



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ALBERTINHO BARRETO DE CARVALHO

**COMPOSTOS CARBONÍLICOS NO AR
EM AMBIENTES DE TRABALHO
DE CARVOARIAS NA BAHIA**

Salvador
2005

ALBERTINHO BARRETO DE CARVALHO

**COMPOSTOS CARBONÍLICOS NO AR
EM AMBIENTES DE TRABALHO
DE CARVOARIAS NA BAHIA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade

Co-orientador: Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira

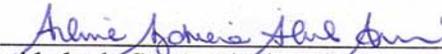
Salvador
2005

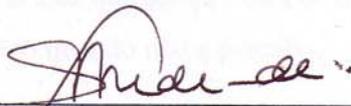
TERMO DE APROVAÇÃO

ALBERTINHO BARRETO DE CARVALHO

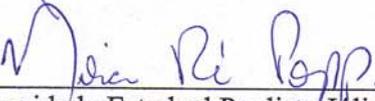
COMPOSTOS CARBONÍLICOS NO AR EM AMBIENTES DE TRABALHO DE
CARVOARIAS NA BAHIA

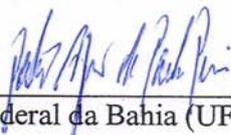
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profª. Dra. Arline Abel Arcuri 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
FUNDACENTRO-SP

Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade – Orientador 
Doutorado em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, (PUC-RJ)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Mauro Korn 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade do Estado da Bahia

Profª. Dra. Nilva Ré Poppi 
Doutorado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 17 de junho de 2005.

À Natureza criadora de todas as coisas e ao nosso Deus interior, pela Luz que sempre está orientando o meu Rumo, mesmo quando não a percebo.

À minha amada Janete, sempre companheira, pela sua forma natural e admirável de acreditar na obra Divina que é o Ser Humano. Por acreditar em mim.

Aos meus pais Ismael e Maria Aida, por me darem a oportunidade dessa V I D A.

À Volta do Rio...

Aos Caminheiros da VIDA,

Ainda que a trilha desapareça muitas vezes durante a jornada, as ausências do medo e da sensação de estar perdido e a segurança para prosseguir advirão da clareza do rumo.

No final de uma estrada difícil haverá sempre um lugar bonito.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jaílson Bittencourt de Andrade, pela orientação, amizade e estímulo durante a realização dos trabalhos e pela sua forma alegre, simples e dedicada de colaborar de forma tão brilhante com o ensino e com a Pesquisa Científica em Química. Muita Luz e Paz em seus novos desafios.

Ao Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira, pela orientação, apoio e valiosas contribuições, principalmente nas questões relacionadas com as análises cromatográficas, e ainda pela amizade e momentos de descontração.

À minha amiga de sempre e colega de trabalho, Dra. Mina Kato, em agradecimento especial pela amizade, pelo estímulo e pelo apoio moral e técnico, além das sempre valiosas contribuições. Luz e Paz em seu caminho.

A Maryangela Rezende Mascarenhas, minha sempre alegre parceira de campo e de laboratório, em agradecimento especial, pelas noites e finais de semana dedicados às análises laboratoriais, sem o que este trabalho não teria acontecido. Foi muito gratificante poder contar com a sua ajuda, amizade, alegria e profissionalismo, mesmo quando só “fedíamos” a fumaça das carvoarias. A minha eterna gratidão. Que Deus ilumine seus caminhos.

À chefe da Fundacentro/Ba e minha amiga, Letícia Coelho da Costa Nobre, pelo apoio e compreensão e pela confiança depositada em mim e neste trabalho.

Aos colegas do LPQ - Instituto de Química e, em especial, a Márcia, Ney, Eliane e Wilson, pelo apoio e companheirismo sempre disponíveis e pelos momentos de descontração.

À Profa. Dra. Marta Valéria A. S. de Andrade, pela amizade e valiosas contribuições. Com quem muito aprendemos sobre compostos carbonílicos.

A Fundacentro, da qual sou servidor, pelo apoio financeiro e material e pelo incentivo à realização de estudos e pesquisas voltados para a melhoria da qualidade dos ambientes de trabalho e garantia da saúde dos trabalhadores.

Aos colegas e amigos da Fundacentro/Ba, Adailton, Adriana, Anaide, Ana Soraya, Armando, Bárbara Gomes, Bárbara Lopes, Bianca, Edvaldo, João Luiz, Josildo, Karina Almeida, Kely, Leo, Luzigleide, Márcia Cristina, Maria Engrácia, Maria Izalta, Maria Lúcia, Marina, Michelita, Ninon, Nice, Ralph e Raul, pela convivência, pelos momentos de alegria e por direta e indiretamente, terem contribuído para a realização deste trabalho.

À Diretoria Técnica e, em especial, ao Comitê de Pós-Graduação da Fundacentro, pelo apoio e incentivo ao desenvolvimento da pesquisa dentro da instituição.

Ao CNPq, à CAPES e à FINEP, pelo apoio prestado, direta ou indiretamente.

A todos aqueles não mencionados aqui, mas que me acompanharam e ajudaram nesta jornada.

RESUMO

Este trabalho foi realizado com os seguintes objetivos: apresentar uma metodologia analítica aplicável à determinação de compostos carbonílicos (CC) em fase vapor, em amostras estacionárias e pessoais coletadas em ambientes de trabalho de carvoarias; determinar o perfil dos CC presentes no ar inalado pelos trabalhadores e; quantificar os CC no ar, na fase vapor, em locais de trabalho e na zona respiratória de trabalhadores carvoeiros. Os trabalhos de campo foram realizados em quatro carvoarias que produzem o carvão a partir da queima de pinho e de eucalipto, todas localizadas a cerca de 150 km, a nordeste de Salvador. Cartuchos Sep-Pak[®] C18 impregnados com solução ácida a 0,2% de 2,4 dinitrofenilhidrazina coletaram eficientemente os CC atmosféricos, em vazões em torno de 0,1 L/min e quando a duração da coleta foi de, no máximo, 240 minutos, para as amostras pessoais e 120 minutos, para as estacionárias. Foram desenvolvidos dois protocolos analíticos (Método “1” e Método “2”), ambos por cromatografia líquida de alta eficiência utilizando bomba com gradiente de eluição de solventes e sistema de detecção por UV/Visível (365 nm), para a separação e quantificação das 2,4-dinitrofenilhidrazonas de vários CC. O Método “1” permitiu separar e quantificar, em menos de 16 minutos, acetaldeído, acroleína, benzaldeído, ciclohexanona, ciclopentanona, 2-etil hexanal, formaldeído, furfural, hexanal, 2-hexenal, octanal, 2-pentenal, propanal, e propanona, com destaque para a separação dos pares acroleína-furfural e propanona-propanal. Além disso, permitiu estimar a soma das concentrações dos isômeros C4, butanal-isobutanal-butanona. O Método “2” permitiu separar e quantificar, em menos de 30 minutos, 13 dos 17 CC citados para o Método “1”. Por este método foi possível separar a butanona da mistura de butanal e isobutanal. O mesmo não ocorreu com a acroleína e o furfural, que co-eluíram. Os limites de detecção e de quantificação para o formaldeído, o acetaldeído e a propanona foram bastante afetados pelos níveis desses compostos encontrados nos brancos de amostra. Acetaldeído, formaldeído, furfural, isômeros C4 e propanona foram os CC confirmados em todas as amostras coletadas, nas quatro carvoarias. Vários outros CC desconhecidos foram detectados nas amostras. Ciclopentanona, 2-pentenal e CC acima de C8 não foram detectados nas amostras pelos dois métodos cromatográficos. Em amostras válidas foram determinadas concentrações de formaldeído entre 15,0 e 139,1 $\mu\text{g m}^{-3}$, de acetaldeído entre 37,9 e 164,8 $\mu\text{g m}^{-3}$, de propanona entre 9,6 e 483,0 $\mu\text{g m}^{-3}$, de furfural entre 38,9 e 113,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ e de isômeros C4 (butanal+isobutanal+butanona) entre 9,8 e 132,4 $\mu\text{g m}^{-3}$, em amostras pessoais. Em amostras estacionárias, as faixas de concentrações desses mesmos compostos foram respectivamente, 20,4 a 160,2 $\mu\text{g m}^{-3}$, 118,6 a 283,6 $\mu\text{g m}^{-3}$, 327,5 a 643,6 $\mu\text{g m}^{-3}$, 69,9 a 162,9 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 100,0 a 176,1 $\mu\text{g m}^{-3}$. Os resultados indicam que os trabalhadores das carvoarias se expõem a concentrações de formaldeído, acetaldeído e furfural acima dos limites estabelecidos por alguns organismos internacionais, como o National Institute for Occupational Safety and Health - NIOSH e o Health Based Exposure Levels Committee - HBELC, ambos dos Estados Unidos. Estes são os primeiros resultados de concentrações de CC no ar obtidos em ambientes de trabalho e na zona respiratória de trabalhadores de carvoarias, que se tem conhecimento até o momento.

Palavras-chave: Compostos Carbonílicos; Concentrações - Ar; Carvoarias - Bahia - Brasil; Exposição ocupacional; Fumaça - Combustão - Madeira; Contaminação -Atmosfera - Ambiente de Trabalho; Cromatografia -CLAE.

ABSTRACT

The goals of the present work were to present an analytical methodology applicable to the determination of carbonyl compounds (CC) in vapor phase, in area and personal samples collected in charcoal company workplaces; to determine the CC profile in air inhaled by charcoal workers; and to quantify the CC in vapor phase in air of workplaces and breathing zone of workers in charcoal companies. The measurements were obtained in air samples collected in four companies located about 150 km north of Salvador, Bahia, Brazil, which burn *eucalyptus* and *pinus* to produce charcoal. The results showed that CC were efficiently collected on Sep-Pak[®] C18 cartridges coated with 0.2% acidic solution of 2,4-dinitrophenylhydrazine when the sampling flow rates were around 100 mL/min and the sampling time was 240 minutes for the personal samples and 120 minutes for area samples. Two chromatographic methods (Method 1 and Method 2) for separation and quantification of several 2,4-dinitrophenylhydrazones (2,4-DNPH_O) were developed using a high performance liquid chromatography system with a gradient pump for the solvent elution and a UV detector (365 nm). Method 1 was able to separate and quantify, in less than 16 minutes, the 2,4-DNPH_O of acetaldehyde, acrolein, benzaldehyde, cyclohexanone, cyclopentanone, 2-ethyl hexanal, formaldehyde, furfural, hexanal, 2-hexenal, octanal, 2-pentenal, propanal, and propanone, and estimated the sum of C4 isomers, butanal-isobutanal-butanone. This method separated well acrolein from furfural and propanal from propanone hydrazones. Method "2" allowed separation and quantification, in less than 30 minutes, of 13 of the 17 CC listed for Method 1. This method separated butanone from other components of the C4 mixture and enables the separation of acrolein from furfural. In both methods, the detection and the quantification limits of acetaldehyde, formaldehyde, and propanone were affected by the amount of these compounds found in the blank samples. Acetaldehyde, formaldehyde, furfural, C4 isomers, and propanone were the CC confirmed in all samples collected in all charcoal companies. Several unknown CC were also found. Cyclopentanone, 2-pentenal, and carbonyl compounds with more than 8 carbon atoms were not detected in any of the samples by these methods. Concentrations of formaldehyde, acetaldehyde, propanone, furfural, and C4 isomers (butanal+isobutanal+butanone) found in personal samples ranged between 15.0 and 139.1 $\mu\text{g m}^{-3}$, 37.9 and 164.8 $\mu\text{g m}^{-3}$, 9.6 and 483.0 $\mu\text{g m}^{-3}$, 38.9 and 113.7 $\mu\text{g m}^{-3}$, and 9.8 and 132.4 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively. In area samples, the concentrations of the same CC were between 20.4 and 160.2 $\mu\text{g m}^{-3}$, 118.6 and 283.6 $\mu\text{g m}^{-3}$, 327.5 and 643.6 $\mu\text{g m}^{-3}$, 69.9 and 162.9 $\mu\text{g m}^{-3}$, and 100.0 and 176.1 $\mu\text{g m}^{-3}$. These results indicated that charcoal workers were exposed to formaldehyde, acetaldehyde, and furfural concentrations that exceed the limit values suggested by the National Institute for Occupational Safety and Health - NIOSH and the Health Based Exposure Levels Committee - HBELC. These were the first results of CC concentrations in workplace air and in breathing zone of charcoal workers reported in the scientific literature up to this moment.

Key-Words: Carbonyl compounds; Concentration; Charcoal production - Bahia - Brazil; Occupational exposure; Smoke - Wood - Combustion; Atmosphere - Contamination - Workplace; Chromatography - HPLC .

LISTA DE ABREVIATURAS

AALG - Ambient Air Level Goals

AALs - Ambient Air Levels

ABRACAVE - Associação Brasileira de Florestas Renováveis

ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists

AE - Amostra(s) Estacionária(s)

AP - Amostra(s) Pessoal(is)

ASTM - American Society for Testing and Materials

BCME - bis-cloromethyl ether

CC - Compostos Carbonílicos

CG - Cromatografia a Gás

CG-DIC - Cromatografia a Gás com Detetor de Ionização em Chama

CG-EM - Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de Massa

CL/EM - Cromatografia Líquida - Espectrometria de Massa

CLAE - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CLAE-DA - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detetor Diodo Array

CLAE-EM/IQ - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massa com Ionização Química

CLAE-UV - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detetor Ultravioleta

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COVsT - Compostos Orgânicos Voláteis Totais

DFG - Deutsche Forschungsgemeinschaft

DIC - Detetor de Ionização em Chama

DHA - Department of Health and Ageing

2,4-DNPH - 2,4-Dinitrofenilhidrazina

2,4-DNPHo - 2,4-Dinitrofenilhidrazona do CC

DT-CG-EM - Dessorção Térmica-Cromatografia a Gás/Espectrometria de Massa

DRT - Delegacia Regional do Trabalho

enHC - enHealth Council

EPA - Environmental Protection Agency

FAO - Food and Agriculture Organization

FUNDACENTRO - Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho

GV - Guideline Values

HBELC - Health Based Exposure Levels Committee

HBELS - Health Based Exposure Levels

HBGV - Health Based Guideline Values

HPAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

%HT - porcentagem de Altura de Pico

IARC - International Agency for Research on Cancer

LD - Limite de Detecção

LEO - Limite de Exposição Ocupacional

LQ - Limite de Quantificação

LT - Limite de Tolerância

LME - Limites Máximos de Emissão

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MAK - “Maximale Arbeitsplatz-Konzentration” ou Maximum Workplace Concentration

MEC - Metil Etil Cetona

MFE - Ministry for the Environment

MIBC - Metil Isobutil Cetona

MMA - Ministério do Meio Ambiente

MPT - Média Pondera no Tempo

M_r - Massa Molecular Relativa (Peso Molecular - IUPAC)

MTE - Ministério do Trabalho e Emprego

NAAQS - National Ambient Air Quality Standard

NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health

NRs - Normas Regulamentadoras (Ministério do Trabalho e Emprego)

NTP - National Toxicology Program

OIT - Organização Internacional do Trabalho

OMS - Organização Mundial da Saúde

OSHA - Occupational Safety and Health Administration

PAN - Peroxy Acetyl Nitrato

PBN - Peroxy Benzyl Nitrato

PEL - Permissible Exposure Level (OSHA)

PFPH - 2,3,4,5,6-Pentafluorofenil hidrazina (pentafluorophenyl hydrazine)

