

Marçal Pires<sup>#</sup> e Lilian R. F. de Carvalho

Instituto de Química - Universidade de São Paulo - CP 26077 - 05599-970 - São Paulo - SP

Recebido em 20/2/98; aceito em 4/11/98

**THE PRESENCE OF CARBONYL COMPOUNDS IN INDOOR AIR OF SÃO PAULO CITY.** The presence of low carbonyl compounds (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) and glutaraldehyde was observed in 14 work-locations in São Paulo city, Brazil, during January to July 1997 period. The quantification of other carbonyls was not possible due to a sampling artifact caused probably by undesirable reactions between the ambient ozone and the organic substrate of C<sub>18</sub> cartridge used to collect carbonyls. High indoor concentrations, compared to outdoor levels, were observed for all compounds. Formaldehyde was the most abundant species (29 ppb) followed by acetone and acetaldehyde (25 and 17 ppb) with a small contribution of propanal, crotonaldehyde and C<sub>4</sub> isomers (0.7 to 1.5 ppb) when related to the total indoor carbonyls level. Glutaraldehyde was observed only in two different occupational locations in a hospital at high concentrations (121 ppb). In general, high individual carbonyl levels as well as total carbonyls levels found in several locations indicated an unpropitious air quality for the occupants of these non-industrial sites.

**Keywords:** carbonyl compounds; urban atmosphere of São Paulo; indoor air quality.

## INTRODUÇÃO

Uma ênfase crescente está sendo dada a poluição do ar em ambientes internos quando se estuda os efeitos tóxicos à saúde causados pelos poluentes no ar. Como as pessoas passam a maioria do tempo em interiores, a qualidade do ar interno é um fator importante a ser estabelecido no diagnóstico de exposição integrada total.

Nos últimos anos, alguns estudos sobre a qualidade do ar em diferentes ambientes internos estão sendo realizados no Brasil<sup>1-6</sup>. Tais estudos têm um papel importante na análise de riscos à saúde humana por exposição à poluentes tóxicos no ar em ambientes internos. Nas grandes cidades brasileiras, a preocupação da poluição interna é ainda mais acentuada devido ao elevado nível de poluição do ar externo<sup>3,7</sup> que colabora para a diminuição da qualidade de vida dos seus habitantes.

Os compostos carbonílicos tem recebido atenção especial em estudo de poluição do ar interno devido aos seus efeitos prejudiciais à saúde do homem e aos materiais<sup>8-9</sup>. O formaldeído, importante membro da família, está presente em praticamente todos os ambientes internos em concentrações maiores que as medidas simultaneamente no ar exterior. Uma série de fatores envolvendo processos físico-químicos complexos é responsável pela geração, acúmulo e remoção desses poluentes no ar interno. Nesses processos, cabe destacar o papel das fontes e reações envolvidas na formação e transformação dos compostos carbonílicos no ar ambiente.

A principal fonte de emissão interna do formaldeído está relacionada com a utilização de resinas de uréia-formaldeído e produtos construídos com madeira aglomerada. Esse composto também é utilizado em produtos de papel de consumo tratados com essas resinas, nos produtos de limpeza, em adesivos, isolantes e repelentes de água, em carpetes, etc. Outras fontes de formaldeído incluem a combustão de gás natural e querosene e a fumaça de tabaco. Concentrações significativas de acroleína, formaldeído, acetona e acetaldeído foram observadas na fumaça de cigarro no ar de ambientes internos<sup>10-11</sup>. Além disso, os próprios seres humanos são fontes potenciais dos compostos

carbonílicos através da emissão de bio-efluentes decorrentes do seu metabolismo. Dentre eles, cita-se a acetona e o acetaldeído que podem ser emitidos em taxas de 69 e 7 mg/dia por pessoa, respectivamente<sup>10</sup>. Por outro lado, a infiltração do ar externo é particularmente importante para a avaliação dos compostos carbonílicos que não apresentam fontes internas significativas.

A formação dos compostos carbonílicos na atmosfera livre procede por reações em série iniciadas pela formação de um radical carbono, oriundo da interação entre o radical hidroxila com um hidrocarboneto<sup>11</sup>. Já na atmosfera de ambientes internos, os principais processos de formação e consumo dos compostos carbonílicos estão associados à presença do O<sub>3</sub>, o qual é oriundo principalmente da infiltração do ar exterior podendo eventualmente ter fontes internas<sup>9</sup>. O ozônio reage rapidamente com as olefinas, emitidas em grande quantidade por diversas fontes internas, gerando compostos carbonílicos e radicais livres<sup>12-13</sup>. O papel dessas espécies reativas na química do ar interior ainda não é bem conhecido.

No Brasil, em função do uso de combustíveis oxigenados, quantidades significativas de composto carbonílicos são emitidas por veículos automotores. A matriz energética brasileira é também responsável pela predominância do acetaldeído, principal produto oxigenado proveniente da combustão do etanol na atmosfera de nossas cidades<sup>1,3,15</sup>. Apesar da importância dessa classe de compostos, a influência dessas espécies sobre a qualidade do ar interno não tem sido investigada sistematicamente no Brasil e uma exploração exaustiva nesse campo se faz necessária.

O objetivo do presente estudo consiste na avaliação dos compostos carbonílicos voláteis encontrados no ar em ambientes internos de trabalho, não industriais, na cidade de São Paulo. Com esse intuito, foram analisados quantitativamente os compostos carbonílicos mais importantes (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) em 14 diferentes sítios de amostragem.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O protocolo de amostragem e análise envolveu a pré-concentração e derivatização dos compostos carbonílicos em cartuchos contendo um substrato sólido de sílica gel-C<sub>18</sub> (denominada microcolunas C<sub>18</sub>) impregnado com o reagente 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH). Esse composto reage com as espécies de

<sup>#</sup> Endereço atual: Instituto de Química PUCRS - Porto Alegre - RS

interesse dando origem a compostos secundários carbonil-hidrazonas que foram extraídos posteriormente do amostrador com acetonitrila (MeCN). O eluente foi então analisado por HPLC com detecção por espectroscopia de absorção UV-Visível. Esse método tem sido largamente usado para amostras ambientais devido à alta seletividade e baixo limite de detecção. Em razão da contaminação elevada nos testes em branco e formação de artefato apresentada recentemente na literatura<sup>16</sup>, a utilização do método para essa finalidade exige uma análise crítica dos resultados.

### Instrumentação

Um cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC da Shimadzu modelo LC-9A) com válvula de injeção Rheodyne (volume injeção 10 µL) foi utilizado na análise das amostras. A separação foi feita empregando uma coluna Brownlee Labs (RP-18, 100x4,6 mm, 5 µm) conectada à uma pré-coluna Brownlee C<sub>18</sub> (RP-18, 15x3,2 mm, 7 µm). A detecção foi feita utilizando um espectrofotômetro de absorção no UV-Visível (Shimadzu modelo SPD-6AV) em comprimentos de onda fixos (360, 385 ou 430 nm) e sensibilidade de 0,01 AUFS. Os dados foram tratados em um registrador/integrador modelo C-R4A.

As amostras de ar ambiente foram coletadas utilizando um amostrador sequencial de gases (Research Apl. Co.) dotado de uma bomba de vácuo com diafragma. A temperatura e umidade relativa (interno e externo) foram medidas utilizando um termo-higrômetro (Higrotermo 95, Gulton do Brasil).

