT*, porém com a exceção das análises de tolueno com este tipo de condicionador indicando que as médias das amostras são significativamente diferentes entre si. Os picos de concentração em amostras de ar interno contribuíram para o desvio estatístico.

5 CONCLUSÕES

As análises quantitativas mostraram a presença de benzeno, tetracloreto de carbono e tolueno e as análises qualitativas mostraram uma gama de substâncias nocivas com origem externa e também interna; de origem interna tem-se especificamente D-limoneno, b-pineno e diclorobenzeno; para as demais substâncias encontradas no ar dos escritórios, como mostrado na seqüência de tabelas do item 4.4.2, a afirmação de que sua origem seja exclusivamente interna fica prejudicada, pois também foi verificada a presença destas substâncias no ar externo aos escritórios amostrados.

Foi encontrado benzeno em 76,7% das amostras de escritórios analisadas; a concentração de benzeno nos escritórios variou de 0,14 a 3,65 ppb em volume como verificado na Tabela 31. Se compararmos o resultado de pico observado - 3,65 ppb em volume – correspondente a 11,6 mg/m³, com a legislação polonesa para o ar de ambientes interiores, citado por Zabiegala e col. (1999) que recomenda a concentração máxima de 10 mg/m³ de benzeno, pode-se considerar que os ocupantes dos escritórios amostrados podem estar sujeitos a níveis que afetam sua saúde, tendo em vista principalmente que a fonte de contaminação externa para o benzeno é a exaustão dos escapamentos de automóveis e a evaporação de vapores da gasolina, tomando por base que a área amostrada possui denso tráfego de automóveis e três postos de gasolina nas proximidades (rua da Consolação e Amaral Gurgel). A legislação citada é do Ministério da Saúde e Seguridade Social da Polônia de 12 de março de 1996, a qual foi baseada em estudos sobre emissões de materiais de construção e móveis em ambientes interiores de fins ocupacionais.

A metodologia alternativa utilizada, baseada nos métodos NIOSH 1003, 1500 e 1501, mostrou-se eficiente. Conseguiu-se coletar, com o tubo amostrador e vazão especificada pelos métodos citados, quantidades correspondentes a concentrações no nível de ppb em volume, das substâncias contidas no ar interior dos escritórios e quantificar substâncias como clorofórmio, tetracloreto de carbono, benzeno e tolueno. Os testes de limite de detecção, precisão e recuperação do método analítico, avaliação do adsorvente e do dessorvedor, bem como validação do método de coleta, mostraram resultados que, comparados com os critérios do NIOSH, podemos considerar a alternativa analítica aplicada válida para as amostras analisadas.

Pelas concentrações médias verificadas nas análises das amostras dos escritórios notamos que os resultados para benzeno e tolueno não diferem da faixa existente na literatura internacional como apresentados por Cheng (1999), Srivastava (2000), Fantuzzi (1996), McClenny (1998), Perry (1997) e Zabiegala (1999).

O tetracloreto de carbono foi detectado com baixa frequência nos interiores amostrados e teve por origem o ar externo; o clorofórmio ficou abaixo do limite de detecção do método, podendo-se concluir que estas duas substâncias não ofereciam riscos à saúde dos ocupantes dos ambientes amostrados.

Quanto às concentrações de tolueno, que foi encontrado e quantificado em 100% das amostras, tanto no ar dos interiores como no ar externo, o valor médio obtido nas amostras dos escritórios foi 60,9 mg/m³ de tolueno, se compararmos com a recomendação da legislação polonesa para ar de interiores, a qual indica um valor máximo de 200 mg/m³ para tolueno, então pode-se considerar adequado este nível de tolueno para estes escritórios, porém se considerados os resultados pontuais, houve 20% das amostras dos escritórios com níveis acima de 100 mg/m³ de tolueno no ar e em uma amostra foram encontrados 185 mg/m³ de tolueno no ar. Portanto, se for tomada por referência a legislação polonesa, estar-se-ia com resultados nas amostras de escritórios do centro de São Paulo próximas de níveis que poderiam afetar a saúde de seus ocupantes. seres humanos de forma significativa.

Os compostos orgânicos voláteis encontrados no ar interior dos escritórios amostrados tiveram como fonte principal de poluentes o ar externo.