PM - Peso Molecular

ppmv - Parte por Milhão em Volume

ppbv - Parte por Bilhão em Volume

PPRA - Programa de Prevenção de Riscos Ambientais (Ministério do Trabalho e Emprego)

REL - Recommended Exposure Level (NIOSH)

SCCOSH - Santa Clara Center for Occupational Safety and Health

SED - Síndrome do Edifício Doente

TLVs- Threshold Limit Values (ACGIH)

TRK - “Technische Richtkonzentrationen” ou Technical Exposure Limits (DFG)

TRR - Tempo de Retenção Relativo

TWA - Time Weighted Average

US EPA - United States Environmental Protection Agency (EPA)

UV - Ultravioleta

VRQA - Valor de Referência da Qualidade do Ar

VRQA-AG - Valor de Referência da Qualidade do Ar para o Ambiente Geral

VRQA-AT - Valor de Referência da Qualidade do Ar para o Ambiente de Trabalho

VRT - Valor de Referência Tecnológico (Ministério do Trabalho e Emprego)

WHO - World Health Organization

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma simplificado do processo de produção do carvão vegetal.	31
Figura 2. Forno de alvenaria, cilíndrico, apresentando os orifícios e chaminés por onde sai a fumaça, vitais para o controle do processo de carbonização.	33
Figura 3. Forno de alvenaria, semicircular, apresentando os orifícios por onde sai a fumaça, vitais para o controle do processo de carbonização.	33
Figura 4. Forno emitindo fumaça nas tonalidades branca, parda e azul, após estar queimando por um ou dois dias.	36
Figura 5. Forno carbonizando há mais de dois dias, emitindo quantidade menor de fumaça.	36
Figura 6. Carregamento manual de carvão para caminhão-gaiola.	37
Figura 7. Silo de carvão. Os caminhões chegam pela parte de baixo do silo. As comportas são abertas manualmente por um trabalhador para que o caminhão receba a carga de carvão.	38
Figura 8. Fórmula geral dos compostos carbonílicos.	48
Figura 9. Reação dos CC com a 2,4-DNPH, formando as hidrazonas das carbonilas (2,4-DNPHo).	91
Figura 10. Procedimento de lavagem e impregnação dos cartuchos Sep-Pak C18	113
Figura 11. Sistema de coleta de compostos carbonílicos com armadilha para ozônio	116
Figura 12. Coleta de amostra de ar na zona respiratória de um trabalhador (Amostra Pessoal)	117
Figura 13. Municípios onde estão localizadas as carvoarias incluídas no estudo	122
Figura 14. Cromatograma típico de uma mistura padrão de 16 CC obtido com o Método “0”.	133

Figura 15. Cromatogramas do cartucho branco (a), do cartucho C4A (b) e do cartucho C4B (c).	144
Figura 16a. Abundância e perfil dos picos dos CC presentes na amostra C1.	148
Figura 16b. Abundância e perfil dos picos dos CC presentes na amostra C2.	148
Figura 16c. Abundância e perfil dos picos dos CC presentes na amostra C3.	149
Figura 16d. Abundância e perfil dos picos dos CC presentes na amostra C4.	149
Figura 16e. Abundância e perfil dos picos dos CC presentes na amostra C5.	150
Figura 17. Perfil dos picos de CC determinados nas amostras estacionárias coletadas nas proximidades de fornos carbonizando há um e há quatro dias.	151
Figura 18. Cromatogramas do cartucho branco (a), do cartucho 2B (b) e do cartucho 2A (c).	158
Figura 19. Abundância e perfil dos picos dos CC presentes nas amostras, incluindo a 2,4-DNPH em excesso.	159
Figura 20. Cromatogramas do cartucho branco (a), do cartucho 3B (b) e do cartucho 3A (c).	167
Figura 21a. Abundância e perfil dos picos dos CC presentes na amostra C1, incluindo a 2,4-DNPH.	168
Figura 21b. Abundância e perfil dos picos dos CC presentes na amostra C2, incluindo a 2,4-DNPH.	168
Figura 21c. Abundância e perfil dos picos dos CC presentes na amostra C3, incluindo a 2,4-DNPH.	169
Figura 22. Cromatograma típico da mistura padrão de 17 CC obtido com o Método “1”.	176
Figura 23. Cromatograma típico da mistura padrão de 17 CC, obtido com o Método “2”.	178

Figura 24. Variação do tempo de retenção com o número de carbonos para aldeídos saturados determinados pelo Método “1”.	181
Figura 25. Variação do tempo de retenção com o número de carbonos para aldeídos saturados determinados pelo Método “2”.	181
Figura 26. Trabalhador enchendo um forno e se expondo à fumaça proveniente de um forno vizinho.	185
Figura 27. Cromatograma do cartucho A da AP C1, coletada na CARV C, em 25/03/2004.	187
Figura 28. Cromatograma do cartucho B da AE C5, coletada na CARV C, em 25/03/2004.	187
Figura 29. Abundância dos picos da 2,4-DNPH nas AP coletadas na CARV C e analisadas pelo Método “1”.	188
Figura 30. Perfil de distribuição dos picos dos CC nas AP coletadas na CARV C, sem a 2,4-DNPH (As %HT foram determinadas pelo Método “1”).	192
Figura 31. Compostos carbonílicos detectados nos cartuchos A e B da amostra C1.	193
Figura 32. Compostos carbonílicos detectados nos cartuchos A e B da amostra C2.	194
Figura 33. Compostos carbonílicos detectados nos cartuchos A e B da amostra C3.	194
Figura 34. Compostos carbonílicos detectados nos cartuchos A e B da amostra C4.	196
Figura 35. Compostos carbonílicos detectados nos cartuchos A e B da amostra C5.	196
Figura 36. Cromatograma de uma AP coletada na CARV C, em 23/05/2004, obtido com o Método “2”, demonstrando provável co-eluição com o pico do benzaldeído.	200
Figura 37. Cromatograma do cartucho A da AE C4, obtido pelo Método “1”.	206
Figura 38. Abundância da 2,4-DNPH nas AE, C4, C8 e C14, coletadas na CARV D e analisadas pelo Método “1”.	207

Figura 39. Perfil de distribuição dos picos dos CC nas AP e AE coletadas na CARV D (As %HT foram determinadas pelo Método “1”).	209
Figura 40. Cromatograma de um cartucho branco apresentando os picos da 2,4-DNPH (1), do formaldeído (2), do acetaldeído (3) e da propanona (4).	210
Figura 41. Cromatograma de um cartucho B de uma AP apresentando os picos da 2,4-DNPH (1), do formaldeído (2), do acetaldeído (3) e da propanona (4).	211
Figura 42. Gradiente das concentrações dos CC confirmados nas AP consecutivas coletadas na CARV D no dia 01/04/2004.	216
Figura 43. Gradiente das concentrações dos CC confirmados nas AP consecutivas coletadas na CARV D no dia 15/04/2004.	216
Figura 44. Gradiente das concentrações dos CC confirmados nas AE consecutivas coletadas na CARV D no dia 01/04/2004.	221
Figura 45. Gradiente das concentrações dos CC confirmados nas AE consecutivas coletadas na CARV D no dia 15/04/2004.	222

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produtos da Carbonização de Madeira Anidra.	34
Tabela 2. Constituintes Principais dos Gases não Condensáveis.	35
Tabela 3. Constituintes Principais do Ácido Pirolenhoso.	35
Tabela 4. Substâncias Identificadas nas Emissões Durante a Queima de Eucalipto na Produção de Carvão Vegetal.	41
Tabela 5. Aldeídos Presentes na Fumaça da Queima de Madeira em Residências	45
Tabela 6. Compostos Carbonílicos Presentes na Fumaça de Três Tipos de Madeira.	47
Tabela 7. Propriedades Físico-Químicas de Alguns CC.	53
Tabela 8. Resultados de Concentrações Atmosféricas (valores médios), em ppbv, de Formaldeído e Acetaldeído, em Alguns Sítios das Cidades do Rio de Janeiro e São Paulo.	55
Tabela 9. Resultados de Concentrações Atmosféricas (valores médios), em ppbv, de Alguns CC, no Brasil.	55
Tabela 10. Resultados de Concentrações Atmosféricas (valores médios), em ppbv, de Alguns CC, no Exterior.	56
Tabela 11. Resultados de Concentrações Atmosféricas de Formaldeído e Acetaldeído, em ppbv, na Cidade de Salvador, Bahia.	57
Tabela 12. Resultados de Concentrações Atmosféricas, em ppbv, de Alguns CC em Ambientes Fechados na Cidade de Salvador, Bahia.	58
Tabela 13. Resultados de Concentrações Atmosféricas, em ppbv, de Alguns CC em Ambientes Abertos na Cidade de Salvador, Bahia.	59
Tabela 14. Denominações dos Limites de Concentrações para Ambientes de Trabalho Adotados por Várias Agências/Instituições.	73

Tabela 15. Denominações dos Limites de Concentração para o Ambiente Geral, por Várias Agências/Instituições.	74
Tabela 16. VRQA-AT, em mg m^{-3} (exceto onde indicado), para Alguns CC.	77
Tabela 17. VRQA-AG, em $\mu\text{g m}^{-3}$, Sugeridos Internacionalmente para Alguns CC.	80
Tabela 18. Métodos de Determinação de CC no Ar.	84
Tabela 19. Concentrações Reais das Hidrazonas e dos Compostos Carbonílicos Presentes na Solução Padrão Estoque de $30 \mu\text{g mL}^{-1}$ (para um volume de 25mL).	111
Tabela 20. Carvoarias, Localização, Datas das Coletas e Tipo de Madeira Utilizada.	122
Tabela 21. Compostos Carbonílicos Determinados pelo Método “0”, Parâmetros de Eluição e das Curvas de Calibração.	132
Tabela 22. Resultados das Alturas dos Picos (em counts) dos CC Obtidos em Diferentes Comprimentos de Onda, pelo Método “0”.	135
Tabela 23. Limites de Detecção Estimados para os CC Determinados pelo Método “0”.	136
Tabela 24. Relação das AE Coletadas na CARV A, em 11/09/2003 e Parâmetros de Coleta.	138
Tabela 25. Parâmetros dos Tr e dos TRR Utilizados na Confirmação dos CC Determinados pelo Método “0”, para $10 < n < 13$ dados.	140
Tabela 26. TRR para os CC que Eluídos Após a Butanona (relativos à butanona) (n = 10).	141
Tabela 27. Avaliação Qualitativa da Ocorrência de 2,4-DNPH as Amostras Coletadas na CARV A em 11/09/2003 e Relação dos CC Confirmados (C), Suspeitos (S) e Ausentes (A).	143
Tabela 28. Relação de CC Desconhecidos Presentes nas Amostras C1 a C3	

Coletadas na CARV A em 11/09/2003.	145
Tabela 29. Relação de CC Desconhecidos Presentes nas Amostras C4 e C5	
Coletadas na CARV A em 11/09/2003.	146
Tabela 30. Valores Médios das Concentrações Mínimas Presentes no Ar, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para os CC Confirmados ou Suspeitos nas AE	
Coletadas na CARV A, em 11/09/2003.	153
Tabela 31. Relação das Amostras Pessoais Coletadas na CARV A, em 18/09/2003 e Parâmetros de Coleta.	155
Tabela 32. Avaliação Qualitativa da Presença de Excesso de 2,4-DNPH nas AP Coletadas na CARV A em 18/09/2003 e Relação dos CC Confirmados (C), Suspeitos (S) e Ausentes (A).	156
Tabela 33. Relação de CC Desconhecidos Presentes nas AP, C1, C2 e C6, Coletadas na CARV A em 18/09/2003.	157
Tabela 34. Concentrações dos CC no Ar, em $\mu\text{g m}^{-3}$, Médias Ponderadas nos Tempos, para as AP coletadas na CARV A, em 18/09/2003.	160
Tabela 35. Relação das AE Coletadas em 09/10/2003 na CARV B e Parâmetros de Coleta.	164
Tabela 36. Avaliação Qualitativa da Presença de Excesso de 2,4-DNPH nas AE Coletadas na CARV B, em 09/10/2003 e Relação dos CC Confirmados (C), Suspeitos (S) e Ausentes (A).	165
Tabela 37. Relação de CC Desconhecidos Presentes nas AE Coletadas na CARV B, em 09/10/2003.	166
Tabela 38. Concentrações no Ar, Médias Ponderadas nos Tempos, para os CC Confirmados ou Suspeitos nas AE Coletadas na CARV B, em 09/10/2003.	172
Tabela 39. Parâmetros de Eluição e da Curva de Calibração, Obtidos para os	

CC Determinados pelo Método “1” em Sensibilidade de 0,05 AUFS.	177
Tabela 40. Parâmetros de Eluição e da Curva de Calibração para os CC Determinados pelo Método “2” em Sensibilidade do Detector igual a 0,05 AUFS.	179
Tabela 41. Limites de Detecção (LD) e de Quantificação (LQ) dos CC Determinados pelos Métodos “1” e “2”, em Sensibilidade de 0,05 AUFS.	183
Tabela 42. Relação das Amostras Coletadas na CARV C em 25/03/2004 e Parâmetros de Coleta.	185
Tabela 43. Avaliação Qualitativa da Presença de Excesso de 2,4-DNPH nas AP Coletadas na CARV C em 25/03/2004 e Relação dos CC Confirmados (C) Suspeitos (S) e Ausentes (A).	189
Tabela 44. Relação de CC Desconhecidos Presentes nas AP Coletadas na CARV C em 25/03/2004.	191
Tabela 45. Concentrações no Ar, Médias Ponderadas nos Tempos, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para os CC Presentes nas AP Coletadas na CARV C, em 25/03/2004, Determinadas pelo Método “1”.	198
Tabela 46. Resultados das Concentrações Médias dos CC Obtidos pelos Métodos “1” e “2” nas AP Coletadas na CARV C e Teste de Significância das Médias.	201
Tabela 47. Amostras Coletadas na CARV D, em 01 e 15/04/2004 e Parâmetros de Coleta.	205
Tabela 48. Relação de CC Desconhecidos Presentes nas AE Coletadas na CARV D, em 01 e 15/04/2004 (Tempos de retenção obtidos pelo Método “1”).	208
Tabela 49. Concentrações de CC no Ar nas AP coletadas na CARV D, em 01/04/2004.	213
Tabela 50. Concentrações de CC no ar nas AP coletadas na CARV D,	

em 15/04/2004. 214

Tabela 51. Concentrações de CC no ar nas AE coletadas na CARV D,

em 01/04/2004. 219

Tabela 52. Concentrações de CC no Ar nas AE Coletadas na CARV D,

em 15/04/2004. 220

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	27
1.1. DESCRIÇÃO E FLUXOGRAMA DO PROCESSO	30
1.1.1. Os Fornos.	32
1.1.2. A Carbonização	34
1.1.3. O Carregamento do Carvão	37
1.2. EMISSÕES PARA A ATMOSFERA E CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE DE TRABALHO	38
1.3. COMPOSTOS CARBONÍLICOS	48
1.3.1. Origem/Formação/Usos	49
1.3.2. Ocorrência no Ar	51
1.3.3. Efeitos na Saúde	65
a) Acetaldeído	67
b) Acroleína	67
c) Butiraldeído	68
d) Crotonaldeído	68
e) Formaldeído	69
f) Furfural	70
g) Propionaldeído	71