### Reagentes e soluções padrão

Os limites de detecção dos compostos derivados carbonil-hidrazonas depende do grau de contaminação do reagente e da microcoluna durante a preparação, coleta e análise das amostras. Em função disso, foram utilizados somente solventes de grau cromatográfico, Merck. O reagente DNPH, Riedel de Haen, foi purificado através de recristalizações sucessivas em etanol. Amostras sólidas de seis compostos carbonil-hidrazonas foram obtidos no Laboratório de Emissões Veiculares da CETESB. Soluções de calibração foram feitas pela diluição das hidrazonas sólidas em MeCN. Uma solução padrão contendo 13 compostos carbonílicos (C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>) comercializada pela Radian Corp. (código ERA 013K) foi também utilizada na calibração do HPLC.

### Preparação das microcolunas

Em todos os testes foram utilizadas microcolunas C<sub>18</sub>, Waters, as quais foram lavadas com metanol e MeCN e em seguida impregnadas com 1 mL da solução DNPH (1 mg/mL, 1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em MeCN). As microcolunas foram secas em dessecador durante 24 horas. Após a secagem, as extremidades das microcolunas foram vedadas com fita de Teflon e envoltas em papel de alumínio para evitar exposição à luz. Esse material foi armazenado dentro de uma embalagem com fecho hermético em geladeira por um período máximo de quatro semanas. Nos testes de interferência foram também utilizadas microcolunas de sílica gel e Florisil, da Waters, as quais foram preparadas de forma análoga. Os valores de contaminação obtidos nos testes em branco são comparáveis com aqueles reportados na literatura<sup>11-12,17</sup>, exceto no caso da acetona. Esse composto, muito utilizado como solvente em laboratórios de química, apresenta concentrações de fundo bastante elevadas justificando os teores altos encontrados no ar ambiente desses locais.

## AMOSTRAGEM

### Procedimento

Foram feitas amostragens simultâneas do ar interno e externo em períodos consecutivos de tempo variando de 20 min. a 3 horas. A vazão total de ar que passa por cada microcoluna

foi medida utilizando um calibrador primário (bolhometro) no início e no final do período de amostragem. Os valores médios (em geral, 1,0 mL/min) foram utilizados para calcular o volume total de ar coletado corrigido para 25°C. Após a coleta, as microcolunas foram envoltas com fita de Teflon e estocadas em geladeira, em embalagem com fecho hermético, até o tratamento para análise. A eluição das hidrazonas foi feita no mesmo dia, ou no dia seguinte à coleta para evitar contaminação e possíveis perdas dos compostos de interesse.

### Sítios de amostragem

A escolha dos locais de amostragem levou em conta a presença de fontes potenciais internas (móveis de madeira e carpetes) e externas (fluxo intenso de veículos). Além disso, avaliou-se a influência da presença ou não de fumantes, da distância das fontes exteriores (diferentes andares em um mesmo edifício), das atividades desenvolvidas (escritórios, laboratório, museu, hospital, escola e residência) e do tipo de ventilação. Considerou-se também, a proximidade de estações de medição da qualidade do ar exterior da CETESB instaladas em diferentes regiões da cidade de São Paulo, entre as quais: Cerqueira César (região oeste), Cidade Universitária (estação móvel), Parque Dom Pedro (região central) e Congonhas (região sul).

Com base nos parâmetros citados acima, 14 diferentes locais de trabalho não industriais na cidade de São Paulo foram escolhidos para esse estudo. Foram analisados oito escritórios, uma biblioteca, um museu, um laboratório, um hospital, uma escola e uma residência. As coletas foram feitas durante o horário de trabalho, 9:00 às 18:00 (exceto na residência) entre os dias 31.01.97 e 31.07.97. A localização e descrição dos locais de amostragem encontram-se na Tabela I. Em todos os locais foram realizadas coletas simultâneas do ar interno e externo com exceção dos sítios Esc3, Hos e alguns locais dos sítios Esc7. Nesses locais o ar exterior não foi coletado devido a problemas técnicos ou impossibilidade de acesso (subsolos e salas completamente seladas).

O sítio Esc1 foi escolhido por ter sido recentemente pintado com mobiliário novo. Os sítios Esc3, Esc5 e Esc7 apresentaram uma grande quantidade de fontes potenciais (carpetes e móveis em madeira). Os demais escritórios apresentaram também fontes potenciais porém em menor intensidade. Todos os pontos estão próximos de áreas de grande circulação de veículos, exceto os sítios localizados na Cidade Universitária. Em nenhum dos pontos, exceto a residência, existiu queima de combustíveis fósseis, o que eliminou a contribuição dessa fonte emissora potencial. A residência e o hospital foram escolhidos como locais de referência pois o gás de cozinha na residência e as grandes quantidades de formaldeído e glutaraldeído no hospital são fontes características dos locais. Nesse último sítio, foram amostrados locais de estocagem e manipulação de formaldeído e glutaraldeído usados como produtos de limpeza e desinfecção (Setor de Endoscopia).

## ANÁLISE

### Procedimento

Os compostos carbonílicos coletados nas microcolunas foram recuperados por eluição com acetonitrila empregando vazão baixa de 5,0 mL/min. O eluente foi coletado em um balão volumétrico (5,0 mL) podendo ser guardado em geladeira e mantendo-se estável por quatro semanas. As soluções resultantes da eluição foram analisadas pelo método indicado por Zhou & Mopper<sup>18</sup>. O protocolo de análise proposto por esses autores consiste de uma fase móvel MeCN/H<sub>2</sub>O (10% MeCN, pH 2,6) à uma vazão de 1,5 mL/min. Utilizou-se um gradiente inicialmente de 36% de MeCN atingindo 100% em 24 min, o qual foi mantido até 30 min. Com esse procedimento obteve-se uma diminuição considerável do tempo de análise em relação aquele

**Tabela 1.** Descrição dos sítios de coleta dos compostos carbonílicos na cidade de São Paulo.

Atividade Principal	Cód. sítio	Região		Nº Ocup.	Nº Fumantes	Andar	HVAC <sup>a</sup>	Amostragem			
		Bairro	CETESB <sup>b</sup>					data dia.mês	Δt (h)	condições climáticas	
Laboratório	Lab	1	Cidade	1	10	nh	1	ACI	31.01	6	nublado
		2	Universitária		10	nh	"	"	04.03	8	"
		3			7	nh	"	"	15.07	4	ensolarado
Biblioteca	Bib	1		variável	nh	térreo	VN	04.02	8	ensolarado	
		2		"	"	"	"	05.02	8	"	
Hospital	Hos	1		4	nh	térreo	VN	31.07	1	ensolarado	
		2		2	"	"	nh	"	2	"	
		3		1	"	"	VN	"	1	"	
		4		13	"	"	ACC	"	1	"	
Museu	Mus	1		2	nh	térreo	VN	26.01	7	ensolarado	
Escritório	Esc1	1	Cerqueira Cesar	2	3	nh	1	ACI	06.02	4	nublado
		2			"	"	"	"	07.02	4	"
	Esc2	1		20	1	3	ACC	10.04	4	ensolarado	
		2		17	4	14	"	14.03	5	"	
		3		5	nh	24	"	11.04	4	nublado	
	Esc3		Brooklin	4	20	nh	4	ACC	07.03	6	ensolarado
	Esc4		Pinheiros	2	10	nh	térreo	VN	18.03	4	"
Esc5			7	1	4	ACC	15.04	4	"		
Residência	Dom1	1		2	nh	2	VN	02.05	2	ensolarado	
		2		"	"	2	"	"	2	noite	
		3		"	"	2	"	04.05	2	"	
Escola	Col1	1	Higienópolis/ Consolação	2	43	nh	1	VN	09.06	2	ensolarado
		2			36	nh	1	"	"	2	"
Escritório	Esc7	1		8	nh	5	ACC	22.07	2	ensolarado	
		2		6	1	5	"	"	2	"	
		3		4	nh	4	"	"	1	"	
		4		4	nh	2	"	23.07	1	nublado	
		5		4	nh	-1	"	"	1	"	
		6		4	nh	-4	VN	"	1	"	
	Esc8	1	Centro	3	4	nh	1	VN	24.07	1	nublado
					7	nh	2	"	24.07	2	"
					6	1	6	"	24.07	1	"
	Esc6	1			30	10	1	ACC	11.06	2	nublado
			2		5	2	1	"	"	2	"
			3		10	4	9	"	"	2	"
			4		14	nh	20	"	12.06	4	"
	Torre	Torre			10	nh	35	VN	"	1	"