Na comparação entre os resultados obtidos dos diferentes tipos de condicionadores de ar verificou-se o efeito concentrador de substâncias em escritórios com sistemas de ar condicionado dos tipos de janela e *SPLIT* devido a falta ou pouca renovação de ar. No caso de escritórios com sistema de ar condicionado central, notou-se que a renovação de ar proporcionada pelo sistema ajuda na diminuição da concentração dos poluentes no ar interno principalmente com manutenção adequada dos filtros que mesmo não sendo próprios para reter compostos orgânicos voláteis, o fazem por via indireta.

Existe a necessidade de monitoramento dos compostos orgânicos voláteis para evitar/ amenizar os sintomas relacionados com a Síndrome do Edifício Doente e Doença Relacionada com o Edifício, pois como verificou-se na literatura internacional e citamos em capítulos anteriores que existem problemas causados à saúde dos trabalhadores que possuem correlação com várias substâncias encontradas no ar de interiores, as quais também foram encontradas nas amostras deste estudo.

Portanto, verificou-se a existência de compostos orgânicos voláteis nocivos a saúde humana no ar de interiores climatizados com ausência de tabagismo caracterizando assim a necessidade do controle destas substâncias no ar ambiental de interiores climatizados podendo ser utilizado para tanto o método o apresentado nesta tese.

6 RECOMENDAÇÕES

Estudar a viabilidade de inserir na Resolução nº 9 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária como Norma Técnica a metodologia utilizada nesta tese a fim de efetivar o controle de compostos orgânicos voláteis no ar de ambientes climatizados.

Enfatizar a necessidade de realização de manutenção periódica nos sistemas de condicionamento de ar com intuito, dentre outros, de evitar o arraste mecânico de compostos orgânicos voláteis que possam ter sido retidos nos filtros do sistema.

Proporcionar aos ambientes interiores climatizados taxa de ventilação conforme preconizado na Resolução ANVISA nº 9/2003 da fim de evitar o efeito concentrador de substâncias

nocivas no ar ambiental destes locais como ficou caracterizado nos resultados obtidos principalmente nos escritórios com baixa ventilação.

Estudar os níveis de emissão de Compostos Orgânicos Voláteis dos materiais característicos de escritórios que são fabricados no Brasil com matérias primas nacionais, pois as bibliografias disponíveis sobre emissão de materiais indicam valores referentes em geral à Europa ou Estados Unidos. Isto também se aplica aos materiais de construção civil.

7 BIBLIOGRAFIA

American Standard Test Method. **ASTM D 3686 – 95: standard practice for analysis of organic compounds vapors collected activated charcoal tube adsorption method.** USA, 1995.

American Standard Test Method. **ASTM D 3687 – 95: standard practice for sampling atmospheres to collect organic compounds vapors (activated charcoal tube adsorption method).** USA, 1995.

American Standard Test Method. **ASTM D 1357 – 95: standard practice for planning the sampling of the ambient atmosphere.** USA, 1995.

American Standard Test Method. **ASTM D 5466 – 95: standard test method for determination of volatile organic chemicals in atmospheres (canister sampling methodology).** USA, 1995.

American Standard Test Method. **ASTM D1356 – 97: standard terminology relating to sampling and analysis of atmospheres.** USA, 1997.

American Standard Test Method. **ASTM E 260 –96: standard practice for packed column gas chromatography.** USA, 1996.

American Standard Test Method. **ASTM E 355 – 96: standard practice for gas chromatography terms and relationships.** USA, 1996.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10562: calibração de vazão, pelo método da bolha de sabão, de bombas de baixa vazão utilizadas na avaliação de agentes químicos no ar.** Rio de Janeiro, 1988.

Assunção JV. Importância da ventilação no controle da síndrome dos edifícios doentes. **IV Encontro Brasileiro de Higienistas Ocupacionais.** São Paulo, 19 a 22 de agosto de 1997. Promovido pela ABHO – Associação Brasileira de Higienistas Ocupacionais.

Bergerow J, Jermann E, Keles T, Koch T e Dunemann L. Screening method for the determination of 28 volatile organic compounds in indoor and outdoor air at environmental concentrations using dual-column capillary gas chromatography with tandem electron – capture – flame ionization. **J of Chrom A;** 1996

Bernardo C e Favoreto COR. **Coletânea de Legislação Ambiental Básica Federal.** Rio de Janeiro: Editora Lumen Juris; 2001.