1.3.4. Valores de Referência da Qualidade do Ar (VRQA): ambiente geral, ambiente interno e ambiente de trabalho	72
1.3.4.1. Sobre os VRQA-AT	74
1.3.4.2. Sobre os VRQA-AG	76
1.3.5. Métodos de Determinação no Ar	81
1.3.5.1. Reação com a 2,4-DNPH	91
1.3.5.2. A Solução da 2,4-DNPH	92
1.3.5.3. Impregnação dos Cartuchos	93
1.3.5.4. Interferência do Ozônio Atmosférico	94
1.3.5.5. Amostragem dos CC Utilizando Cartuchos Sep-Pak	96
1.3.5.6. Necessidade de Brancos	98
1.3.5.7. Análise das Hidrazonas Formadas	100
1.4. EXPOSIÇÃO DOS TRABALHADORES DAS CARVOARIAS	102
2 - MATERIAIS E MÉTODOS	104
2.1. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS DIVERSOS	104
2.2. REAGENTES	105
2.3. CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE 2,4-DNPH	107
2.4. PREPARO DA SOLUÇÃO DE 2,4-DNPH	107

2.5. SÍNTESE DAS HIDRAZONAS DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS	107
2.6. PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÕES DAS HIDRAZONAS	109
2.7. PREPARAÇÃO E IMPREGNAÇÃO DOS CARTUCHOS SEP-PAK[®] C18 PARA AS COLETAS	112
2.8. PREPARAÇÃO DAS ARMADILHAS DE OZÔNIO	113
2.9. AMOSTRAGEM DO AR	114
2.9.1. Amostras Pessoais	116
2.9.2. Amostras Estacionárias	117
2.9.3. Vazão das Bombas de Amostragem	118
2.9.4. Tempo de Amostragem	119
2.9.5. Locais e Períodos das Amostragens	121
2.10. PROCEDIMENTO DE ANÁLISE DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS	123
2.10.1 Eluição dos Cartuchos	123
2.10.2. Métodos Cromatográficos	124
a) Método “0”	124
b) Método “1”	124
c) Método “2”	125
2.10.3. Eficiência de Recuperação dos Compostos Carbonílicos	127
2.10.4. Limites de Detecção e de Quantificação	127
2.10.5. Confirmação dos Compostos Carbonílicos Presentes nas Amostras	128

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	130
3.1. DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA ANALITICA PARA A ANÁLISE DOS COMPOSTOS CARBONILICOS	130
3.1.1.- Método Cromatográfico Inicial - MÉTODO “0”	130
3.1.2. Mudança da Resposta do Método “0” em Relação à Mudança do Comprimento de Onda	134
3.1.3. Limites de Detecção do Método “0”	135
3.2. AVALIAÇÃO INICIAL DA METODOLOGIA DE COLETA E ANÁLISE EM CAMPO - MÉTODO “0”.	137
3.2.1. Avaliação do Método de Coleta de Amostras Estacionárias	
- CARV A, 11/09/2003	137
3.2.1.1. Confirmação dos CC Presentes nas Amostras Coletadas	138
3.2.1.2. Perfil dos CC Presentes nas Amostras Coletadas	147
3.2.1.3. Estimativa dos Níveis das Concentrações dos CC no ar nas Amostras Estacionárias Coletadas	152
3.2.2. Avaliação do Método para Coletas de Amostras Pessoais - CARV "A", 18/09/2003	154
3.2.2.1. Confirmação dos CC Presentes nas Amostras Coletadas	155
3.2.2.2. Perfil dos Picos dos CC Presentes nas Amostras Coletadas	159
3.2.2.3. Estimativa dos Níveis de Concentrações dos CC no Ar nas Amostras Pessoais	160
3.2.3. Segunda Avaliação do Método de Coleta de Amostras Estacionárias, Realizada em 09/10/2003, na CARV “B”	163
3.2.3.1. Confirmação dos CC Presentes nas Amostras	163
3.2.3.2. Perfil dos CC Presentes nas Amostras	165

3.2.3.3. Eficiência das Coletas	170
3.2.3.4. Estimativa das Concentrações dos CC no ar para as Amostras Estacionárias	171
3.3. MODIFICAÇÕES NA METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO APÓS OS TESTES INICIAIS DE CAMPO	174
3.3.1. Otimização do Método Cromatográfico para a Separação do Furfural, Propanona e Propanal	174
3.3.2. Desenvolvimento de um Segundo Método Cromatográfico para Auxiliar na Confirmação dos Picos	177
3.3.3. Tempo de Retenção Versus Número de Carbonos dos CC	180
3.3.4. Limites de Detecção (LD) e de Quantificação (LQ) dos Métodos “1” e “2”	182
3.4. AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES ATMOSFÉRICAS DOS CC EM CARVOARIAS UTILIZANDO AS NOVAS METODOLOGIAS DE COLETA E ANÁLISE	184
3.4.1. Avaliação das Concentrações Atmosféricas de CC em Amostras Estacionárias e Pessoais na CARV “C”	184
3.4.1.1. Confirmação e Perfil dos CC Presentes nas Amostras	186
3.4.1.2. Eficiência das Coletas	192
3.4.1.3. Níveis de CC nos Brancos dos Cartuchos Impregnados com Solução 0,2% de 2,4-DNPH	197
3.4.1.4. Concentrações Atmosféricas dos CC no ar nas Amostras Pessoais	197

3.4.2. Avaliação das Concentrações Atmosféricas de CC em Amostras	
Estacionárias e Pessoais na CARV “D”	204
3.4.2.1. Confirmação e Perfil dos CC Presentes nas Amostras	204
3.4.2.2. Eficiência das Coletas	210
3.4.2.3. Níveis de CC Presentes nos Brancos dos Cartuchos	211
3.4.2.4. Concentrações Atmosféricas dos CC nas AP Coletadas na CARV “D”, nos Dias 01 e 15/04/2004	213
3.4.2.5. Concentrações Atmosféricas dos CC nas AE Coletadas na CARV "D", nos Dias 01 e 15/04/2004	218
4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	223
SUGESTÕES PARA FUTUROS ESTUDOS	228
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	229
APÊNDICES	240

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a FAO - Food and Agriculture Organization, cerca de 43 milhões de toneladas métricas de carvão foram produzidas em 2003 no mundo. Os principais produtores estão em países em desenvolvimento, principalmente na África, América Latina e Caribe. O Brasil, com seus 12,7 milhões de toneladas métricas no ano de 2003, é o maior produtor mundial de carvão vegetal, sendo responsável por 82% da produção da América do Sul e cerca de 30% da produção mundial (FAO, 2005).

O carvão produzido destina-se, principalmente, às indústrias siderúrgicas de ferro-gusa, de ferro-ligas e de aço, que o utiliza como combustível redutor. Estas indústrias, juntas, respondem por 88,2% do consumo do carvão vegetal do país. O maior consumidor do Brasil é o Estado de Minas Gerais, responsável por 62,5% do consumo, enquanto que o Estado da Bahia é responsável por cerca de 2,6% do consumo (ABRACAVE, 2002; ZUCHI, 2002). Outros centros de produção de carvão vegetal são encontrados nos estados do Mato Grosso do Sul, de Minas Gerais e na região de Carajás (MEDEIROS, 1999).

A madeira utilizada para a produção de carvão pode ser proveniente de áreas de reflorestamento (Eucalipto e Pinho) ou de florestas nativas. Neste último caso, contribuindo para o aumento no desequilíbrio ecológico. O eucalipto tem sido preferido, principalmente, devido ao seu rápido crescimento e sua ampla utilização na indústria de celulose. Dados da Associação Brasileira de Florestas Renováveis (Abracave) mostram que em 2000, 28,3% do carvão produzido ainda eram originários de madeira de florestas nativas (ABRACAVE, 2002). No Nordeste do Estado da Bahia, há uma extensa área plantada, predominantemente com eucalipto, que abrange desde a Linha Verde até o recôncavo baiano e

cuja produção de madeira é dirigida para as carvoarias de duas grandes indústrias siderúrgicas, que produzem ferro-ligas e aço, localizadas nos Municípios de Pojuca e de Simões Filho. As poucas áreas ainda existentes plantadas com pinho estão sendo gradativamente substituídas por eucalipto.

Cerca de 12 empresas sub-contratadas são responsáveis pela atividade de produção de carvão e empregam cerca de 760 trabalhadores, divididos em pequenos grupos que cobrem todas as áreas. As condições de trabalho nas carvoarias, geralmente de propriedade das próprias siderúrgicas, são bastante precárias. Faltam energia, água potável, alojamento, instalações sanitárias e refeitórios. Em boa parte delas os trabalhadores dormem no próprio local de trabalho, em alojamentos, alguns improvisados com madeiras e cobertos com lonas plásticas e só vão para as suas casas nos finais de semana, de 15 em 15 dias, ou até mesmo mensalmente. A maioria das empresas não fornece os equipamentos de proteção individual básicos, como luvas, botas, capacetes, máscaras contra pó, filtros contra gases, ou o fazem de forma inadequada, sem o treinamento dos trabalhadores e, muitas vezes, fornecendo equipamentos errados ou incompletos. Além disso, não realiza os exames periódicos nos trabalhadores, conforme previsto em lei (MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO, 2000).

O processo de produção do carvão é baseado na combustão da madeira em ausência de ar. Nesta etapa, é gerada muita fumaça e várias substâncias químicas são emitidas para a atmosfera, na fase gasosa e no material particulado, provocando a contaminação do ar e a conseqüente exposição dos trabalhadores. A movimentação do carvão produzido gera, ainda, partículas de poeira de carvão, que também são inaladas em grandes quantidades pelos trabalhadores. Estas partículas podem carregar, adsorvidas em sua superfície e em seus poros, substâncias orgânicas voláteis e semi-voláteis, tóxicas para os seres humanos, tornando ainda

mais complexa a caracterização da verdadeira exposição dos trabalhadores (FERREIRA, 2000; SMITH *et alii*, 1999).

A composição química da fumaça proveniente da queima da madeira já tem sido alvo de alguns estudos e publicações, a maioria deles realizado em escala piloto, em laboratório e relacionado com o uso da madeira em lareiras e fogões residenciais (LARSON & KOENIG, 1994; LEMIEUX, *et al.*, 1999; REZENDE & CARAZZA, 1994; SCHAUER *et al.*, 2001). Foram encontradas apenas três publicações relacionadas com a composição química da fumaça da queima de madeira (eucalipto) em fornos de carvoarias, todas originadas no Brasil. Os estudos a que se referem essas publicações também foram realizados em escala piloto, em um único forno construído no próprio campus da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul e enfocaram: a) a identificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e fenóis metoxilados na fumaça de madeira emitida durante a produção de carvão (RÉ-POPPI & SANTIAGO, 2002); b) a emissão de HPAs na combustão da madeira durante a produção de carvão (BARBOSA, 2002); e c) a estimativa da dose de HPAs inalada por carvoeiros (RÉ-POPPI & SANTIAGO, 2001). Todavia, todos os estudos aqui referidos revelaram que a fumaça é constituída por uma mistura bastante complexa de centenas de substâncias químicas, incluindo muitos hidrocarbonetos oxigenados, entre os quais encontram-se os compostos carbonílicos.

O conhecimento da composição química do ar inalado pelos trabalhadores, dos níveis de concentração dos poluentes emitidos para a atmosfera e dos níveis de exposição ocupacional é de importância para as empresas, para os órgãos públicos de vigilância da saúde e dos ambientes de trabalho e para os próprios trabalhadores, pois a partir de tais informações é possível estabelecer mecanismos de prevenção da exposição e de monitoramento dos ambientes de trabalho e da saúde dos trabalhadores. Neste sentido, se faz necessário o desenvolvimento de metodologias analíticas adequadas às reais condições atmosféricas e de

trabalho das carvoarias, de modo a possibilitar a realização de estudos que contribuam para a obtenção dessas informações e para a minimização ou eliminação da exposição dos trabalhadores desse setor produtivo às substâncias químicas emitidas na fumaça da queima da madeira. Dentro desta perspectiva,

Este trabalho foi realizado com os seguintes objetivos: apresentar uma metodologia analítica aplicável à determinação de compostos carbonílicos (CC) em fase vapor, em amostras estacionárias e pessoais coletadas em ambientes de trabalho de carvoarias; determinar o perfil dos CC presentes no ar inalado pelos trabalhadores e; quantificar os CC no ar, na fase vapor, em locais de trabalho e na zona respiratória de trabalhadores carvoeiros.

1.1. DESCRIÇÃO E FLUXOGRAMA DO PROCESSO

Para um melhor entendimento da realidade dos carvoeiros e das carvoarias, no que diz respeito à exposição dos trabalhadores e à contaminação atmosférica dos ambientes de trabalho, será feita a seguir uma abordagem sobre o processo de produção do carvão vegetal e as emissões atmosféricas provenientes do mesmo.

As árvores, geralmente eucalipto ou pinho, de três a cinco anos de idade são cortadas, desganhadas (retirada dos galhos) e os troncos cortados em tamanhos apropriados, são cuidadosamente arrumados dentro dos fornos (Detalhes sobre os fornos serão apresentados a seguir). As portas dos fornos são fechadas com tijolos e com barro (argila) e o fogo é colocado numa abertura localizada no topo ou na lateral dos mesmos. A combustão incompleta da madeira é a condição básica para a produção do carvão e é chamada de carbonização (SMITH, *et al.*, 1999; DIAS, *et al.*, 2002; KATO, 2003; KATO, *et al.*, 2004; KATO *et al.*, 2005).

O fluxograma simplificado do processo de produção de carvão vegetal está representado na Figura 1.