a - Sistema de ventilação e ar condicionado  
 ACC - Ar condicionado central  
 ACI - Ar condicionado individual  
 VN - Ventilação natural

nh - nenhum

b - Estações CETESB próximas aos sítios  
 1 - Cid. Universitária  
 2 - Cerqueira Cesar  
 3 - Pq. D. Pedro  
 4 - Congonhas

comumente utilizado<sup>3,9</sup>. Entretanto, os isômeros C<sub>3</sub> (acetona e acroleína) e C<sub>4</sub> (metacroleína, n-butanal e 2-butanona) continuaram a não apresentar boa separação o que impossibilitou a detecção da acroleína nas amostras reais. Apesar da co-eluição dos isômeros C<sub>4</sub>, esses foram quantificados em amostras reais sendo que a sua concentração total foi expressa como n-butanal. Os resultados da análise dos 11 padrões são mostrados na Tabela 2. O tempo de retenção do dodécilaldeído-DNPH, preparado a partir da mistura do respectivo aldeído com o reagente DNPH, foi determinado com o intuito especulativo para análise qualitativa.

A determinação quantitativa dos compostos de interesse foi feita pelo método de calibração externa utilizando soluções padrão das carbonil-hidrazonas em MeCN. O limite de detecção do método foi dado pelo maior valor entre o limite analítico (do HPLC) e o nível de fundo das hidrazonas nas microcolunas

(determinado pelo teste em branco). Os valores de fundo determinaram o limite de detecção para o formaldeído, acetaldeído e acetona. Para os demais compostos, os limites de detecção foram impostos pelo limite analítico do aparelho. Como pode ser constatado através dos dados mostrados na Tabela 2, as menores concentrações possíveis de serem medidas (MQV) foram entre 0,5 e 1,2 ppb (para 100 L de ar amostrado). A única exceção foi a acetona que apresentou um limite de detecção elevado (25 ppb) decorrente da alta contaminação verificada nos testes em branco.

#### Eficiência de coleta e precisão global

A eficiência de coleta foi estimada em testes realizados com duas microcolunas dispostas em série. Considerando que os

**Tabela 2.** Parâmetros de calibração e limites de detecção dos compostos carbonílicos estudados.

No. carbono	Composto Carbonílico	Código	Tempo de Retenção				Calibração			Limite de Detecção (ng)		
			min	s	rel.b	s (%)	Conc. carbonil-DNPH mg/mL	R <sup>c</sup>	Análítico <sup>d</sup>	Microcoluna Equivalente <sup>e</sup>	Valor de fundo <sup>f</sup>	MVQg (ppb)
1	Formaldeído	C1	3,92	0,01	1,00	0,80	0,077 - 55	1,00	0,2	100	120	1,0
2	Acetaldeído	C2	5,16	0,02	1,32	0,60	0,072 - 56	1,00	0,1	50	150	0,8
3	Acetona	C3K	6,60	0,03	1,68	0,50	0,174 - 120	1,00	0,2	100	5850	24,6
3	Acroleína	Ac	6,63	0,03	1,69	0,50	0,072 - 2	1,00	0,2	100	nd	0,4
3	Propanal	C3	7,11	0,04	1,81	0,60	0,077 - 95	1,00	0,2	120	nd	0,5
4	Crotonaldeído	Cr	8,33	0,04	2,13	0,50	0,107 - 10,7	1,00	0,3	165	nd	0,6
4	C <sub>4</sub> isômeros <sup>h</sup>	C4's	8,71	0,05	2,22	0,60	0319 - 31,9	1,00	0,4	175	nd	0,6
7	Benzaldeído	Bz	9,88	0,04	2,52	0,40	0,116 - 58	1,00	0,4	200	nd	0,5
5	Pentanal	C5	10,73	0,06	2,74	0,60	0,093 - 9,3	1,00	0,5	225	nd	0,6
5	Glutaraldeído <sup>i</sup>	Glu	11,37	-	2,90	-	-	-	-	-	nd	0,5
8	<i>m</i> -Tolualdeído	mT	11,57	0,05	2,95	0,40	0,075 - 7,5	1,00	0,5	250	nd	0,5
6	Hexanal	C5	12,55	0,06	3,20	0,40	0,084 - 8,4	1,00	0,4	215	nd	0,5
12	Dodecildeído <sup>j</sup>	C12	22,37	0,01	5,71	0,05	-	-	-	nd	-	-

compostos carbonílicos foram totalmente retidos nessas microcolunas, obteve-se eficiências (referente à primeira microcoluna) maior que 95% para o formaldeído e benzaldeído e superior a 90% para o propanal, acetona e acetaldeído. As eficiências de coleta para os demais compostos foram >95% e estão dentro da gama normalmente reportada na literatura<sup>11</sup>. A reprodutibilidade dos resultados foi estimada através da coleta em paralelo resultando em valores de desvio padrão mínimo para o formaldeído (0,3%) e máximo para o benzaldeído (4,3%). O erro mais elevado obtido para o benzaldeído foi devido às baixas concentrações nas amostras reais e aos problemas de interferência durante a amostragem. Esses resultados confirmaram a boa precisão dos protocolos de amostragem e análise utilizados.

#### Estratégia de identificação dos compostos carbonílicos pesados

A identificação dos compostos carbonílicos sem disponibilidade de padrões foi feita através da relação entre tempo de retenção e número de carbonos, conforme proposto na literatura<sup>12,17</sup>. A razão entre absorções em diferentes comprimentos de onda para cada pico também foi empregada para auxiliar na identificação. As amostras foram analisadas em três comprimentos de onda para identificação da estrutura dos compostos sabendo-se que os aromáticos apresentam absorção máxima em 385 nm, os dicarbonílicos em 430 nm e alifáticos em 360 nm.