Bloemen HJTh e Burn J. **Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment.** USA: Blackie Academic & Professional; 1995.

Boubel RW, Fox DL, Turner DB e Stern AC. **Fundamentals of Air Pollution.** 3th ed.

Academic Press; 1994. Indoor air quality; p. 383-394.

Brancaleoni E, Scovaventi M, Frattoni M, Mabilia R e Ciccioli P. Novel family of multi-layer cartridges filled with a new carbon adsorbent for the quantitative determination of volatile organic compounds in the atmosphere. **J of Chrom A**, 845, pp 317-328, 1999.

Brickus LSR, Aquino Neto FR. A qualidade de interiores e a química. **Química Nova** 1999; 22: 10-46.

Cardoso LMN. **Avaliação de metodologia de coleta e análise solventes/misturas de solventes no ar em ambiente de trabalho: "metanol em mistura MEG" (metanol 33%, etanol 60% e gasolina 7%)**. São Paulo; 1995. [Tese de Doutorado – Instituto de Química da USP].

CETESB. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2001**. São Paulo: Cetesb, 2002.

Cheng, LS, Ming LW. Indoor Air Quality Investigation at Homes, Commercial Offices, Schools, Shopping Malls and Restaurants in Hong Kong. Hong Kong, **Atm Environ** 1999. (falta volume e número)

Collins HC, Braga LG, Bonato PS. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 4ª edição: Editora da Unicamp; Campinas, São Paulo 1990.

Colón M, Pleil JD, Hartlage TA, Guardani ML e Martins MH. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil. **Atm Environ** 2001; 35: 4017-4031.

Cralley LV, Cralley LJ e Cooper WC. **Health and Safety Beyond the Workplace**. John Wiley & Sons: 1990. Indoor air pollution; p. 81-119.

Engine Manufacturers Association. World – Wide fuel charter. **Report**. USA. 2000.

European Collaborative Action. Indoor air quality & its impact no man – Evaluation of VOC emissions from buildings products. **Report nº18**. Luxembourg. 1997.

Fantuzzi G, Aggazzotti G, Righi E, Cavazzuti L, Predieri G e Franceschelli A. Indoor air quality in the university libraries of Modena (Italy). **The Science of the Total Environmental** 193. 1996.

Guo Z, Sparks LE, Tichenor BA, Chang JCS. Predicting the emissions of individual VOC from petroleum-based indoor coatings. **Atm Environ** 1998. Vol. 32, No. 2, p. 231-237.

Guo Z, Chang JCS, Sparks LE, Fortmann RC. Estimation of the rate of VOC emissions from solvent-based indoor coating materials based on product formulation. **Atm Environ** 1999. Vol. 33, p. 1205-1215.

Helmig D, Greenberg J. Artifact formation from the use of potassium-iodide-based ozone traps during atmospheric sampling of trace organic gases. **Journal of Hight Resolution Chromatography** 1995. vol.18.

Helmig D, Greenberg JP. Automated in situ gas chromatographic-mass spectrometric analysis of ppt level volatile organic trace gases using multistage solid-adsorbent trapping. **J of Chrom A** 1994. 677, p. 123-132.

Hoffman T. Adsorptive preconcentration technique including oxidant scavenging for the measurement of reative natural hydrocarbons in ambient air. **J of Anal Chem** 1995. 351;p. 41-47.

Kahl J., Siemens DH, Aerts RJ, Gäbler R, Kühnemann F, Preston CA, Baldwin IT. Herbivore-induced ethylene suppresses a direct defense but not a putative indirect defense against an adapted herbivore. **Planta Journal** 1999. 425/0167.

Knudsen HN, Kjaer UD, Nielsen PA e Wolkoff P. Sensory and Chemical characterization

of VOC emissions from building products: impact of concentration and air velocity. **Atm Environ** 1999. Vol. 33, p. 1217-1230.

Lamb SI, Petrowski C, Kaplan IR e Simoneit BRT. Organic compounds in urban atmospheres: a review of distribution, collection and analysis. **Journal of the Air Pollution Control Association** 1980, p.1098-1107.