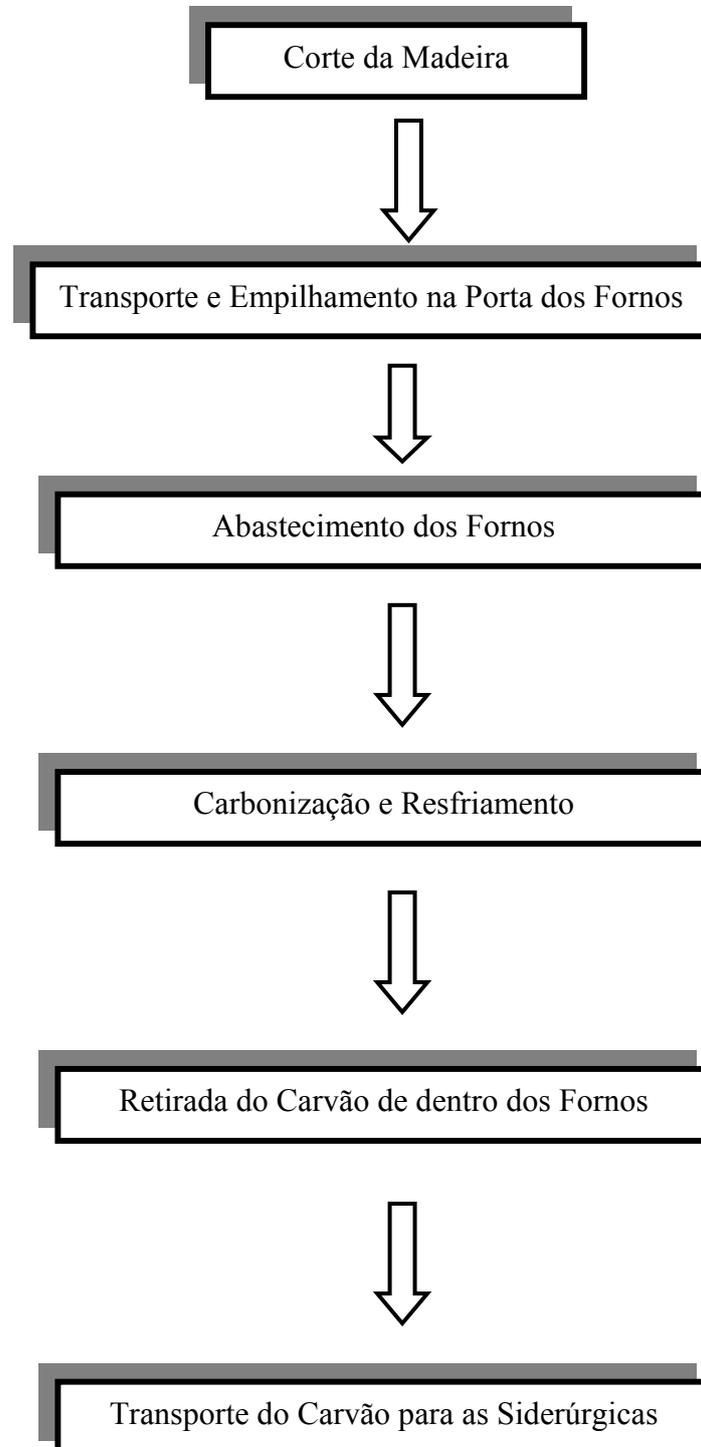


Figura 1. Fluxograma simplificado do processo de produção do carvão vegetal

1.1.1. Os Fornos

No passado, os fornos eram predominantemente construídos no solo, em covas retangulares, próximas à área que estava sendo explorada. Estes processos ainda podem ser encontrados em algumas regiões carentes do Brasil, África e Ásia. Têm baixo rendimento e agredem severamente as raízes das árvores, matando-as por aquecimento do solo. Atualmente, os fornos são estruturas de alvenaria, construídos com tijolos e com barro (argila do próprio local) e podem ter formato cilíndrico ou semicircular (Figuras 2 e 3). O diâmetro interno varia de 3 a 8 metros, sendo os de 5 metros os mais comuns. A altura no centro do forno é variável, dependendo da capacidade de produção e da tecnologia adotada, sendo os de 2,15 metros os mais comuns. No Estado de Minas Gerais existem carvoarias onde os fornos comportam a entrada de guas ou caminhões, para a descarga da madeira. Todos os fornos de alvenaria são dotados de orifícios, chamados de tatus e baianas, distribuídos ao longo das paredes e no topo dos fornos, por onde sai a fumaça oriunda da queima da madeira. Alguns fornos também possuem chaminés localizadas nas laterais e esta é uma opção que garante a produção de um carvão de melhor qualidade. Dependendo da empresa, além do tamanho e forma, os fornos podem contar com câmara de combustão externa e/ou sistemas recuperadores de alcatrão (ZUCHI, 2002; FERREIRA, 2000; SMITH *et al.*, 1999). Esta condição, no entanto, ainda não foi encontrada nas carvoarias do Estado da Bahia.

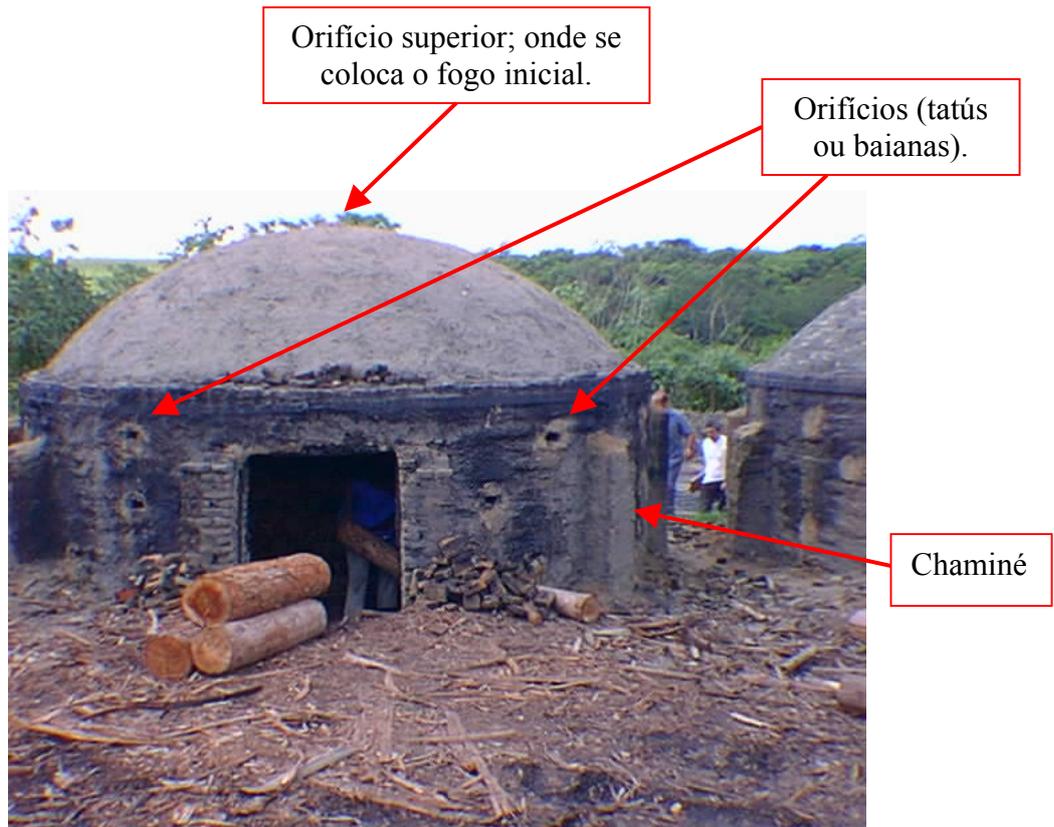


Figura 2. Forno de alvenaria, cilíndrico, apresentando os orifícios e chaminés por onde sai a fumaça.



Figura 3. Forno de alvenaria, semi-circular, sem chaminé, apresentando os orifícios por onde sai a fumaça.

1.1.2. A Carbonização

A carbonização é a pirólise da madeira em ausência de oxigênio, cujo produto final é o carvão. Na Tabela 1 encontram-se os produtos de carbonização, obtidos em laboratório, do *Eucalyptus Grandis*, uma das espécies mais utilizadas na produção de carvão vegetal.

Tabela 1. Produtos da Carbonização de Madeira Anidra.

Produto	(% massa)
Carvão com 86% de carbono fixo	33,0 - 35,0
Líquido Pirolenhoso (ou Ácido Pirolenhoso)	33 - 35,5
Alcatrão Insolúvel	6,5 - 7
Gases Não Condensáveis	25,0

Fonte: (FERREIRA, 2000; REZENDE *et al.*, 1994).

O processo de carbonização pode ser dividido em quatro fases (FERREIRA, 2000):

- a) secagem da madeira, com vaporização da água;
- b) pré-carbonização, fase ainda endotérmica em que se obtém uma fração do líquido pirolenhoso e pequena quantidade de gases não condensáveis, cujas composições encontram-se nas Tabelas 2 e 3;
- c) carbonização, reação rápida e exotérmica, na qual parte da madeira é carbonizada e a maioria do alcatrão solúvel e do ácido pirolenhoso são liberados;
- d) carbonização final, com a formação da maior parte do carvão.

Tabela 2. Constituintes Principais dos Gases Não Condensáveis.

Produto	(% massa)
Hidrogênio	0,63
Monóxido de Carbono (CO)	34
Dióxido de Carbono (CO ₂)	62
Metano	2,43
Etano	0,13

Fonte: (FERREIRA, 2000)

Tabela 3. Constituintes Principais do Ácido Pirolenhoso.

Produto	(% massa)
Água	80
Ácido Acético	9,3
Ácido Fórmico	0,3
Ácidos Superiores	0,4
Metanol	3,3
Acetona	0,8
Acetato de Metila	0,5
Alcatrão Dissolvido	5,0
Outros	0,5

Fonte: (MEDEIROS, 1999)

O controle do processo de carbonização é feito visualmente por um trabalhador (conhecido como carbonizador) que vai fechando gradativamente os orifícios, com barro (processo denominado de barrelamento), à medida que a fumaça, que inicialmente era esbranquiçada, se torna azulada (Figuras 4 e 5). Todo o processo da queima até o resfriamento e descarga dura de cinco a nove dias, a depender se a madeira está seca ou úmida e do tamanho do forno. Os fornos de 5 m de diâmetro produzem até 25 m³ de carvão por fornada, dependendo da eficiência da carbonização. A eficiência real é bastante inferior à teórica,

principalmente por não haver recuperação do alcatrão e não serem usados os gases não condensáveis na maioria das instalações (REZENDE, 1994; FERREIRA, 2000; DIAS *et al.*, 2002; KATO *et al.*, 2004; KATO *et al.*, 2005;).

Finda a combustão, após o resfriamento do forno, o carvão é removido manualmente e empilhado na parte externa, onde ficará aguardando ser carregado para os caminhões.

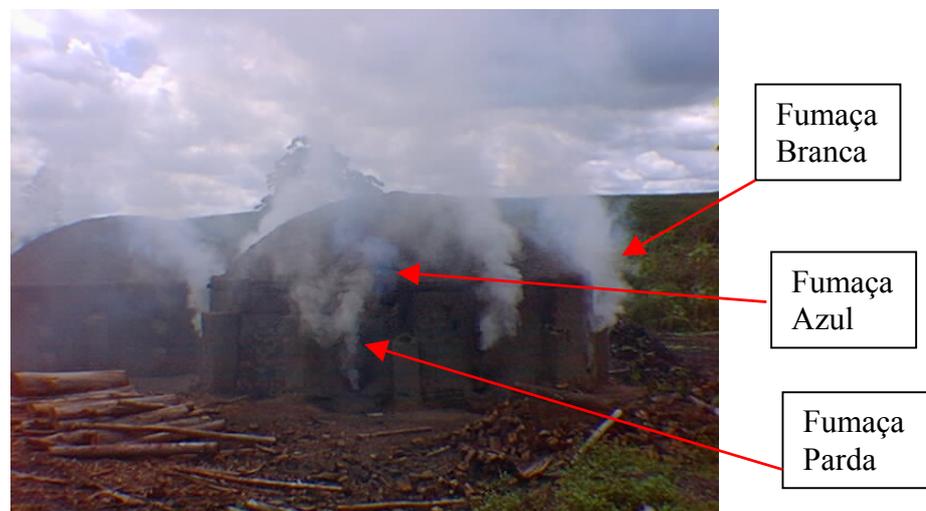


Figura 4. Forno emitindo fumaça nas tonalidades branca, parda e azul, após estar carbonizando por um ou dois dias.



Figura 5. Forno carbonizando há mais de dois dias, emitindo quantidade menor de fumaça.

1.1.3. O Carregamento do Carvão

O processo de carregamento do carvão para os caminhões geralmente é feito manualmente. Os caminhões são do tipo gaiola e o trabalhador deve subir uma escada de cerca de 5 metros de altura com cestos ou bombonas plásticas, cheios de carvão apoiados na cabeça, conforme mostrado na Figura 6. O número de vezes que o trabalhador sobe a escada, por cada caminhão, é em torno de 180, dependendo da capacidade do caminhão e do número de trabalhadores transportando cestos. O tempo gasto nesse processo é de várias horas e na maioria das vezes o trabalhador, além da poeira proveniente da movimentação do carvão, se expõe a grandes quantidades de fumaça provenientes de fornos vizinhos em diferentes fases de carbonização. Vale ressaltar que o esforço físico aumenta em várias vezes a frequência respiratória, contribuindo para a inalação de uma quantidade muito maior dos contaminantes atmosféricos, fato este que não é revelado nos resultados de concentrações atmosféricas obtidos na zona respiratória dos trabalhadores e nem é levado em conta na definição dos limites permissíveis de exposição. Em raros casos a empresa dispõe de silos de carvão, como os da Figura 7, sob os quais o caminhão estaciona e é rapidamente carregado, gastando, em média, 5 minutos.



Figura 6. Carregamento manual de carvão para caminhão-gaiola.



Figura 7. Silo de carvão. Os caminhões chegam pela parte de baixo do silo. As comportas são abertas manualmente por um trabalhador para que o caminhão receba a carga de carvão.

1.2. EMISSÕES PARA A ATMOSFERA E CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE DE TRABALHO

A importância dos combustíveis de biomassa para o abatimento do carbono lançado na atmosfera como CO_2 , CO e CH_4 , é reconhecida pelas nações que participam das reuniões internacionais relativas ao clima. Além de reduzirem as emissões dos gases associados ao efeito estufa, a biomassa garante também a não emissão de SO_x , causador de chuva ácida. A produção de carvão vegetal tem sido utilizada como uma via alternativa de substituição de combustíveis fósseis, mas isto tem estado mais diretamente vinculado a fatores econômicos ou a crises energéticas, como ocorreu na década de 70, durante a crise de petróleo (REZENDE *et al.*, 1994; FERREIRA, 2000).

Na produção de carvão vegetal, a emissão de CO₂ para a atmosfera durante a carbonização seria, em tese, anulada pela fixação do carbono através de uso de florestas plantadas. A liberação de monóxido de carbono e de compostos aromáticos seria, portanto, o principal problema. Mas, é claro que isto não está levando em consideração alguns fatores tais como: a) o uso de florestas plantadas só é possível em locais desmatados; b) o desmatamento de florestas nativas agrava a crise ambiental; c) a maioria das carvoarias, principalmente as das regiões norte e nordeste do país, não dispõe de sistemas de controle e abatimento dos poluentes gerados e emitidos; d) o controle do processo de carbonização ainda é totalmente artesanal e é realizado por pessoas de baixo nível de escolaridade e que aprenderam a profissão através da simples aprendizagem com colegas mais experientes ou com os próprios familiares (LARSON & KOENIG, 1994; REZENDE *et al.*, 1994; SMITH *et al.*, 1999; FERREIRA, 2000; MCCRILLIS, 2000; RÉ-POPPI & SILVA, 2002; DIAS *et al.*, 2002).

A composição da matéria volátil gerada nos fornos depende fortemente da temperatura de carbonização, da espécie da madeira e da idade da árvore. As classes de compostos químicos presentes no alcatrão vegetal são típicas de estruturas moleculares dos vegetais. Apesar de possuírem alguns constituintes em comum, como os fenóis e cresóis, o alcatrão vegetal apresenta composição e características totalmente diversas do alcatrão mineral, gerado no processo de produção de coque. Como exemplo, a presença de estruturas de HPAs no alcatrão vegetal é menor do que no alcatrão mineral, predominando no primeiro as estruturas do guaiacol e siringol, interligadas por estruturas alifáticas (REZENDE *et al.*, 1994; FERREIRA, 2000). Vários HPAs já foram identificados diretamente no alcatrão gerado na combustão de eucalipto em estudos laboratoriais (PIMENTA *et al.*, 2000).

Um estudo piloto, utilizando um forno de alvenaria construído no próprio campus da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, identificou mais de 130 substâncias químicas na fumaça produzida na carbonização de eucalipto, conforme mostrado na Tabela 4.

Os autores destacam a presença de altas concentrações de HPAs além da presença de alquil-HPA, oxi-HPA e fenóis, alertando para o risco à saúde dos trabalhadores e para a necessidade de se estender os estudos para outros tipos de madeira, para a avaliação do risco de câncer e para determinar as concentrações de HPAs e de outras substância às quais os trabalhadores estejam expostos (RÉ-POPPI & SILVA, 2002).