A relação entre o tempo de retenção e o número de carbonos de compostos pertencentes tem sido utilizada na identificação de carbonil-hidrazonas<sup>12,17</sup>. Essa relação foi aplicada nas condições analíticas empregadas nesse trabalho com os padrões de hidrazonas disponíveis. Os resultados obtidos mostraram uma relação linear para os aldeídos alifáticos saturados de cadeia normal com 1-6 e 12 carbonos, como esperado, e a identificação dos aldeídos alifáticos de cadeia normal com número de carbonos de 7 a 18 presentes em diversas amostras analisadas. Cabe salientar que as atribuições feitas para os aldeídos normais alifáticos >C<sub>12</sub> devem ser consideradas com restrição uma vez que houve a mudança do regime gradiente para isocrático (100% do eluente B) a partir de 24 min de corrida. Entretanto, como esses compostos são formados, em grande parte, por artefato de amostragem<sup>16</sup>, a impossibilidade para sua identificação exata não comprometeu o presente estudo. Uma breve discussão sobre a formação do artefato de amostragem é apresentada a seguir.

#### Artefato de Amostragem

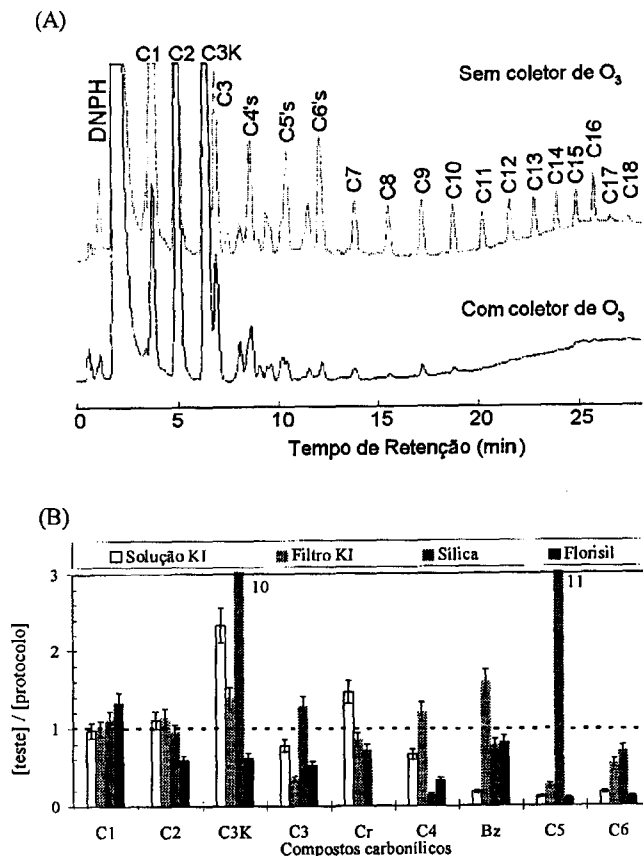
As medidas dos carbonílicos realizadas nesse trabalho mos-

traram evidência de artefato de amostragem causado pelo ozônio ambiente. O substrato orgânico das microcolunas C<sub>18</sub>, constituído de grupos alquil de 18 carbonos ligados quimicamente à matriz de sílica gel, parece ser atacado pelo ozônio ambiente gerando diversos compostos carbonílicos. A hipótese de formação desse artefato foi levantada devido ao número significativo de compostos de peso molecular alto nas análises de ar coletadas com microcolunas C<sub>18</sub><sup>17-18</sup>. É interessante salientar, que a interferência do ozônio nas medidas de carbonílicos tem sido comentada na literatura recente<sup>11,19</sup>. Uma série de testes de interferência foi feita visando analisar a influência do ozônio na amostragem dos compostos carbonílicos. Um breve comentário sobre esses testes é apresentado a seguir porém uma discussão mais detalhada é descrita por Pires e Carvalho<sup>16</sup>.

Na Figura 1 A são apresentados os cromatogramas de amostras de ar coletadas simultaneamente em microcolunas C<sub>18</sub> com e sem coletor de ozônio. Na ausência de O<sub>3</sub> não se observa concentrações significativas de compostos com mais de 6 carbonos, exceto pequenas contribuições de C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>. Entretanto, quando o ozônio não é removido níveis apreciáveis de compostos pesados (até 18 carbonos) são observados. O ozônio parece ser responsável não somente pelo ataque às hidrazonas formadas (artefato negativo) mas também pela produção de vários compostos carbonílicos pesados no substrato C<sub>18</sub> (artefato positivo).

Na Figura 1 B são mostradas as razões entre a concentração medida nos testes com diferentes substratos (sílica gel e Florisil) e coletores de ozônio (KI cristalino e em solução) pela concentração obtida no teste padrão (microcoluna C<sub>18</sub> sem coletor de ozônio) que foi realizado simultaneamente com cada outro teste. Através da inspeção dessa Figura, é possível avaliar a magnitude da interferência do ozônio nas medidas dos diversos compostos carbonílicos. Felizmente, a interferência verificada para o formaldeído e acetaldeído é negligenciável em relação ao erro global do método (< 5%). O teste com a solução de KI usada para coletar O<sub>3</sub> mostrou pequenas interferências para o propanal, crotonaldeído e isômeros C<sub>4</sub>. Por outro lado, uma interferência positiva significativa foi verificada para os compostos >C<sub>4</sub>. Cerca de 80% da concentração de benzaldeído, pentanal e hexanal foi gerada artificialmente devido ao artefato de amostragem.

Devido a atribuição duvidosa dos carbonílicos mais pesados presentes no ar ambiente, neste artigo serão discutidos apenas os compostos leves (até C<sub>4</sub>) e o glutaraldeído. As medidas foram realizadas em concentrações de até 50 ppb de ozônio. Esse valor foi ultrapassado somente uma vez (05.07.97, sítio Bib1.2) durante a realização desse trabalho<sup>20</sup>. O protocolo de



**Figura 1.** (A) Cromatogramas de duas amostras de ar coletadas em paralelo em microcolunas  $C_{18}$  com ou sem coletor de ozônio. Os compostos indicados na figura foram identificados como aldeídos normal alifáticos ( $C_n$ ,  $n = n^\circ$  de carbonos) e acetona (C3k). (B) Razão entre as concentrações dos compostos carbonílicos em amostras de ar externo com diferentes substratos e coletores de ozônio (teste) e as concentrações dos mesmos empregando microcolunas  $C_{18}$  sem coletor de  $O_3$  (protocolo padrão).

amostragem está sendo reavaliado e um novo sistema, constituído de uma microcoluna de sílica gel e filtro coletor de KI cristalino, deverá ser utilizado nos próximos estudos<sup>16</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Concentração dos compostos carbonílicos identificados

Na Figura 2 são mostradas as concentrações, interna e externa e a razão entre ambas, de formaldeído, acetaldeído e propanal bem como a razão  $C_2/C_1$  determinadas nos diversos sítios. Os resultados estão dispostos em ordem cronológica. Na parte superior da Figura são indicados os períodos correspondentes às estações do ano e ao rodízio de veículos realizado em 10 cidades da Região Metropolitana de São Paulo<sup>7</sup>. Nenhuma variação sazonal significativa foi observada nas concentrações externas dos compostos analisados. No que se refere ao rodízio, os dados apresentados não apontam nenhuma melhoria na qualidade do ar em relação aos compostos carbonílicos. Salienta-se que não é objetivo desse trabalho a análise detalhada do efeito do rodízio na qualidade do ar.

Em todos os pontos de amostragem observa-se concentrações superiores do formaldeído no ar interno comparado ao externo. É notado também uma grande variabilidade dessas concentrações nos diversos locais amostrados. A razão entre as concentrações interna/externa, também mostrada na Figura 2, é em geral  $> 2$  para a maioria dos sítios. As exceções mais relevantes são

os sítios Bib e Mus nos quais as concentrações medidas dentro e fora do prédio são bastante próximas. Nesses dois sítios, a infiltração do ar externo através de janelas (ventilação natural) localizadas próximas à rua com importante circulação de veículos parece ser a explicação para tal comportamento.