McClenny WA, Colon M. Measurement of volatile organic compounds by the US Environmental Protection Agency Compendium Method TO-17 – Evaluation of performance criteria. **J of Chrom A** 1998. 813: p.101-111.

Meininghaus R, Salthammer T e Knöppel H. Interation of volatile organic compounds with indoor materials – a small – scale screening method. **Atm Environ** 1999. Vol. 33, p. 2395-2401.

MERCK. **Index Merck**. Twelfth edition: USA,1996.

Miguel HA, Aquino Neto FR, Cardoso JN, Vasconcellos PC, Pereira AS, Marquez KSG. Characterization of indoor air quality in the cities of São Paulo and Rio de Janeiro – Brazil. **Environ Sc Tech** 1995.29:p. 338-345.

National Institute for Occupational Safety and Health - NIOSH. **Pocket Guide to Chemical Hazards**. USA,2001.

National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH. **Manual of Analytical Methods – Hydrocarbons, Halogenated, Method 1003**. Fourth edition: USA, 1994a.

National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH. **Manual of Analytical Methods – Hydrocarbons, 36 – 126° C BP Method 1500**. Fourth edition: USA, 1994b.

National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH. **Manual of Analytical Methods – Hydrocarbons, Aromatic, Method 1501**. Fourth edition: USA, 1994c.

National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH. **Manual of Analytical Methods – Development and Evaluation of Methods**. USA, 1998.

Occupational Safety and Health Administration – OSHA. **Evaluation Guidelines for Air Sampling Methods Utilizing Chromatographic Analysis**. USA, 1999.

Occupational Safety and Health Administration – OSHA. **Federal Register – Indoor Air Quality**. USA, 1994.

Occupational Safety and Health Administration – OSHA. **Method 07 – Organic Vapors**. USA, 2000.

Occupational Safety and Health Administration – OSHA. **Method 12 – Organic Method – Benzene**. USA, 1980.

Occupational Safety and Health Administration – OSHA. **Method 111 – Organic Method – Toluene**. USA, 1998.

Occupational Safety and Health Administration – OSHA. **Method 05 – Organic Vapors – Chloroform**. USA, 1979.

Occupational Safety and Health Administration – OSHA. **Sampling and analytical for benzene monitoring and measurement procedures – 1910.1028AppD**.

Disponível em URL:http://www.osha-slc.gov/OshStd_data/1910_1028_APP_D.html

Occupational Safety and Health Administration – OSHA. **Centers for Disease Control and Prevention**. USA, 1996.

Oga S. **Fundamentos de toxicologia**. Editora Atheneu; São Paulo,1996.

Pelizzari ED, Krost KJ. Chemical transformations during ambient air sampling for organic vapors. **Anal Chem** 1984.Vol 56, p.1813-1819.

Perry R, Baek S e Kim Y. Indoor air quality in homes, offices and restaurants in Korean

urban areas – indoor/outdoor relationships. **Atm Environ** 1997. Vol. 31, No. 4: p.529-544.

Pereira FAC. **Estudo exploratório da influência da poluição do ar na incidência de câncer nos distritos do município de São Paulo**. São Paulo; 2000. [Dissertação de Mestrado – Faculdade de Saúde Pública da USP].

Pesquero CR. **Avaliação ambiental de compostos orgânicos aromáticos presentes em atmosferas industriais**. São Paulo; 2001. [Tese de Doutorado – Instituto de Química da USP].

Petillo VLS. **Avaliação de desinfetantes de uso geral quanto à emissão de formaldeído**. São Paulo; 2002. [Tese de Doutorado – Faculdade de Saúde Pública da USP].

Probert S.M., Mak A .K., Zazulak E.P. e Fok N.M. Indoor Air Quality in a Canadian Elementary School. **Proceedings of AWMA's 93rd Annual Conference**. 2000, June 18-22. Salt Lake City, Utah.

Rothweiler H, Wäger PA, Schlatter C. Comparison of *Tenax* TA and carbotrap for sampling and analysis of volatile organic compounds in air. **Atm Environ** 1991. Vol.25B, n° 2:p.231-235.