Emissões com altas concentrações de benzeno, metanol e particulados totais foram encontradas durante a queima de uma variedade de carvalho em um forno experimental. As emissões de benzeno estavam na ordem de 2 g/kg de madeira inicial. Tolueno e estireno estavam presentes no fumo na ordem de décimos de g/kg. Entre as substâncias orgânicas semi-voláteis o fenol e o naftaleno, estavam entre os componentes mais abundantes, seguidos do acenaftileno, do 2-metil naftaleno e do fenantreno. A quantidade de particulados total emitida foi da ordem de 10g/Kg de madeira convertida a carvão e 60 a 75% das partículas tinham um diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 μm . O autor conclui que, na prática, é possível que a quantidade de material particulado emitida seja bem maior, devido ao fato de que as temperaturas atingidas nos testes foram mais elevadas do que as condições típicas de um ambiente real (LEMIEUX *et al.*, 1999).

Outros compostos presentes na fumaça da madeira, além dos mostrados nas Tabelas 2, 3 e 4 incluem os óxidos de enxofre e de nitrogênio, aldeídos e também elementos traço (LARSON & KOENIG, 1994).

A presença de cetonas é pouco discutida, mas Rezende, Lessa e Carazza (REZENDE *et al.*, 1994) relataram a presença de cerca de 0,8 % (m/m) de acetona na composição do ácido pirolenhoso, gerado na queima de eucalipto, conforme mostrado na TABELA 3.

Tabela 4. Substâncias Identificadas nas Emissões Durante a Queima de Eucalipto na Produção de Carvão Vegetal.

Pico N°	Substância Provável	M	Pico N°	Substância Provável	M
1	o-cresol	108	78	4-etilfenantreno	206
2	m,p-cresol	108	79	3-etilfenantreno ou isômero	206
3	2-metoxifenol (o-guaiacol)	124	80	9-etilfenantreno ou 3,6-dimetilfenantreno, ou isômero	206
4	3- ou 2-etilfenol ou dimetilfenol	122	81	não identificado	204
5	dimetilfenol (2,5-,ou 2,6-, ou 2,4-xilenol)	122	82	1-etilfenantreno ou isômero	206
6	dimetilfenol (?)	122	83	3,5-dimetilfenatreno ou isômero	206
7	dimetilfenol (?)	122	84	não identificado	204
8	dimetilfenol (?)	122	85	dihidropireno ou isômero	204
9	4-metilguaiacol	138	86	fluoranteno	202
10	1,2-benzenodiol (o-catecol) ou isômero	110	87	4,9-/4,10-/1,9-dimetilfenantreno	206
11	naftaleno	128	88	não identificado	202
12	2,4,6-trimetilfenol ou isômero	136	89	acefenantrileno	202
13	2-ethyl-5-methylphenol or isômero	136	90	pireno	202
14	trimetilfenol ou metil-etil-fenol	136	91	benzonaftofurano (?)	218
15	-metil-1,2-benzenodiol	124	92	benzonaftofurano (?)	218
16	3-metoxipirocatecol	140	93	metilpireno ou isômero	216
17	trimetilfenol ou isômero	136	94	metilfluoranteno ou metilacefenantrileno	216
18	2,3,5-trimetilfenol ou isômero	136	95	não identificado	228
19	p-etilguaiacol	152	96	metilfluoranteno ou metilpireno	216
20	1-indanona	132	97	benzo[a]fluoreno	216
21	4-metilcatecol	124	98	não identificado	228

Tabela 4. Substâncias Identificadas nas Emissões Durante a Queima de Eucalipto na Produção de Carvão Vegetal (Continuação).

Pico N°	Substância Provável	M	Pico N°	Substância Provável	M
22	-metil-1,2-bezenodiol	124	99	benzo[b]fluoreno	216
23	2-metilnaftaleno	142	100	2-metilpireno ou isômero	216
24	2,6-dimetoxifenol (siringol)	154	101	não isômero	228
25	4-alilguaiacol (p-eugenol)	164	102	metilpireno ou isômero	216
26	2-metoxi-4-propilfenol (p-propilguaiacol)	166	103	1-metilpireno	216
27	-dimetil-1,2-benzenodiol (C2-catecol)	138	104	não identificado	228
28	1,1'bifenil ou isômero	154	105	dihidrocriseno ou isômero	230
29	4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído	152	106	dimetilpireno ou dimetilfluoranteno	230
30	cis-4-propenilguaiacol (isoeugenol)	164	107	2,7-dimetilpireno	230
31	1,2,3-trimetoxibenzeno (metilsiringol)	168	108	7H-benzo[c]fluoreno-7-one ou isômero	230
32	4-propenilguaiacol (trans- isoeugenol)	164	109	benzo[c]fenantreno	228
33	acenaftileno	152	110	benzo[g,h,i]fluoranteno	226
34	4-acetil-2-metoxifenol (acetovanilona)	166	111	11H-benzo[b]fluoreno-11- one	230
35	difenilmetano or metilbifenil	168	112	ciclopenta[cd]pireno	226
36	acenafteno	154	113	benzo[a]antraceno	228
37	naftalenocarboxaldeído	156	114	criseno + trifenileno	228
38	etilsiringol	182	115	7H-benzo[de]antraceno-7- one	230
39	acetnilguaiacol	180	116	metilbenzo[a]antraceno ou isômero	242
40	trimetilnaftaleno	170	117	metilcriseno ou isômero	242

Tabela 4. Substâncias Identificadas nas Emissões Durante a Queima de Eucalipto na Produção de Carvão Vegetal (Continuação).

Pico N°	Substância Provável	M	Pico N°	Substância Provável	M
41	fenaleno	166	118	11-metilbenzo[a]antraceno	242
42	dibenzofurano	168	119	2-metilbenz[a]antraceno	242
43	fluoreno	166	120	metilbenzo[a]antraceno ou isômero	242
44	4-allylsyringol	194	121	dimetilbenzo[a]antraceno ou isômero	256
45	metilfluoreno	180	122	4H-ciclopenta[def]criseno ou isômero	240
46	metilnaftol	158	123	binaftaleno ou isômero	254
47	metilacenaftileno	166	124	4H-ciclopenta[def]trifenileno ou isômero	240
48	metilnaftol	158	125	4-metilcriseno	242
49	dimetilbifenil	182	126	binaftaleno ou isômero	254
50	cis-propenilsiringol	194	127	1-metilcriseno	242
51	metildibenzofurano	182	128	2,2'-binaftaleno ou isômero	254
52	siringaldeído	182	129	benzo[b]fluoranteno	252
53	metildibenzofurano	182	130	benzo[k]fluoranteno	252
54	metildibenzofurano	182	131	benzo[a]fluoranteno	252
55	trans-propenilsiringol	194	132	dibenzonaftofurano ou isômero	268
56	m-,or p-hidroxibifenil	170	133	não identificado	302
57	metilfluoreno (?)	180	134	benzo[e]pireno	252
58	metilfluoreno (?)	180	135	dibenzonaftofurano ou isômero	268
59	metilfluoreno ou dihidroantraceno	180	136	benzo[a]pireno	252
60	4-acetilsiringol	196	137	dibenzonaftofurano	268
61	9,10-dihidrofenantreno	180	138	perileno	252

Tabela 4. Substâncias Identificadas nas Emissões Durante a Queima de Eucalipto na Produção de Carvão Vegetal (Continuação).

Pico Nº	Substância Provável	M	Pico Nº	Substância Provável	M
62	9-fluorenona	180	139	benzo[g]criseno ou isômero	278
63	2-hidroxidibenzofurano	184	140	dibenzo[a,j]antraceno	278
64	fenantreno	178	141	indenopireno ou isômero	276
65	antraceno	178	142	indeno[1,2,3-cd]pireno	276
66	1-fenilnaftaleno	204	143	dibenzo[a,h]antraceno	278
67	metilfenantreno ou metilantraceno (?)	192	144	benzo[b]criseno	278
68	metilfenantreno ou metilantraceno (?)	192	145	Benzo[g,h,i]perileno	276
69	1H-fenaleno-1-ona	180	146	Dibenzo[def,mno]criseno	276
70	3-metilfenantreno ou isômero	192			
71	4H-ciclopenta[def]fenantreno	190			
72	2-metilfenantreno ou isômero	192			
73	2-metilantraceno ou isômero	192			
74	ácido n-hexadecanóico	256			
75	metilfenantreno ou metilantraceno (?)	192			
76	2-fenilnaftaleno	204			
77	4,5,9,10-tetrahidropirene	206			

Fonte: (RÉ-POPPI & SILVA, 2002)

Existem poucas informações sobre a emissão de compostos carbonílicos no processo de produção do carvão vegetal, mas sabe-se que a queima da madeira é tida como uma das fontes antropogênicas de emissões desses compostos para a atmosfera. Larson e Koenig (LARSON & KOENIG, 1994), relataram a presença de aldeídos no fumo proveniente da queima de carvalho em residências em quantidades entre 0,6 e 5,4 g/kg de madeira, sendo o formaldeído, o propionaldeído e o furfural, os mais abundantes (Tabela 5). Schauer e colaboradores (SCHAUER *et al.*, 2001) mediram as emissões para a atmosfera, na fase gasosa e no material particulado, de compostos orgânicos C₁ a C₂₉, provenientes da combustão de três tipos de madeiras utilizadas em lareiras residenciais: carvalho, pinho e eucalipto. Conforme mostrado na Tabela 6, dentre as substâncias identificadas estão vários compostos carbonílicos. Dentre estes, os mais abundantemente emitidos na queima do pinho e do eucalipto foram o acetaldeído e o formaldeído, em ordem decrescente da quantidade emitida, seguidos pelo metil glioxal, pelo glioxal, pela propanona (apenas para o pinho), pelo heptanal e pelo hexanal.

Tabela 5. Aldeídos Presentes na Fumaça da Queima de Madeira em Residências.

Produto	(g/kg de madeira)
Formaldeído	0,1 - 0,7
Acroleína	0,02 - 0,1
Propionaldeído	0,1 - 0,3
Butiraldeído	0,01 - 1,7
Acetaldeído	0,03 - 0,6
Furfural	0,2 - 1,6

Fonte: LARSON & KOENIG, 1994

Os compostos carbonílicos também podem ser formados *in situ* a partir da fotólise e fotoxidação de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos atmosféricos (ANDRADE *et al.*, 2002).

Além de gases não-condensáveis e compostos orgânicos condensáveis, sólidos em suspensão podem ser encontrados no fumo proveniente da queima de eucalipto. Como a maior parte desse material particulado é gerada por condensação, seu tamanho é relativamente pequeno, geralmente menor do que 1 μ m (LARSON & KOENIG, 1994; REZENDE *et al.*, 1994). A proporção de partículas maiores e menores varia de acordo com a umidade contida na madeira, tipo do forno, além da altitude e temperatura da localidade (MCCRILLIS, 2000; NAEHER *et al.*, 2000).

Tabela 6. Compostos Carbonílicos Presentes na Fumaça de Três Tipos de Madeira.

Produto	(mg/kg de madeira)					
	Pinho		Eucalipto		Carvalho	
	FG*	MP**	FG	MP	FG	MP
Acetaldeído	1704	-	1021	-	823	-
Acetona	749	-	79	-	462	-
Acroleína	63	-	56	-	44	-
Benzaldeído	49	-	21	-	16	-
Biacetil	89	-	73	-	73	-
Butanal/Isobutanal	96	-	31	-	62	-
Butanona	215	-	77	-	115	-
Coniferil aldeído	-	230	-	19,3	-	15,1
Crotonaldeído	276	-	198	-	177	-
2,5-Dimetilbenzaldeído	12	-	50	-	20	-
Formaldeído	1165	-	599	-	759	-
Furfural	111	-	161	-	200	-
Glioxal	670	-	616	-	439	-
Guaiacil acetona	88,6	118	143	29,0	123	33,7
Heptanal	419	-	626	-	77	-
Hexanal	418	-	189	-	90	-
Hidroxibenzaldeídos	12,1	7,91	11,4	0,32	14,1	0,53
Metacroleína	23	-	44	-	9,1	-
2-Metilfurfural	10	-	1,9	-	5,3	-
Metilglioxal	943	-	520	-	321	-
2-Oxobutanal	241	-	337	-	194	-
Pentanal	32	-	28	-	88	-
Propanal	255	-	155	-	153	-
Siringaldeído	-	-	9,32	50,5	7,77	25,3
Siringil acetona	0,26	-	2,62	239	5,33	196
m- e p- Tolualdeído	12	-	27	-	-	-

* FG = Fase Gasosa ** MP = Material Particulado

Fonte: SCHAUER *et al.*, 2001

1.3. COMPOSTOS CARBONÍLICOS

Compostos carbonílicos (CC) são todas as substâncias orgânicas que possuem o grupamento C = O. Este grupamento é denominado de carbonila. A fórmula geral dos compostos carbonílicos encontra-se na Figura 8.

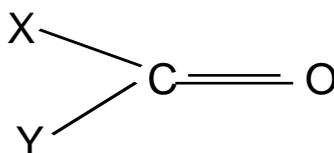


Figura 8. Fórmula geral dos compostos carbonílicos.

Em grande parte dos compostos carbonílicos, um dos grupos X ou Y tem átomos de carbono e, portanto a ligação entre o grupo carbonila e o grupo X ou Y é uma ligação carbono-carbono. Estes grupos X e Y também podem ser formados por átomos simples ou por grupamentos dos mais variados, como cloro, alquilas simples (CH₃, CH₃CH₂, etc.) e alquilas substituídas (C₆H₅CH₂, CH₂CHCH₂, Cl₃C, etc.) e radicais, como OH, NH₂, NR₂, HS, RS, etc. As combinações dos grupos ligados à função carbonila produzem as diversas variedades de compostos carbonílicos. Dentre estes estão os aldeídos, as cetonas, os ácidos carboxílicos, os ésteres, os anidridos, os halogenetos de acila e as amidas. O composto carbonílico mais simples é o formaldeído, H₂CO, um gás muito solúvel em água (ALLINGER *et al.*, 1978; GUTSCHE, 1969).

Os compostos carbonílicos têm despertado interesse nos estudos da poluição atmosférica devido a vários fatores: a) a ação irritante e carcinogênica de alguns deles; b) são produtos da oxidação fotoquímica dos hidrocarbonetos presentes na atmosfera; c) são precursores de radicais livres, de ozônio, de nitrato de peroxiacetila (PAN), de nitrato de

peroxibenzila (PBN) e dos ácidos orgânicos atmosféricos, que contribuem para a chuva ácida e a acidificação de lagos; d) têm sido os principais poluentes atmosféricos de ambientes internos, não industriais, juntamente com outros compostos voláteis, sendo co-responsabilizado pelo efeito danoso à saúde dos trabalhadores desses ambientes conhecido como Síndrome do Edifício Doente (SED) (GROSJEAN, *et al.*, 1996; BRICKUS & NETO, 1999; PIRES & CARVALHO, 1999; ANDRADE, 2001; ANDRADE *et al.*, 2002; CORRÊA, 2003; GIODA, 2003).

1.3.1. Origem/Formação

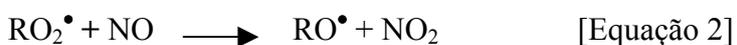
Os compostos carbonílicos são emitidos para atmosfera a partir de fontes naturais e antropogênicas. Estas últimas podem ser fontes primárias (compostos emitidos diretamente) e secundárias (produzidos na atmosfera). Como fontes naturais tem-se a queima espontânea de florestas, os excrementos dos animais, as glândulas de insetos como as formigas e os gases vulcânicos. Estas fontes não contribuem significativamente para a quantidade de CC para a atmosfera, sendo as fontes antropogênicas consideradas as mais importantes. Como principais fontes antropogênicas primárias para o ambiente externo e de trabalho têm-se as emissões veiculares, a queima ou incineração de lixo, as queimadas provocadas em pastos e florestas e as emissões industriais, incluindo-se nesta última a queima da madeira para a produção de carvão vegetal. Alguns autores têm realizado uma ampla revisão sobre a origem, formação e reações de carbonílicos na atmosfera (ANDERSON *et al.*, 1996; ANDRADE, 2001; ANDRADE *et al.*, 2002).