As maiores concentrações internas de formaldeído foram verificadas nos sítios Esc7 (ponto 3) e Hos. De fato, concentrações elevadas desse composto eram esperadas no sítio Hos (188 ppb) devido ao uso constante de formaldeído em vários setores do hospital. Entretanto, a concentração elevada (84 ppb) encontrada no sítio Esc7 é surpreendente, uma vez que se trata de um escritório sem fumantes. A grande quantidade de móveis de madeira e carpetes presentes nesse local poderiam explicar esses valores tão elevados.

Concentrações internas bem menores de acetaldeído, quando comparadas com as de formaldeído, foram obtidas em todos os locais de amostragem, exceto os sítios Esc7 e Esc2. Nesses dois sítios, as maiores concentrações de acetaldeído foram observadas (51 e 68 ppb). A razão média entre as concentrações interna e externa do acetaldeído são próximas da unidade. Esse resultado evidencia a importância das fontes externas desse composto nos ambientes internos estudados. Nos sítios onde a presença de fumantes foi expressiva, a razão int/ext. foi  $> 1$ . Esse fato pode estar relacionado à emissão de acetaldeído pela fumaça de tabaco, aspecto que será abordado posteriormente.

As concentrações internas e externas do propanal são semelhantes na maioria dos sítios (Fig. 2). Esse fato indica que o propanal não possui fontes internas importantes nos locais estudados. As concentrações externas desse composto estão em geral dentro da gama reportada em outros estudos realizados em São Paulo (0,2-1 ppb)<sup>1-3</sup>. Concentrações mais elevadas foram observadas nos sítios Esc1 (5,2 ppb) e Esc7 (3,9 ppb). Cabe salientar que o propanal é oriundo somente de fontes antropogênicas, o que descarta a possibilidade de influência natural como por exemplo a emissão por plantas. Os perfis, bem como as razões de concentração int./ext. do propanal são semelhantes aos observados para o acetaldeído, exceto nos sítios com presença de fumantes. Tal fato pode sugerir que esses dois compostos possuam fontes externas comuns, por exemplo, as emissões veiculares. Certamente, para um melhor entendimento da presença do propanal no ar, um número maior de amostragens seria necessário.

As maiores concentrações de acetona (85 ppb, não apresentado) foram observadas no Laboratório e no Hospital devido a sua utilização como solvente nesses locais. Concentrações significativas de acetona também foram observadas em outros sítios porém a maioria dos resultados está abaixo do limite de detecção do método (25 ppb). Nesses casos, a interpretação dos resultados deve ser feita com precaução devido a alta contaminação dos brancos.

Os perfis de concentração do crotonaldeído e isômeros  $C_4$  (não mostrados) são semelhantes entre si, sendo que os isômeros  $C_4$  apresentam níveis em média duas vezes maiores que o crotonaldeído. Tal fato indica que essas espécies devem ter fontes comuns internas e externas (razão int./ext. entre 1 e 2).

Com o intuito de verificar a abundância relativa do acetaldeído e formaldeído, as razões entre as suas concentrações foram calculadas no ar interno e externo (Fig. 2). Em praticamente todos os sítios observou-se concentrações internas maiores de formaldeído que de acetaldeído (razão  $C_2/C_1 < 1$ ). Esse fato era esperado uma vez que o formaldeído é o composto carbonílico normalmente encontrado em maior concentração no ar interno. Por outro lado, no ar externo foi encontrado ambos os compostos em níveis semelhantes com ligeira preponderância do acetaldeído devido à maior emissão veicular de acetaldeído do que formaldeído<sup>7</sup>. Tais resultados vem corroborar com dados anteriores que apontam essa especificidade do ar urbano no Brasil decorrente da utilização do etanol e suas misturas como combustível<sup>1,3,15</sup>.

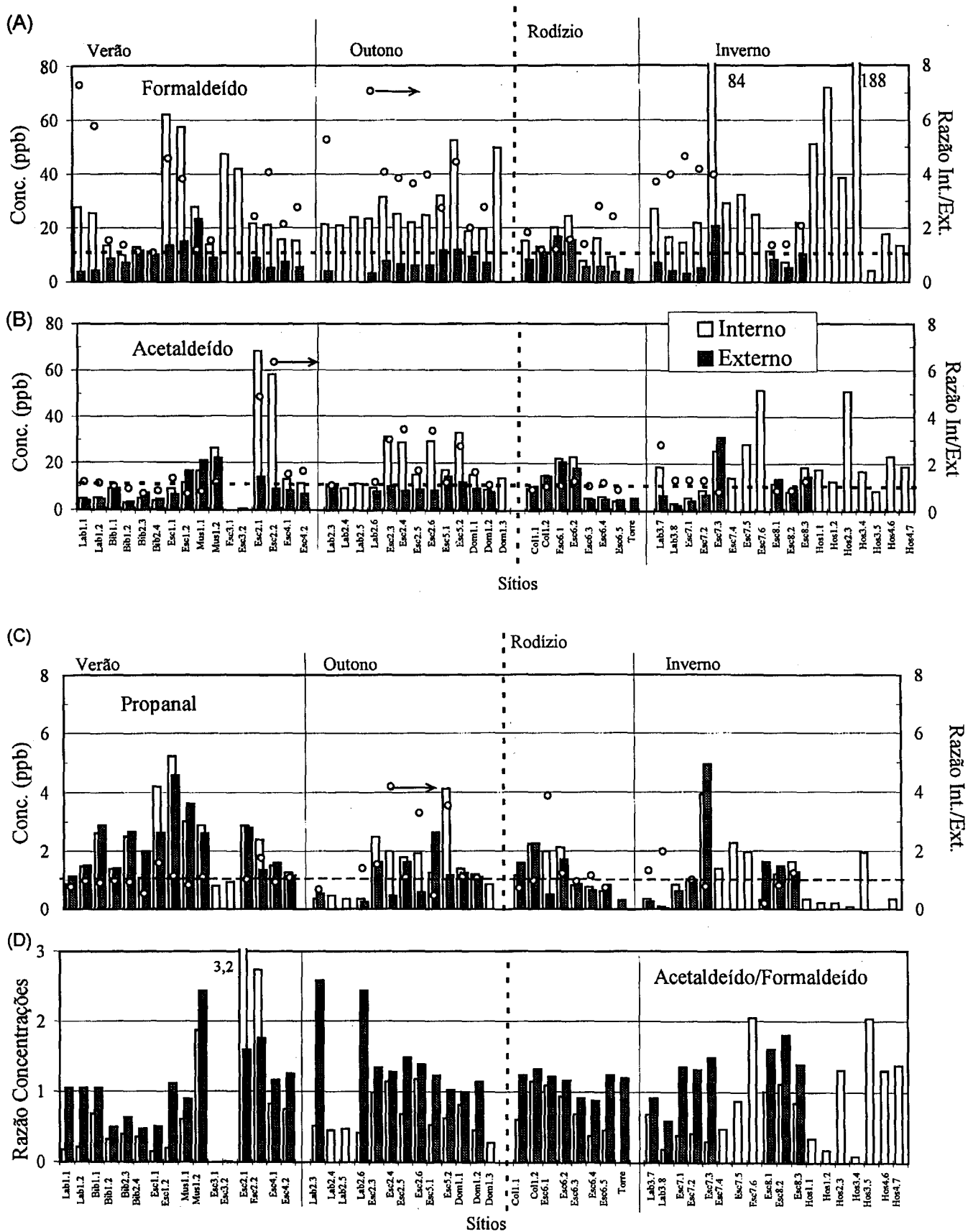


Figura 2. Perfil e razão das concentrações interna e externa de formaldeído (A), acetaldeído (B), propanal (C) e formaldeído/acetaldeído (D) medidos em todos os sítios estudados mostrados em ordem cronológica. O início das estações do ano e do rodízio de veículos realizado na Região Metropolitana de São Paulo estão indicados por linhas verticais.