Schuh G e col. Emissions of volatile organic compounds from Sunflower and Beech: dependence on temperature and light intensity. **J of Atm Chem** 1997. 27: p. 291-318.

Sigma-Aldrich Company. **Supelco – Air Methods Guide**. 2nd edition. 1999. Disponível em URL:<http://www.supelco.com>

Srivastava PK, Pandit GG, Sharma S e Mohan Rao AM. Volatile Organic Compounds in indoor environments in Mumbai – India. **The Science of the Total Environment** 2000. 255: p. 161-168.

United States Department of Health, Education and Welfare (USDHEW). Air quality criteria for photochemical oxidants. National Air Pollution Control Administration. **Report**. Washington,DC. 1970.(USDHEW AP-63)

United States Environmental Protection Agency. **Compendium Method TO-14A, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters with subsequent Analysis by Gas Chromatography**. Second edition, Cincinnati, USA, 1999.

United States Environmental Protection Agency. **Compendium Method TO-15, Determination of Volatile Organic Compounds in Air Collected in Specially Prepared Canisters with subsequent Analysis by Gas Chromatography/Mass Spectrometry**. Second edition, Cincinnati, USA, 1999.

United States Environmental Protection Agency. **Compendium Method TO-17, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes**. Second edition, Cincinnati, USA 1999.

United States Environmental Protection Agency. Indoor Air Pollution – Na Introduction for Health Professionals. **Publication**. USA 1994. (US Government Printing Office Publication n° 1994-523-217/81322).

United States Environmental Protection Agency. **Method TO-2 – Method for the determination of volatile compounds in ambient air by carbon molecular sieve adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)**. USA 1984.

United States Environmental Protection Agency. The inside Story – A guide to indoor air quality. Office of Radiation and Indoor Air. **Document**. USA 1995. (Document EPA 402-K-93-007).

United States Environmental Protection Agency. **Indoor Air Quality and Work Environment Survey: EPA Headquarters Buildings**. USEPA. Vol. 1. USA, 1989.

Weiss G. **Hazardous chemicals data book**. Second edition: Noyes Data corporation; USA,1986.

Wolkoff P, Schineider T, Kildesø J, Degerth R, Jaroszewski M, Schunk H. Risk in cleaning: chemical and physical exposure. **The Science of the Total Environmental** 1998. 215:p. 135-156.

Wolkoff P, Schineider T, Kildesø J, Degerth R, Jaroszewski M, Schunk H. Risk in cleaning: chemical and physical exposure. **The Science of the Total Environmental** 1998. 215:p. 135-156.

Wolkoff P. How to measure and evaluate volatile organic compound emissions from building products – A perspective. **The Science of the Total Environmental** 1999. 227: p. 197-213.

Yu C, Crump D. A review of the Emission of VOC from Polymeric Materials used in Buildings. **Building and Environment** 1998. Vol. 33, No. 6: p.357-374.

World Health Organization. **Air Quality Guidelines**. Environmental health information. 1999. Disponível em URL:http://www.who.int/environmental_information/air/guidelines/AQGUIDEPREF.htm

World Health Organization. European Commission, Joint Research Centre-Environment Institute, Evaluation of VOC Emissions from Building Products , Solid Flooring Materials. **Report**. Luxemburgo,1997.(Report nº 18).

World Health Organization. **Indoor air quality research**. Stockholm;1984.(EURO Reports and studies 103).

World Health Organization. **Indoor air quality: organic pollutants**. Berlin;1987.(EURO Reports and studies 111).

World Health Organization. Indoor Air Quality: Radon and Formaldehyde. **Report**. Copenhagen,1986.(Report nº 13).

World Health Organization. **Air quality guidelines**. 1999. Disponível em <URLhttp://www.who.int/environmental_information/Air/Guidelines/Chapter4.htm

Zabiegała B, Namieśnik J, Przyk E e Przyjasny A. Changes in concentration levels of select VOC in newly erected and remodelled buildings in Gdansk. **Chemosphere** 1999. Vol. 39, No.12: p.2035-2046.

Zhu J, Zhang J, Shaw C. Chemical composition analysis and its application in estimation of VOC emission rates from hydrocarbon solvent-based indoor materials. **Chemosphere** 1999. Vol. 39, No.14: p.2535-2547.