Estudos realizados em atmosferas de ambientes internos (indoor) demonstraram que a fumaça de cigarro, as tintas e os materiais de revestimento das paredes e pisos, são importantes fontes de emissão de aldeídos aromáticos e alifáticos, bem como de cetonas. Os

efeitos desses poluentes nesses ambientes originaram o termo “síndrome do edifício doente”, que tem despertado relativo interesse nos últimos anos. Neste aspecto, o formaldeído tem sido o mais amplamente estudado (ANDERSON *et al.*, 1996; SAKURAGAWA *et al.*, 1999; SANDNER *et al.*, 2001; ANDRADE *et al.*, 2002).

Tem sido demonstrado também que as emissões veiculares de formaldeído e de acetaldeído aumentam significativamente quando são utilizados combustíveis oxigenados, como metanol e etanol, ou que contenham aditivos, como o metil terc butil éter (MTBE). Os combustíveis de biomassa têm sido sugeridos como alternativa para a redução das emissões de CO para a atmosfera. No entanto, as emissões de compostos carbonílicos provenientes desses combustíveis (metanol e etanol) ainda não são levadas em consideração, pois não existem padrões de emissão estabelecidos (ANDERSON *et al.*, 1996; ANDRADE *et al.*, 2002).

Já como fontes secundárias de CC podem-se citar os hidrocarbonetos de origem natural e antropogênica, os álcoois, os éteres, etc., que sofrem processos de fotooxidação na atmosfera gerando radicais livres. A produção dos CC depende da formação desses radicais livres, R^\bullet , que, por sua vez, são formados pelo ataque de espécies reativas, como HO^\bullet , HO_2^\bullet , O_3 e NO_x aos compostos orgânicos. O mecanismo básico de produção dos CC a partir dos radicais R^\bullet está representado genericamente pelas equações 1, 2 e 3, sendo este o mecanismo predominante durante o dia. Durante a noite a produção de NO é reduzida, pois não ocorre a fotooxidação do NO_2 , e dá-se lugar a rotas alternativas de reações do radical RO_2^\bullet . Dentre os compostos orgânicos presentes na atmosfera os principais precursores dos compostos carbonílicos são os alcanos e alcenos (ANDRADE, 2001; ANDRADE *et al.*, 2002).



1.3.2. Ocorrência no Ar

Os CC podem ser encontrados na atmosfera, distribuídos na fase gasosa e no aerossol. Neste último, podem estar no estado líquido ou associados ao material particulado.

O acetaldeído e o formaldeído são, de longe, os mais abundantes e também os mais estudados na atmosfera, tanto nos ambientes externos, como nos ambientes internos e de trabalho. Outros compostos como acetona, acroleína, benzaldeído, glioxal, e metil etil cetona têm despertado interesse mais recentemente (GROSJEAN *et al.*, 1996; ANDRADE, *et al.*, 2002). Isto porque alguns CC são irritantes, mutagênicos e potencialmente carcinogênicos, e, além disso, são precursores de radicais livres, ozônio, PANs e PBNs. Na Tabela 7 estão os nomes, sinônimos e algumas propriedades físico-químicas de vários CC que têm sido alvo de estudos, seja no ambiente geral, nos ambientes internos ou nos ambientes de trabalho.

Até o final dos anos 1980 eram poucos os dados sobre concentrações de CC na atmosfera, em virtude, principalmente, das limitações impostas pelas metodologias analíticas até então existentes. A maioria dos dados relativos aos níveis de CC na atmosfera ainda é proveniente de medidas realizadas apenas na fase gasosa. Os CC são polares e podem interagir facilmente com partículas resultantes de condensação, podem ser adsorvidos sobre a fuligem, ou serem dissolvidos na chuva e na neblina. Um estudo realizado visando à determinação dos níveis de formaldeído e acetaldeído no aerossol atmosférico encontrou que as concentrações máximas desses dois compostos na fase gasosa atingiram, respectivamente, $108 \mu\text{g m}^{-3}$ e $167 \mu\text{g m}^{-3}$, enquanto que na fase aerossol os níveis máximos atingidos foram, respectivamente, $0,028 \mu\text{g m}^{-3}$ e $0,055 \mu\text{g m}^{-3}$. As medidas foram realizadas em uma estação de ônibus e em um túnel. Os autores concluíram que os baixos valores de concentrações encontrados na fase aerossol ainda eram muito maiores do que aqueles estimados a partir de

cálculos baseados no simples equilíbrio entre as fases aquosa e gasosa (DE ANDRADE *et al.*, 1995).

No Brasil a frota veicular, além da gasolina e do óleo diesel, utiliza o etanol hidratado como combustível, fato que contribui para o aumento das concentrações de CC na atmosfera. No entanto, infelizmente não existem dados de concentração desses compostos na atmosfera referentes a períodos anteriores à introdução desse tipo de combustível, o que dificulta as iniciativas de estudos sobre o impacto ambiental (ANDRADE, *et al.*, 2002).

Estudos realizados em áreas urbanas das cidades do Rio de Janeiro e de São Paulo, nos anos 1980 e 1990, determinaram os níveis atmosféricos de alguns CC, como formaldeído, acetaldeído, acroleína, propanona, propanal, benzaldeído, glioxal e metil glioxal. As concentrações médias estão apresentadas nas Tabelas 8 e 9. Na Tabela 10 estão apresentados resultados de concentrações médias de alguns CC obtidos no exterior (TANNER *et al.*, 1988; GROSJEAN *et al.*, 1990; ANDRADE *et al.*, 2002).

No Estado da Bahia, os primeiros resultados de concentrações atmosféricas de CC que se tem notícia foram obtidos no final dos anos 1980, em um bairro da cidade de Salvador (Vitória), mas só acetaldeído e formaldeído foram determinados. Os resultados reportados estiveram na faixa de 15 a 21 ppbv (partes por bilhão, em volume) para acetaldeído e 6 a 13 ppbv, para formaldeído. Os valores médios foram, respectivamente, 19 ppbv e 8,9 ppbv (GROSJEAN *et al.*, 1990). Já no início dos anos de 1990, novos estudos foram realizados em diferentes localidades de Salvador. Os resultados estão apresentados na Tabela 11. É notório que os resultados obtidos para os ambientes fechados (estacionamentos fechados e túneis) foram bastante mais elevados do que os obtidos para os ambientes abertos (ruas, avenidas e parques). Estes dados estão em concordância com aqueles apresentados na Tabela 8.

Tabela 7. Propriedades Físico-Químicas de Alguns CC.

CC (Fórmula Molecular)	Sinônimos	CAS	Peso Molecular	Ponto de Ebulição (°C)
Acetaldeído [C ₂ H ₄ O]	Aldeído acético; Etanal; Etil aldeído; Acetaldeído	75-07-0	44,05	20,1
Acetona [C ₃ H ₆ O]	2-Propanona ; Propanona; Dimetil cetona; Metil cetona; Dimetil formaldeído	67-64-1	58,08	56,2
Acroleína [C ₃ H ₄ O]	Propenal; Propenaldeído; 2-Propenal ; Aldeído acrílico; Acrilaldeído; Biocida	107-02-8	56,06	52,7
Benzaldeído [C ₇ H ₆ O]	Aldeído benzóico ; Fenilmetanal; Benzenocarboxialdeído; Hidreto de benzoila; Essência artificial de óleo de amêndoa; Óleo de amêndoa artificial	100-52-7	106,12	179
Butiraldeído [C ₄ H ₈ O]	Butanal ; Butal; Butil aldeído; n- Butanal ; Butaldeído; Butalido; Aldeído butrico	123-72-8	72,11	76
Ciclopentanona [C ₅ H ₈ O]	Cetona adípica; Dumasina; Citociclopentano; Citopenta metileno	120-92-3	84,12	130,65
Cicloexanona [C ₆ H ₁₀ O]	Cicloexil cetona; Aniona; Oxocicloexano; Sextona; Hitrol	108-94-1	98,14	155,6
Crotonaldeído [C ₄ H ₆ O]	2-Butenal; Butenal ; Crotonal; Aldeído crotônico; Metil acroleína; But-2-enal	4170-30-3	70,1	102
2-Etilexanal [C ₈ H ₁₆ O]	2-Etil-1-exanona; 2-Etilexil aldeído; 2-Etilexaldeído; 2-Octilaldeído	123-05-7	128,21	163,4
Formaldeído [CH ₂ O]	Aldeído fórmico; Formol; Formalina; Metanal; Metil aldeído; Óxido de metileno; Metileno glicol; Lisoforme; Formalina; Fannoforme; Karsan	50-00-0	30,03	-19,5
Furfural [C ₅ H ₄ O ₂]	2-Formil furano; 2-Furaldeído; Fural; 2-Furanaldeído; 2-Furfural; Óleo artificial de formiga; 2-Furil metanal	98-01-1	96,08	167
Glioxal [C ₂ H ₂ O ₂]	1,2-Etanodiona; Biformal; Biformil; Etano-1,2-diona; Glioxaldeído; OXAL	107-22-2	58,04	51

Tabela 7. Propriedades Físico-Químicas de Alguns CC (continuação).

CC (Fórmula Molecular)	Sinônimos	CAS	Peso Molecular	Ponto de Ebulição (°C)
Heptanal [C7H14O]	n-Heptil aldeído; Enantal; Enantaldeído; Aldeído C-7	111-71-7	114,19	153
Hexanal [C6H12O]	Hexaldeído; n-Hexil aldeído; 1-Hexanal; Aldeído caprónico; Caproaldeído	66-25-1	100,16	131
2-Hexenal [C6H10O]	2-Hexeno-1-al; Aldeído hexilênico; Hex-2-enal	505-57-7	98,14	nd*
Isobutiraldeído [C4H8O]	Isobutanal ; Isobutil aldeído; 2-Metil propanal; Isopropil aldeído; 2-Metil-1- propanal; 2-Metilpropanal; Aldeído isobutírico; Isopropil formaldeído; Alfa- metilpropionaldeído; Isobutaldeído	78-84-2	72,11	64
Metil etil cetona [MEC] [C4H8O]	2-Butanona ; Butanona; Metil acetona; Butano-2-ona; Oxobutano;	78-93-3	72,11	79,6
Octanal [C8H16O]	n-Octil aldeído; 1-Octaldeído; Aldeído C8; 1-Caprialdeído; n-Octaldeído; Aldeído caprílico	124-13-0	128,21	171
2-Pentalenal [C5H8O]	3-Etil-2-propenal; 3-Etil acroleína; Trans-2-penten-1-al	764-39-6	84,12	80-81 a 160 mm
Propionaldeído [C3H6O]	Aldeído propiônico; Propanal ; Aldeído propílico; Propaldeído; Metil acetaldeído	123-38-6	58,08	49
n-Valeraldeído [C5H10O]	n-Pentanal ; Aldeído n-valérico; Valeral; Aldeído valeriano; Pentanal	110-62-3	86,13	103

Fonte: CHEMFINDER.COM, 2003.

*nd = não disponível no site ChemFinder.com.

Tabela 8. Resultados de Concentrações Atmosféricas (valores médios), em ppbv, de Formaldeído e Acetaldeído, em Alguns Sítios das Cidades do Rio de Janeiro e São Paulo.

Rio de Janeiro (04/1985 - 09/1987)			São Paulo (10/1986 - 08/1999)		
Local	Acetaldeído	Formaldeído	Local	Acetaldeído	Formaldeído
Vila Isabel	37,1	26,4	Praça do Correio	16,1	5,4
PUC, Gávea	1,9 - 5,4	4,5 - 8,8	USP	7,6 - 10,5	4,5 - 8,8
Túnel Santa. Bárbara	17,1 - 236	10,6 - 65	CETESB	8,0	13,5
Rua Cosme Velho	4,7	4,1	CETESB, Congonhas	30,6	16,3
Túnel Rebouças	307*	154*	Água Funda	1,4 - 50,9	1,0 - 46,7
			Cidade Universitária	1,2 - 56,6	2,6 - 45,6
			Inst.de Química -UNESP	-	23,0 - 91,8

* Valores referentes a uma única determinação.

Fonte: TANNER *et al.*, 1988; GROSJEAN *et al.*, 1990; ANDRADE, *et al.*, 2002.

Tabela 9. Resultados de Concentrações Atmosféricas (valores médios), em ppbv, de Alguns CC, no Brasil.

CC	Rio de Janeiro	São Paulo
	08 e 09/1987	10/1986-07/1988
Acroleína	-	0,1 - 1,1
Propanona	<0,5 - 3,8	0,2 - 3,1
Propionaldeído	<0,1 - 3,0	0,2 - 1,0
Benzaldeído	-	0,2 - 4,4
Glioxal	-	0,2 - 1,3
Metil glioxal	-	0,2 - 1,8

Fonte: TANNER, *et al.*, 1988; ANDRADE, *et al.*, 2002.

Tabela 10. Resultados de Concentrações Atmosféricas (valores médios), em ppbv, de Alguns CC, no Exterior.

CC	Albuquerque Novo México [Verão 1993]	Albuquerque Novo México [Inverno 1994']	Claremont Califórnia-EUA [09/1985]
Acetaldeído	6,6	7,3	4,1
Formaldeído	13,9	16,8	5,1
Propanona	4,3	0,3	-
Propionaldeído	0,7	<0,5	0,2 - 1,4
Meta acroleína	<0,7	<0,7	-
Metil etil cetona	<0,7	0,9	-
n-Butiraldeído	-	-	0,2 - 0,8
n-Pentanal	-	-	<0,1 - 0,6
Benzaldeído	-	-	<0,1 - 0,8

Fonte: ANDRADE, *et al.*, 2002.

Mais recentemente, no final dos anos 1990 e início dos anos 2000, um novo estudo foi realizado na cidade de Salvador, determinando as concentrações de vários CC nas atmosferas de ambientes fechados (no subsolo da estação da Lapa e em um escritório administrativo, no 1º andar da referida estação) e de ambientes abertos (2 avenidas e 2 andares do Instituto de Química, da UFBA). Os resultados estão apresentados nas Tabelas 12 e 13 e demonstram a predominância absoluta do formaldeído e do acetaldeído dentre os CC presentes na atmosfera em todos os locais avaliados e que os resultados obtidos nos ambientes fechados foram mais elevados (ANDRADE, 2001).

Tabela 11. Resultados de Concentrações Atmosféricas de Formaldeído e Acetaldeído, em ppbv, na Cidade de Salvador, Bahia.

Salvador - Bahia			
[valor médio, em ppbv]			
Local	Período	Acetaldeído	Formaldeído
Túnel Américo Simas	27 a 31/10/1991	0,64 - 6,86 [3,51]	76,61 - 88,37 [79,52]
Parque Cruz Aguiar - Rio Vermelho	20 a 24/12/1991	3,0 - 14,6 [6,3]	1,33 - 4,11 [2,92]
Baixa dos Sapateiros	20 a 24/12/1991	-	4,3 - 16,3 [10,5]
Estação da Lapa	29 e 30/01/1992	8,8 - 16,2 [11,9]	31,7 - 76,1 [52,1]
Estacionamento Fechado do Centro Empresarial Iguatemi	26/02/1992	54,61 - 93,32 [71,77]	-
Estacionamento Fechado de um Shopping	04/04/1992	10,87 - 14,34 [12,56]	7,35 - 10,02 [8,25]
Estacionamento Fechado do Centro Empresarial Iguatemi	11/11/1992	48,68 - 91,39 [68,66]	29,52 - 74,92 [44,29]

Fonte: ANDRADE, *et al.*, 2002.