## Influência da presença de fumantes

A fumaça de tabaco é uma das principais fontes de emissão dos compostos carbonílicos em ambientes internos. Wadden & Cheff<sup>10</sup> citam a emissão de formaldeído e acetaldeído em quantidades iguais a 1300 e 1570 mg/cigarro, respectivamente. Essa contribuição pode ser analisada com os dados de concentração dos compostos carbonílicos presentes em cada sítio estudado, os quais foram classificados em função do número de fumantes (não mostrado).

Os parâmetros que apresentam a maior variação na presença de fumantes são a concentração do acetaldeído e as razões  $C_2/C_1$  e  $C_2/C_3$ . Nesses dados não estão incluídos os resultados do sítio Esc3 (nenhum fumante), no qual os perfis de concentração são atípicos. É importante evidenciar a razão  $C_2/C_1$  que apresentou um aumento de 0,68 para 1,15 em ambientes sem fumantes e com até quatro fumantes, respectivamente.

Através dessa constatação, o acetaldeído poderia ser sugerido como um traçador potencial da fumaça de tabaco. Entretanto, a correlação do acetaldeído com o número de fumantes deve ser vista com precaução devido a existência de outras fontes potenciais desse composto. A emissão, mesmo que em baixas concentrações, dos próprios ocupantes dos sítios de amostragem são fontes contribuidoras. Como discutido anteriormente, o acetaldeído bem como a acetona, são bio-efluentes emitidos pelos seres humanos que dependem de seu metabolismo. De fato, Otson e Fellin<sup>9</sup> evidenciam que os VOCs são traçadores de pouca seletividade para a fumaça de tabaco devido à multiplicidade de fontes internas desses compostos. Assim, os inúmeros fatores que influenciam os níveis de concentração do acetaldeído e o número pequeno de amostras com fumantes não permitiram estabelecer qualquer correlação entre a quantidade desse poluente em ambientes internos e a fumaça de tabaco.

## Influência do sistema de ventilação

Grande parte dos problemas de qualidade do ar interno estão relacionados ao mau dimensionamento e/ou funcionamento do sistema de ventilação utilizado<sup>9-10</sup>. Mesmo um moderno sistema de ar condicionado central não assegura uma boa qualidade do ar se não for operado com níveis de troca de ar recomendados. Esse fato é evidenciado através de uma análise das razões entre concentrações interna e externa do formaldeído, acetaldeído e carbonílicos totais, as quais foram agrupadas em função do sistema de ventilação utilizado (Fig. 3). Somente os dados referentes aos escritórios foram discutidos nessa análise para restringir as possíveis variações devido a outros fatores.

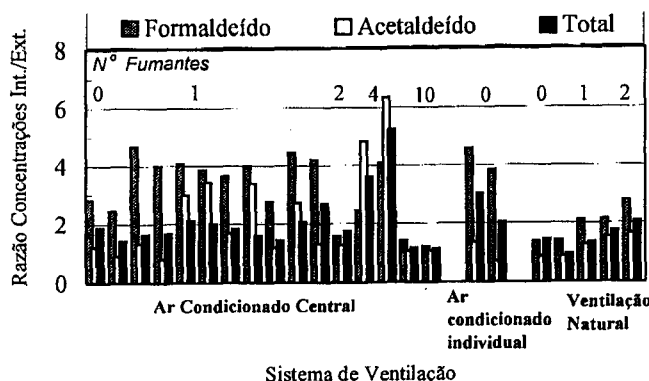


Figura 3. Influência do sistema de ventilação na razão entre as concentrações interna e externa dos compostos carbonílicos.

Os resultados indicam um comprometimento maior da qualidade do ar (razão >1) nos sítios com sistema de ar condicionado

central. Observa-se que esse tipo de sistema de ventilação, quando operado em condições não otimizadas, piora a qualidade do ar quanto a presença de compostos carbonílicos. Tal fato deve estar relacionado com a prática de recircular o ar já utilizado, sem uma entrada significativa de ar exterior. Essa recirculação interna sem troca equivalente de ar externo permite aumentar as concentrações dos poluentes que possuem fontes internas significativas, como o formaldeído e o acetaldeído, especialmente em sítios com fumantes.

A única exceção é o sítio Esc6.1 que, apesar de apresentar 10 fumantes, tem uma razão de concentração interna/externa próxima à unidade. Essa discrepância deve estar relacionada à infiltração significativa do ar exterior, bastante contaminado, no interior desse sítio devido à deficiência do sistema de ventilação utilizado. Essa infiltração faz com que as concentrações interna e externa se tornem semelhantes (Carbonílicos Totais 62 e 55 ppb, respectivamente)..

## Concentração dos carbonílicos a diferentes distâncias do solo

A influência da poluição exterior na qualidade do ar interno foi estudada através da amostragem a diferentes níveis do solo. Na Figura 4 é apresentado o perfil de concentração externa do formaldeído, acetaldeído e carbonílicos totais, coletados em quatro andares diferentes (1, 9, 20 e 35<sup>o</sup>) do sítio Esc6. O número de fumantes e a distância, em metros do solo, estão também indicados nessa Figura.

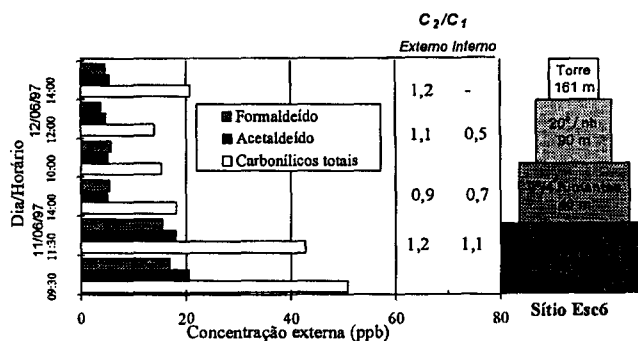


Figura 4. Concentração externa dos compostos carbonílicos medida a diferentes distâncias do solo no sítio Esc6.

As maiores concentrações para todos os compostos estudados foram observadas no primeiro andar. Concentrações menores e com pouca variabilidade foram medidas nos demais andares. Entretanto, é surpreendente o fato de haver níveis relativamente altos de carbonílicos totais (20 ppb) a 160 metros do solo, distância considerável da fonte de emissão veicular. Cabe salientar que dados similares foram obtidos no sítio Esc2 onde os perfis de concentração dos carbonílicos foram também analisados em função da distância do solo (3, 14 e 24<sup>o</sup> andares).

Resultados semelhantes foram observados para o ar interno, com as maiores concentrações também no 1<sup>o</sup> andar. Verificou-se contribuições relativas diferentes do  $C_1$  e  $C_2$  no ar interno e externo. O acetaldeído apresentou concentrações maiores ou próximas ao formaldeído no ar exterior, em todos os andares. Esse fato evidencia as importantes fontes externas do acetaldeído proveniente principalmente da emissão veicular intensa naquela região.

Uma análise mais detalhada da dispersão dos poluentes no ar e da influência do tráfego de veículos nos níveis ambientais dos mesmos, requer um número maior de amostragens. Além disso, as coletas deveriam ser feitas simultaneamente em vários andares para evitar a variação temporal das concentrações externas. Entretanto, parece evidente que a qualidade ruim do ar interno no primeiro andar do sítio Esc6 é

devida a má qualidade do ar externo e também a grande quantidade de fumantes presentes.

### Sumário dos resultados

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios e máximos de concentração dos compostos carbonílicos, temperatura e umidade relativa, assim como os limites de tolerância recomendados. O composto encontrado em maior concentração média no ar interno é o formaldeído (29 ppb) seguido por acetona e acetaldeído. Concentrações bem menores de propanal, crotonaldeído e isômeros C<sub>4</sub> foram observadas (0,7 a 1,5 ppb). O glutaraldeído só foi detectado em dois locais do sítio Hospital porém em níveis bastante elevados (121 ppb). Os demais compostos identificados não estão apresentados nessa Tabela, uma vez que a interferência do ozônio atmosférico comprometeu os resultados analíticos. A concentração dos compostos carbonílicos totais apresentou valores médio e máximo de 74 e 251 ppb, respectivamente.

A comparação desses resultados com os limites de tolerância recomendados<sup>10</sup> mostra que o valor limite para o formaldeído foi excedido no sítio Hos2.4 (Tabela. 3); enquanto que, concentrações de glutaraldeído duas vezes maiores que o LT mais restritivo (50 ppb) foram observados no Hospital no setor de endoscopia. A contaminação do ar nesse local é preocupante não só devido à exposição esporádica de pacientes mas também da exposição à longo termo do pessoal técnico que atua

nessa área. Os efeitos tóxicos do glutaraldeído não estão completamente elucidados mas irritações graves no trato respiratório e na pele de trabalhadores expostos a esse composto exigiu um estudo para estabelecer limites de tolerância mais severos<sup>21</sup>. Para as demais espécies, os valores reportados estão abaixo dos limites recomendados. Cabe salientar, entretanto, que o somatório dos compostos identificados atinge níveis de concentração bastante elevados.

Apesar de não existirem estudos detalhados sobre os possíveis efeitos sinérgicos desses compostos, as concentrações de carbonílicos totais observadas são extremamente elevadas para ambientes internos não-industriais. Em função disso, um coeficiente da qualidade do ar interno, definido como sendo o somatório das razões entre a concentração interna e o limite de tolerância recomendado (Tabela. 3) foi calculado para cada composto estudado. Através desse coeficiente pode-se comparar o grau de comprometimento da qualidade global do ar em relação aos compostos carbonílicos. Valores maiores que a unidade indicaram que o local estudado apresentou qualidade do ar inadequada. Para o limite de tolerância do propanal, crotonaldeído e isômeros C<sub>4</sub>, foi utilizado o valor recomendado para o acetaldeído (900 ppb), uma vez que não existe dados na literatura para esses compostos.

Pelos valores mostrados na Fig. 5, observa-se que a maioria dos locais apresentam coeficientes de qualidade do ar menores que 0,5, o que pode ser considerado como boa qualidade. Verifica-se também, que o principal responsável pela deterioração

Tabela 3. Sumário dos resultados (ppb).

Composto	Parâmetro	Nº Amostras		Media	Concentração		Limite de tolerância <sup>b</sup>
		Total N	Det. <sup>a</sup> (%)		s	Max.	
Temperatura (°C)	Int.	53	100	24,7	3,3	28,7	19 - 26
	Ext.	39	100	24,1	3,7	30,8	
Umidade relativa (%)	Int.	53	100	60	7	73	40 - 60
	Ext.	39	100	61	7	74	
Formaldeído	Int.	53	100	29	28	188	100
	Ext.	39	100	9	5	23	
	I/E	53	72	3,0	2,0	7	
Acetaldeído	Int.	53	100	17	14	68	900
	Ext.	39	100	10	6	31	
	I/E	53	72	1,7	1,3	6	
Acetona	Int.	53	85	25	23	85	3000
	Ext.	39	69	- <sup>c</sup>	-	48	
	I/E	54	48	1,3	0,8	4	
Propanal	Int.	53	100	1,5	1,2	5,2	
	Ext.	39	100	1,6	1,1	4,9	
	I/E	53	91	1,3	0,9	4,2	
Crotonaldeído	Int.	27	100	0,7	0,5	2,0	
	Ext.	18	100	0,5	0,4	1,7	
	I/E	53	34	1,4	0,5	2,3	
C <sub>4</sub> - isômeros <sup>d</sup>	Int.	27	100	1,4	0,9	3,2	
	Ext.	18	100	1,5	1,0	4,4	
	I/E	53	34	1,5	1,6	7,4	
Glutaraldeído <sup>e</sup>	Int.	53	4	79	59	121	200 <sup>f</sup>
Carbonílicos Totais <sup>g</sup>	Int.		74	48	251		
	Ext.		32	18	86		
	I/E		2,2	1,7	9		

a - percentual de amostras nas quais o composto foi detectado

b - valor recomendado pela ASHRAE para ambientes internos não industriais

c - abaixo do limite de detecção (25 ppb)

d - *n*-butanal + 2-butanona + metacroleína

e - semi-quantitativo

f - limite proposto pela ACGIH, valor mais restrito (50 ppb) em estudo.

g - Concentrações média e máxima obtidas através das concentrações individuais de cada composto em cada uma das amostras.



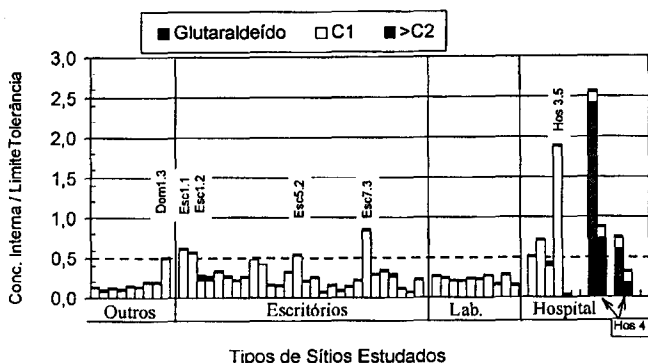
**Tabela 4.** Concentração dos compostos carbonílicos em ambientes internos não industriais de cidades brasileiras.

Cidade	No. sítios Atividade		C <sub>1</sub> (ppb)	C <sub>2</sub>	CT <sup>a</sup>	C <sub>2</sub> /C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> /CT	Referências
São Paulo	3 Restaurante	(3) <sup>a</sup>	16	20	36	1,3	0,5	Miguel et al. (1995)
	1 Escritório	(1)	19	38	56	1,9	0,3	
	8 Escritório c/fumantes s/fumantes	(11) (19)	23 34	25 16	66 62	1,1 0,6	0,4 0,6	Esse trabalho (1998)
	1 Hospital	(6)	55	21	122	1,0	0,4	
Campinas	1 Escritório	(1)	49	8	58	0,2	0,9	Miguel et al. (1995)
	1 (rural)	(1)	12	9	22	0,8	0,6	
Rio de Janeiro	3 Escritório	(3)	18	22	40	1,4	0,4	Grosjean et al. (1990)
	3 Restaurante	(3)	6	24	30	4,1	0,3	
	1 Escritório <sup>c</sup>	(8)	70	14	84	0,2	0,8	Brickus et al. (1997)
	(após 9 meses)		60	13	74	0,2	0,8	

a - número de amostras analisadas

b - carbonílicos totais: C<sub>1</sub>+ C<sub>2</sub> ou C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> (nesse trabalho)

c - amostras coletadas em escritório reformado recentemente e nove meses após a reforma.