Tabela 12. Resultados de Concentrações Atmosféricas, em ppbv, de Alguns CC em Ambientes Fechados na Cidade de Salvador, Bahia.

CC	Subsolo da Estação	Escritório Administrativo - 1º
	da Lapa	andar da Estação da Lapa
	[Março de 2001]	[Março de 2001]
Acetaldeído	10,81 - 32,4	3,0 - 15,1
Acetona	5,9 - 53,4	<LD - 19,9
Acroleína	1,3 - 8,8	<LD - 1,0
Formaldeído	64 - 1497	46 - 260
Propionaldeído	<LD - 6,6	<LD - 0,8
Metil acroleína +		
Butanal	<LD - 6,3	<LD - 1,6
Metil etil cetona	<LD - 4,4	<LD - 0,2
2 - Butenal	<LD - 2,5	<LD - 0,2 **
n-Pentanal	<LD - 2,8	<LD
Benzaldeído	<LD - 3,7	0,5 *
Hexanal	<LD - 1,7	<LD - 0,8 **

* Valor referente a uma única determinação. ** Valores referentes a duas determinações
 Fonte: ANDRADE, 2001.

Tabela 13. Resultados de Concentrações Atmosféricas, em ppbv, de Alguns CC em Ambientes Abertos na Cidade de Salvador, Bahia.

CC	Instituto de Química-UFBA [01/1994 a 11/1999]		Avenida Garibaldi [05/1997]	Av. Vale do Tororó [03/2001]
	2º Andar	3º Andar		
Acetaldeído	1,27 - 31,35	1,31 - 4,78	3,37 - 13,86	2,65 - 4,57
Acetona	5,42 - 45,37	1,37 - 4,34	<LD - 0,16	0,84 - 2,88
Acroleína	<LD - 2,84	-	1,90 - 8,90	0,06 - 0,23
Formaldeído	5,30 - 44,43	2,59 - 6,45	10,75 - 69,57	24,87 - 63,28
Propionaldeído	<LD - 1,60	-	<LD - 0,03	0,03 - 0,23
Metil acroleína + butanal	<LD - 2,22	-	<LD	0,39 - 1,45
Metil etil cetona	<LD - 0,58	-	<LD - 0,02 *	<LD
2 - Butenal	<LD - 4,61	-	<LD - 10,90 *	0,10 - 0,25
n-Pentanal	<LD - 0,80	-	<LD	0,06 - 0,69
Benzaldeído	<LD - 0,28	-	<LD - 0,04 **	0,43 - 1,82
Hexanal	<LD - 0,07	-	<LD	<LD - 0,26

* Valores referentes a uma única determinação. ** Valores referentes a duas determinações.
Fonte: ANDRADE, 2001.

Um extenso trabalho envolvendo a determinação de CC em atmosferas urbanas foi realizado em cinco localidades do sul da Califórnia, EUA, em 1993. Das cinco localidades, uma foi considerada como medida de background. Vinte e três CC foram identificados e quantificados, sendo 14 aldeídos alifáticos (de formaldeído a tetradecanol), dois aromáticos (benzaldeído e m-tolualdeído), três cetonas (acetona, 2-butanona e ciclohexanona), um carbonílico insaturado (crotonaldeído) e três dicarbonilas (glioal, metil glioal e biacetil). Os autores encontraram que o formaldeído foi o CC mais abundante na maioria das amostras e contribuiu com 19 a 34% da concentração total de carbonílicos. Os níveis medidos de formaldeído estiveram na faixa de 1,4 a 10,6 ppbv nas áreas urbanas e 0,7 a 1,0 ppbv na área considerada como background. As concentrações de acetaldeído estiveram na faixa de 1,0 a

9,0 ppbv nas áreas urbanas e 0,4 a 0,9 ppbv na área de background. Acetaldeído e formaldeído, juntos, contribuíram com 39 a 56% da concentração total de CC nas áreas urbanas e com 43% na área de background. As concentrações de acetona estiveram na faixa de 0,1 a 6,4 ppbv nas áreas urbanas e 0,2 a 0,3 ppbv na área de background. Os três CC juntos, acetona - acetaldeído - formaldeído, contribuíram com 48 a 64% da concentração total de carbonílicos no ambiente. Dos vários CC insaturados de baixo peso molecular que podem estar presentes no ar ambiente, somente um, o crotonaldeído, foi detectado nesse estudo, e este em níveis baixos, na faixa de 0,1 a 0,5 ppbv. A acroleína ficou abaixo do limite de detecção do método (0,04 ppbv) em todas as amostras (GROSJEAN *et al.*, 1996).

Um estudo estatístico envolvendo os resultados de concentrações atmosféricas de formaldeído e acetaldeído, obtidos no período de 1990 a 1993, na cidade de Denver, Colorado, EUA, levou os autores a concluírem que (ANDERSON *et al.*, 1996):

- a) as emissões veiculares foram as principais fontes de emissão desses compostos durante o inverno e o verão;
- b) a concentração média de formaldeído, referente aos três mais recentes períodos de inverno, nos quais se exigia o uso de combustíveis com, pelo menos 2,6%, em massa, de oxigenados, foi $12\% \pm 11\%$ mais alta do que a concentração média obtida em períodos de inverno anteriores, quando se exigia o uso de combustíveis com 2,0%, em massa, de oxigenados;
- c) houve uma mudança significativa na concentração de formaldeído, enquanto que o mesmo não ocorreu com o acetaldeído, para o qual a mudança não foi estatisticamente significativa;
- d) o aumento na concentração de formaldeído coincide com o aumento do teor de combustível oxigenado exigido, mas também pode ser devido a outros fatores;

e) o uso da relação formaldeído/acetaldeído não é útil para a interpretação de dados ambientais, pois a variação mostrada pela relação é praticamente a mesma apresentada pelos compostos individualmente.

Um outro estudo realizado na mesma cidade de Denver discute os resultados de concentração média de 4 horas de acetona, obtidos entre os meses de janeiro e dezembro de 1993, e conclui, com base na correlação entre acetona e monóxido de carbono, que as emissões veiculares foram as principais fontes de emissão da acetona para a atmosfera da cidade durante o inverno. Esta conclusão é consistente com os resultados obtidos para formaldeído e acetaldeído, na mesma cidade, apresentados no parágrafo anterior. Os autores sugerem que quantidades significativas de acetona podem ter sido geradas fotoquimicamente e que a acetona é fotoquimicamente estável. Sugerem também que a acetona pode ser útil como um indicador da idade fotoquímica ou do grau de processamento fotoquímico de uma massa de ar (ANDERSON *et al.*, 1994).

Cerca de 100 CC foram identificados em um estudo realizado em dois túneis rodoviários localizados, um na Pensilvânia e o outro em São Francisco, nos EUA, em 1999. Destes, 30 foram quantificados. Os três CC mais abundantes foram, em ordem decrescente, formaldeído, acetaldeído e acetona. Estes três compostos corresponderam a 50 a 76,5% da concentração total de CC. Os autores constataram diferenças nos fatores de emissão e nas razões para veículos leves (a gasolina) e pesados (a diesel), para vários CC (GROSJEAN & GROSJEAN, 2002).

Alguns autores têm alertado para um aspecto relativo à contribuição das emissões veiculares como fontes de emissão de CC para a atmosfera. É que as razões $[HCHO]/[CH_3CHO]$ no exterior são sempre maiores do que 1, enquanto que no Brasil, na maioria dos casos, são menores do que 1, demonstrando uma diferença de perfil do Brasil em

relação a outros países, provavelmente em razão do uso interno do etanol como combustível e indicando que a utilização deste combustível pode afetar grandemente o perfil dos níveis de concentração de CC na atmosfera (TANNER, *et al.*, 1988; DE ANDRADE *et al.*, 1998; ANDRADE, *et al.*, 2002).

As emissões veiculares também contaminam os ambientes de trabalho de estacionamentos ou garagens, estações de transbordo de transportes coletivos, estações rodoviárias, aeroportos, postos de pedágios, oficinas de automóveis, lojas, escritórios e todo o tipo de comércio localizado nas margens das ruas e avenidas. Os resultados apresentados na Tabela 12 representam uma situação típica de contaminação de um ambiente de trabalho por CC provenientes, predominantemente, das emissões veiculares, já que se trata de um escritório administrativo localizado no 1º andar de uma estação de ônibus. É claro que a contaminação destes tipos de ambientes fechados, do mesmo modo que os residenciais e aqueles por onde pessoas circulam (galerias, estacionamentos, shoppings, etc.) diariamente, é proveniente, também, de outras fontes, como fumaça de cigarro, revestimentos de paredes, pisos e tetos, mobiliários, materiais de escritório e tintas.

Alguns pesquisadores realizaram estudo sobre o efeito da fumaça de cigarro e do trabalho em uma garagem sobre a concentração de CC na zona respiratória dos trabalhadores. O estudo foi realizado comparando-se dois grupos de pessoas. O primeiro constituído de trabalhadores de uma garagem e o segundo, chamado de grupo controle, constituído de pessoas que não trabalhavam em garagem. Em ambos os grupos existiam alguns fumantes. Os autores encontraram que os trabalhadores da garagem apresentaram níveis significativamente mais elevados de formaldeído e acetaldeído do que o grupo controle e que os fumantes apresentaram níveis significativamente mais elevados de acetaldeído, propionaldeído e hexaldeído, do que os não fumantes. As faixas de concentrações de CC (em $\mu\text{g m}^{-3}$) obtidas na zona respiratória foram as seguintes (ZHANG *et al.*, 2003): formaldeído, 14,1 - 80,1;

acetaldeído, 8,41 - 80,3; acetona, 0,65 - 1096; acroleína, <0,14 - 3,71; propionaldeído, 1,08 - 14,6; crotonaldeído, <0,13 - 2,80; benzaldeído, 1,79 - 9,91; e hexaldeído, 0,122 - 22,4.

Nas indústrias, as principais emissões de CC ocorrem em decorrência de processos de síntese ou do uso destes compostos como matéria prima ou insumo. São elas: as indústrias químicas e petroquímicas, as refinarias de petróleo; as indústrias de plástico, resinas, fibras, tintas e vernizes; as indústrias de tratamento de resíduos sólidos e de efluentes, etc. Em outras, onde se utiliza combustível de biomassa, as emissões de CC são provenientes da queima do combustível. É o caso, por exemplo, das indústrias siderúrgicas que produzem ferro e aço e que utilizam o carvão vegetal em seus fornos.

Em geral, todas as empresas têm a obrigação legal de realizar monitoramentos ambientais das substâncias químicas presentes nos seus ambientes de trabalho, como parte da política de prevenção de danos à saúde dos trabalhadores estabelecida pela legislação de segurança e saúde do trabalhador do Ministério do Trabalho e Emprego (MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO, NRs, 1978) e, mais especificamente, em cumprimento às Normas Regulamentadoras (NRs) nº 9 e nº 15, com os seus Anexos e Portarias (MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO, NRs 9 e 15).

Infelizmente, existe uma grande dificuldade no Brasil em se ter acesso aos dados de concentração das substâncias químicas nos ambientes de trabalho quando estes são obtidos pelas próprias empresas, pois quase nunca são publicados em qualquer meio de divulgação científica e nem alimentam bancos de dados de instituições governamentais. Isto para não falar daquelas que nem se quer cumprem a exigência da lei. Com raras exceções, os dados mais comumente encontrados são relativos a pequenas empresas e a ambientes de trabalho não industriais, como escritórios, escolas, museus, bibliotecas, etc., para os quais os estudos de contaminação do ambiente de trabalho têm sido realizados pela ótica do conceito de ambiente interno (indoor), como será visto a seguir.

Um estudo realizado em uma fábrica de isolantes de fibra de vidro encontrou concentrações de formaldeído na zona respiratória de trabalhadores na faixa de 49 a 516 $\mu\text{g m}^{-3}$ (41 a 430 ppbv) (ATSDR, 1999).

Outro estudo realizado em 1997, na Finlândia, determinou a exposição pessoal média ponderada de 48h, de um grupo de pessoas a formaldeído, acetaldeído e outros 14 carbonílicos. Os autores determinaram as concentrações dos CC na zona de respiração das pessoas em suas residências e locais de trabalho. Além disso, realizaram medidas de concentrações atmosféricas dos mesmos CC dentro e fora das residências e dos locais de trabalho. Os autores chegaram às seguintes constatações (JURVELIN *et al.*, 2003): a) os níveis médios de concentração relativa à exposição pessoal foram de 21,4 ppbv para formaldeído e 7,4 ppbv para acetaldeído; b) a exposição pessoal foi mais baixa do que a concentração do ambiente interno das residências, para ambos os compostos; c) as concentrações do ar ambiente foram mais baixas do que as concentrações do ambiente interno das residências e do que a exposição pessoal; d) as concentrações médias de ambos os compostos nos locais de trabalho foram mais baixas do que nos ambientes internos das residências; e) as concentrações dos ambientes internos das residências, para ambos os compostos, foram uma melhor estimativa das exposições pessoais do que as concentrações do ambiente geral; f) a correlação entre os dois compostos foi estatisticamente significativa, sugerindo que os mesmos têm suas fontes e origem na atmosfera urbana. Com base nos resultados os autores confirmam que o ar interno das residências é o maior determinante da exposição pessoal a formaldeído e acetaldeído em Helsinki, Finlândia. Os autores não descrevem os locais avaliados, portanto as conclusões não podem ser generalizadas e devem ser consideradas com cuidado, pois é necessário se levar em conta a configuração e o tipo dos locais avaliados, principalmente no que se refere aos locais de trabalho.

Acetona, formaldeído e acetaldeído foram os únicos CC identificados e quantificados em um estudo sobre a composição dos fumos gerados na soldagem com resistência, através de adesivos e selantes, em uma fábrica de motores, em Cambridge, Reino Unido. A acetona foi um dos compostos mais abundantes da fase gasosa para a maioria das amostras, estando presente em concentrações na faixa de 0,39 a 3,14 ppmv. Os autores atribuíram a presença da acetona nestes níveis, muito mais ao fato de a mesma ter sido utilizada como solvente desengordurante das peças, do que às emissões geradas no processo de soldagem. Dos 14 testes realizados o formaldeído só foi detectado em 5 e as concentrações estiverem entre <0,03 a 0,75 ppmv. O acetaldeído foi detectado em 8 dos 14 testes e as concentrações estiveram na faixa de 0,04 a 0,88 ppmv (HSE, 2002).

De modo geral, resultados de concentração de CC têm sido obtidos em vários ambientes de trabalho não industriais, a maior parte deles resultante de estudos relacionados com ambientes internos (indoor) tais como, laboratórios de universidades, museus, bibliotecas, edifícios de escritórios, entre outros. Concentrações de formaldeído, acetaldeído, propanona, propionaldeído, benzaldeído, glioxal, metil glioxal, crotonaldeído, glutaraldeído e isômeros C4 têm sido determinadas nesses ambientes (ANDRADE *et al.*, 2002; GIODA, 2003).

1.3.3. Efeitos na Saúde

Os CC penetram no organismo humano por inalação, por ingestão e por absorção cutânea. A inalação é a forma mais comum de exposição humana aos CC gasosos e voláteis, como formaldeído, acetaldeído, acroleína, acetona, butanal, butenal, glioxal, propanal, etc., muito embora muitos deles também estejam presentes na água e nos alimentos que ingerimos, quer seja por fazerem parte como, por exemplo, conservantes, ou por estarem presentes como

contaminantes dos mesmos. O hábito de fumar é uma das formas de exposição por múltiplas vias, pois ocorre a inalação, a ingestão (pela saliva - a solubilidade dos CC em água é, geralmente, alta) e a absorção pelas mucosas e pele de vários CC presentes na fumaça, dentre eles, formaldeído e acetaldeído (WHO, 1987).