**Figura 5.** Razão entre a concentração interna e o limite de tolerância (LT) dos compostos carbonílicos para os diferentes tipos de sítios estudados. Observação: LT para glutaraldeído = 200ppb e dado pela ACGIH, LT para glutaraldeído = 50ppb.

do ar é o formaldeído. A única exceção foi o hospital que apresenta dois locais bastante contaminados (Hos4.6 e 7) devido não somente à presença de formaldeído mas principalmente de glutaraldeído. Em outros dois pontos (Hos4.7 e Esc7.3), o coeficiente de qualidade é >0,8 indicando locais com problemas potenciais. No total, dez pontos apresentaram valores >0,5 para os quais um estudo mais detalhado é recomendado. Esses resultados, apesar de terem um caráter especulativo, apontam para a necessidade de se rever os sistemas de ventilação utilizados em vários locais e minimizar as fontes internas, principalmente a fumaça de tabaco, e a utilização sem controle de glutaraldeído e formaldeído no ambiente hospitalar.

#### Comparação com dados de literatura

As concentrações internas dos compostos carbonílicos estudados estão dentro daquelas reportadas em trabalhos anteriores realizados no Brasil (Tabela 4). Observa-se nos dados de literatura, entretanto, concentrações menores de formaldeído comparadas às medidas do presente estudo. As diferenças marcantes entre os sítios analisados nos estudos apresentados na Tabela 4, que envolvem o tipo de ventilação utilizada e a magnitude das fontes internas presentes, podem ser a explicação para o nível mais alto de formaldeído encontrado no presente trabalho.

É nítida a grande variação dos resultados quando se compara a razão C<sub>2</sub>/C<sub>1</sub> (0,2 a 4,1) e C<sub>1</sub>/C<sub>T</sub> (0,3 a 0,9). A relação entre as concentrações de acetaldeído, formaldeído e carbonílicos totais depende não só de fatores internos, mas também

das razões de concentração encontradas no ar externo. Por outro lado, a variabilidade da relação C<sub>1</sub>/C<sub>T</sub> pode estar relacionada ao número de compostos analisados nos diferentes estudos (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). De um modo geral, o formaldeído contribui com 30% a 60% da concentração total dos compostos carbonílicos medidos.

#### CONCLUSÕES

Foram quantificados vários compostos carbonílicos leves no ar interno e externo em 14 locais de trabalho não industriais na cidade de São Paulo entre janeiro e julho de 1997. O protocolo analítico escolhido apresentou um artefato de amostragem devido provavelmente à reações indesejáveis entre o ozônio ambiente e o substrato orgânico das microcolunas C18 utilizadas. Enquanto os compostos carbonílicos leves (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) não são significativamente afetados, vários outros compostos com até 18 carbonos são artificialmente gerados durante a coleta.

O composto encontrado em maior concentração média no ar interno é o formaldeído (29 ppb) seguido pela acetona e acetaldeído (25 e 17 ppb). Concentrações bem menores de propanal, crotonaldeído e isômeros C<sub>4</sub> foram observadas (0,7 a 1,5 ppb). A comparação desses resultados com os limites de tolerância mostra que o valor recomendado para o formaldeído foi excedido em um sítio. Enquanto que, concentrações de glutaraldeído (121 ppb) duas vezes maiores que o limite de tolerância mais restritivo (50 ppb) foram observadas no Hospital. Para os demais compostos, os valores encontrados estão abaixo dos limites recomendados.

O somatório da concentração dos compostos carbonílicos apresenta valores médio e máximo de 74 e 251ppb, respectivamente. Apesar de não existirem estudos epidemiológicos para todos os compostos analisados nem dados sobre seus possíveis efeitos sinérgicos, as concentrações medidas podem ser consideradas elevadas para ambientes internos de trabalho não-industriais. Esses resultados apontam para a necessidade de um estudo sistemático sobre compostos carbonílicos e outros poluentes do ar em ambientes internos no Brasil.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CETESB pelo empréstimo de equipamentos e ao Dr. Daniel Grosjean pela doação de um padrão. Os autores agradecem também a todas as empresas e instituições que permitiram a realização das coletas em suas dependências. M.P. agradece a FAPESP pela bolsa de pós-doutoramento concedida para a realização desse trabalho.

## REFERÊNCIAS

1. Grosjean, D.; Miguel, A. H.; Tavares, T. M.; *Atmos. Environ.* **1990**, *24B*, 101.
2. Rocha, L. S.; Cardoso, J. N.; Aquino Neto, F. R.; *19ª Reunião Anual da SBQ*, AB-09, 27-30 de maio de 1996, Poços de Caldas-MG.
3. Miguel, A. H.; Aquino Neto, F. R.; Cardoso, J. N.; Vasconcellos, P. C.; Pereira, A.; Marquez K. S. G.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 338.
4. Brickus, L. S.; Cardoso, J. N.; Aquino Neto, F. R.; Proceedings Healthy Building/IAQ'97, Washington DC, USA, 2, 53-58, 1997.
5. Brickus, L. S.; Cardoso, J. N.; Aquino Neto, F. R.; Proceedings Healthy Building/IAQ'97, Washington DC, USA, 2, 47-51, 1997.
6. Brickus, L. S.; Aquino Neto, F. R.; *Quím. Nova* **1999**, *22*, 65.
7. CETESB, Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo - 1996, São Paulo 1997.
8. Weschler, C. J.; Shields, H. C.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 3250.
9. Otson, R; Felli, P.; em *Gaseous Pollutants*, J. O. Nriagu (Ed.), *Adv. Environ. Sci. Tech. Series*, Vol. 24 1986.
10. Wadden, R. A.; Scheff, P. A.; *Indoor Air Pollution*, John Wiley & Sons, New York 1986.
11. Vairavamurthy, A.; Roberts, J. M.; Newman, L.; *Atmos. Environ.* **1992**, *26A*, 1965.
12. Grosjean, E.; Grosjean, D.; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1995**, *61*, 47.
13. Reiss, R.; et al.; *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **1995**, *45*, 811.
14. Zhang, J. et al.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 146.
15. Miguel, A. H.; de Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1990**, *1*, 124.
16. Pires, M. and Carvalho, L. R. F.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *367*, 223.
17. Grosjean, E.; Grosjean, D.; Fraser, M. P.; Cass, G. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 2687.
18. Zhou, X.; Mopper, K.; *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 1482.
19. Zhou, X.; Mopper, K.; *J. Geophys. Res.* **1993**, *98*, 2385.
20. CETESB, concentrações medidas de CO e ozônio entre 31.01.97 e 31.07.97, comunicação pessoal 1997.
21. British Occupational Hygiene Society (BOHS), Guidance Note 0196, UK Control of Substance Hazardous to Health Regulations, London 1996.