Praticamente todos os CC são irritantes para as vias respiratórias superiores, olhos e pele. Alguns são depressores do sistema nervoso central e outros são potencialmente carcinogênicos e mutagênicos para os seres humanos. Além disso, como já descrito nas seções anteriores, outros poluentes resultantes das reações atmosféricas dos CC, como éter-bis-clorometil (BCME), ozônio, PANs e PBNs, são também irritantes e, no caso do BCME, um potente cancerígeno humano (COMITEE ON ALDEHYDE, NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1981, *apud* ANDRADE, 2001, p. 51).

A United States Environmental Protection Agency (US EPA) considera que o risco potencial de câncer em seres humanos causado por aldeídos insaturados não pode ser determinado, mas existem dados sugestivos da carcinogenicidade. Considera ainda que acetaldeído e formaldeído têm, ambos, efeitos carcinogênicos sobre o trato respiratório de ratos (US EPA, 1996).

A seguir apresentamos um resumo dos efeitos à saúde para alguns CC encontrados na fumaça proveniente da queima da madeira (vide Tabelas 3 a 6). Entre as classes de CC voláteis mais tóxicos comumente determinados nos estudos realizados, os aldeídos foram os mais abundantes, razão pela qual foi dada prioridade aos mesmos.

a) Acetaldeído

O acetaldeído é um líquido incolor à temperatura ambiente, volátil, inflamável, de odor penetrante e sufocante, mas que, em concentrações diluídas, passa a ter um aroma agradável, de fruta. Em exposições agudas o acetaldeído é irritante para os olhos, nariz, garganta, trato respiratório e pele; podendo causar eritema, necrose e edema pulmonar. Concentrações elevadas no ar podem causar parada respiratória e morte. Depressão respiratória e elevação da pressão sanguínea têm sido observadas em animais expostos a altas concentrações. Intoxicações crônicas de seres humanos com acetaldeído podem produzir sintomas similares aos do alcoolismo. Os dados relativos a carcinogenicidade do acetaldeído em humanos são inadequados, mas estudos com animais têm comprovado a sua ação carcinogênica. Os dados existentes demonstram um aumento na incidência de tumores em nariz e laringe de ratos e hamsters. O acetaldeído está classificado como carcinogênico humano pelo NIOSH (NIOSH - Carcinogenic List, 2005), como razoavelmente antecipado carcinogênico em humanos pelo National Toxicology Program (NTP) (grupo B) (NTP - 11th RoC, 2005), como carcinogênico humano de baixa potência, grupo B2, pela US EPA (US EPA, 1994), como possivelmente carcinogênico humano, grupo 2B, pela International Agency for Research on Cancer (IARC) (IARC Monographs, 2004), como suspeito de ter potencial carcinogênico, grupo 3B, pelo Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (DFG, 1996) e como confirmado carcinogênico em animais, grupo A3, pela American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) (ACGIH, 2003).

b) Acroleína

A acroleína é um líquido de incolor a amarelado, com odor penetrante e desagradável. Além de ser muito irritante para os olhos, nariz e garganta, é extremamente

tóxica para o sistema respiratório dos seres humanos, seu principal órgão alvo nas exposições agudas e crônicas. Provoca asma, principalmente em crianças, rinite, broncopneumonia, edema pulmonar, necrose epitelial na região brônquica, hemorragia, hiperplasia e metaplasia do epitélio das vias superiores. Não tem sido classificada como uma substância carcinogênica pelas principais instituições internacionais (ATSDR TP 124, 1990; US EPA, 1994; OEHHA, 2001; GOMES *et al.*, 2002; IARC Monographs, 2004; NTP-11th RoC, 2005).

c) Butiraldeído

O butiraldeído, muito conhecido como n-butanal ou simplesmente butanal, é líquido à temperatura ambiente, incolor, corrosivo, de odor desagradável e altamente inflamável. A mistura de vapores com o ar é explosiva. Ocorre naturalmente em plantas e alimentos. O líquido é irritante para os olhos e pele. Exposição a altas concentrações pode causar edema pulmonar e morte. As informações sobre esta substância são limitadas. Não são conhecidos efeitos crônicos da exposição prolongada de seres humanos. Existem evidências limitadas que mostram que o butiraldeído pode causar alterações em células importantes do sistema reprodutivo de animais (US EPA Butyraldehyde, 1994; IPCS/INCHEM - ICCS 0403, 1996).

d) Crotonaldeído

O crotonaldeído é um líquido incolor, altamente inflamável, com forte odor sufocante. Produz vapores altamente tóxicos à temperatura ambiente e forma mistura explosiva, quando em contato com o ar. Ocorre naturalmente em emissões de certas vegetações e vulcânicas. Pode ser absorvido, também, pela pele. É irritante para os olhos,

nariz, garganta e pulmões, podendo causar uma sensação de opressão no peito. Níveis elevados de crotonaldeído, muito acima dos limites de exposição ocupacional, podem produzir acúmulo de líquido nos pulmões, o que pode ser fatal. O contato com o líquido pode provocar queimaduras graves da pele e dos olhos. Algumas pessoas podem desenvolver sensibilidade ao crotonaldeído e manifestar uma reação a esta substância em baixas concentrações. Não são conhecidos efeitos sobre o sistema reprodutivo de seres humanos, mas já foi demonstrado que provoca degeneração de espermatozoides em ratos (ATSDR ToxFAQs para Crotonaldehyde, 2002; IPCS/INCHEM - ICCS 0241, 2003).

A US EPA (US EPA Crotonaldehyde, 1991) considera o crotonaldeído como possivelmente carcinogênico para o fígado, classificando-o no grupo C. É uma substância genotóxica e suspeito de ser um metabólito da N-nitrosopirrolidina, um provável carcinogênico humano.

Enquanto o DFG (DFG, 1996) classifica o crotonaldeído como suspeito de ter potencial carcinogênico, grupo 3B, a IARC não o classifica como sendo um carcinogênico para humanos, incluindo-o no grupo 3, mas relata algumas evidências de mutagenicidade em insetos e bactérias e de carcinogenicidade (hepática) em testes com ratos (IARC, Crotonaldehyde, 1995; IARC Monographs, 2004).

e) Formaldeído

O formaldeído é um gás incolor à temperatura ambiente e que pode formar misturas explosivas com o ar. Tem odor penetrante, sufocante e altamente irritante. Pode ser absorvido também pela pele. É irritante para os olhos e trato respiratório, podendo provocar edema pulmonar. A exposição aguda ao gás pode produzir uma sensação de queimor, dores de cabeça, náuseas e redução da respiração. Apresenta efeitos sobre a cavidade nasal. O

contato com os olhos pode provocar lacrimejamento, vermelhidão e confusão visual. A resposta nos seres humanos começa com a detecção do odor, em concentrações em torno de $0,1 \text{ mg m}^{-3}$, progredindo para irritação dos olhos e garganta, em torno de $0,5 \text{ mg m}^{-3}$; irritação e desconforto aguçados entre $1,0$ e 20 mg m^{-3} , com forte lacrimejamento em torno de 17 mg m^{-3} , com risco de vida, edema, inflamação e pneumonia em concentrações a partir de 30 mg m^{-3} e morte em concentrações em torno de 125 mg m^{-3} ou superiores (WHO, 1987; IPCS/INCHEM - ICSC 0275, 2000; MFE, 2002).

O formaldeído é mutagênico e genotóxico em experimentos com animais e tem sido classificado como carcinogênico humano pelo NIOSH, como provavelmente carcinogênico humano, classe B1, pela US EPA e classe 2A, pela IARC (1995), como suspeito de ter potencial carcinogênico, pelo DFG, GRUPO 3B, como razoavelmente antecipado ser carcinogênico humano, classe B, pelo NTP e como como carcinogênico humano suspeito pela ACGIH. Não tem apresentado efeitos sobre o sistema reprodutivo e nem teratogênicos (WHO, 1987; US EPA Formaldehyde, 1990; DFG, 1996; ATSDR TP 111, 1990; IARC Monographs, 2004; NIOSH - Carcinogenic List, 2005; NTP-11th RoC, 2005).

f) Furfural

O furfural é um líquido de cor âmbar, com odor aromático e de baixa volatilidade, o que faz com que as exposições por inalação dos vapores sejam menos frequentes. Em temperaturas acima de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pode haver formação de mistura explosiva de vapor/ar. Também pode ser absorvido pela pele, provocando vermelhidão e dor, em casos de exposição aguda. Nestes casos, também poderão ocorrer efeitos como, vermelhidão e dor nos olhos, tosse, dor de cabeça, respiração dificultosa e curta, dor de garganta e depressão do sistema nervoso central. A ingestão acidental pode causar dor de cabeça, dor de garganta, dor abdominal,

diarréia e vômito. Em exposições crônicas pode ocorrer descamação da pele, danos ao fígado, fadiga, perda de sensibilidade pelo tato, dormência na língua e distúrbios neurológicos, como tremores e tontura (US EPA Furfural, 1991; IPCS/INCHEM - ICSC 0276, 1998).

O furfural não tem sido indicado como carcinogênico humano pela IARC, sendo classificado no Grupo 3, embora a instituição tenha encontrado um estudo em animais apresentando evidências da carcinogenicidade para o sistema hepático. A ACGIH, no entanto, classifica o furfural no grupo A3, ou seja, como sendo carcinogênico em animais, e o DFG, no grupo 3B, como sendo suspeito de ter potencial carcinogênico (DFG, 1996; ACGIH, 2003; IARC Monographs, 2004).

g) Propionaldeído

O propanal, como também é conhecido, é um líquido incolor, altamente inflamável, podendo formar mistura explosiva de seus vapores com o ar, e de odor penetrante, cujo limiar é em torno de 1 ppmv. É uma substância irritante para os olhos, pele e trato respiratório. Em exposição aguda pode provocar sensação de queimor nas vias respiratórias e na pele, dor nos olhos, tosse e dor de garganta (IPCS/INCHEM - ICSC 0550, 2003). A US EPA relata que não existem informações sobre os efeitos agudos ou crônicos sobre seres humanos. Testes com animais têm demonstrado que exposições a níveis elevados de propanal causam anestesia e danos ao fígado, em exposições via inalação e aumento da pressão sanguínea, em exposições via intraperitoneal (US EPA - Propionaldehyde, 1992).

Não foi encontrada qualquer classificação quanto a carcinogenicidade desta substância.

1.3.4. Valores de Referência da Qualidade do Ar: ambiente geral e ambiente de trabalho

A avaliação da qualidade do ar dos ambientes envolve, entre outras ações, a medida das concentrações dos poluentes e a comparação dos resultados com valores limites de concentrações estabelecidos por órgãos oficiais responsáveis pela garantia da saúde da população e dos trabalhadores e da qualidade do ar dos ambientes urbanos, internos e de trabalho. Antes de se falar dos valores dos limites de concentrações para os CC é preciso entender um pouco da sua conceituação, formas de estabelecimento e tipos existentes.

Os limites de concentrações são denominados de várias maneiras, conforme apresentado nas Tabela 14 e 15, a depender da instituição, do país de origem, dos interesses político-econômicos e da organização da sociedade e da classe trabalhadora. Para facilitar o entendimento, esses limites serão aqui denominados genericamente de Valores de Referência da Qualidade do Ar (VRQA). Para os ambientes de interiores e ambiente geral os VRQA serão identificados pela sigla VRQA-AG (Valor de Referência da Qualidade do Ar para o Ambiente Geral). Para os ambientes de trabalho os VRQA serão identificados pela sigla VRQA-AT (Valor de Referência da Qualidade do Ar para os Ambientes de Trabalho).

Os VRQA são estabelecidos geralmente para as substâncias individualmente, com base em experimentos com animais, em estudos epidemiológicos e em acordos coletivos, representando o conhecimento do momento sobre a ação das substâncias sobre o ser humano e o ambiente. Nem sempre representam um consenso na comunidade científica e entre as instituições proponentes e sofrem forte interferência política no seu estabelecimento, gerando grandes divergências de valores dentro de um mesmo país e entre países diferentes, como será visto adiante.

Tabela 14. Denominações dos Limites de Concentração para Ambientes de Trabalho Adotados por Várias Agências/Instituições.

Nomes dos Limites	Sigla	Critério de Tempo da Concentração Média (horas/dia) (horas/semana)	Agência ou Instituição Proponente	País de Origem
Limite de Tolerância	LT	8 horas/dia 48 horas/semana	Ministério do Trabalho e Emprego (MTE)	Brasil
Valor de Referência Tecnológico para Benzeno^(a)	VRT	8 horas/dia 48 horas/semana	Ministério do Trabalho e Emprego (MTE)	Brasil
Limite de Tolerância	TLV [®]	8 horas/dia 40 horas/semana	ACGIH	Estados Unidos da América
Nível de Exposição Recomendado	REL	variável para o dia e 40 horas/semana	NIOSH	Estados Unidos da América
Nível de Exposição Permitido	PEL	8 horas/dia 40 horas/semana	OSHA	Estados Unidos da América
Concentração de Referência Técnica	TRK	8 horas/dia 40 horas/semana	DFG	Alemanha
Concentração Máxima no Ambiente de Trabalho	MAK	8 horas/dia 40 horas/semana	DFG	Alemanha
Valor Limite Ambiental	VLA	8 horas/dia 40 horas/semana	INSHT	Espanha
Limite de Exposição Baseados na Saúde	HBEL	8 horas/dia 40 dias/semana, durante 40 anos	HBELC	Estados Unidos da América

^(a) Exclusivo para o benzeno.

Fontes: MTE - NR 15; NIOSH, 1992; HBELC, 1995; DFG, 1996; OSHA, 1997; INSHT, 1999; ACGIH, 2003.

Tabela 15. Denominações dos Limites de Concentração para o Ambiente Geral, por Várias Agências/Instituições.

VRQA-AG	Sigla	Critério de Tempo da Concentração Média (horas/dia) (horas/semana)	Agência ou Instituição Proponente	País
Valores Guias	GV	Variável: 30 minutos, 24h e anual	WHO	Adoção voluntária
Valores Guias Baseados na Saúde	HBGV	Média anual	MFE	Nova Zelândia
Níveis de Ar Ambiente	AALs	variável, de acordo com a substância e o Estado	EPA	Estados Unidos da América
Padrões Nacionais de Qualidade do Ar Ambiental	NAAQS	Sem informação	EPA	Estados Unidos da América
Padrões de Qualidade do Ar	PQA	Variável: 1, 8 ou 24h e anual	MMA	Brasil
Limites Máximos de Emissão	LME	Não informa	MMA	Brasil

Fontes: MMA, Resoluções CONAMA 003, 005, 008; US EPA *apud* CALABRESE & KENYON, 1991; WHO, 1999; MFE, 2002.

1.3.4.1. Sobre os VRQA-AT

Com raras exceções, os VRQA-AT têm sido definidos como as concentrações às quais a maioria dos trabalhadores poderá se expor durante toda a vida laboral sem sofrer danos à saúde e por isso são denominados genericamente de Limites de Exposição Ocupacional ou Profissional (LEO) (MTE - NR 15; BOLEIJ *et al.*, 1995; DFG, 1996; PAUSTENBACH, 2001; ACGIH, 2003). No entanto, esta é uma crença muito perigosa, principalmente quando se está falando de substâncias carcinogênicas, para as quais é assumido por muitas instituições que não existe um limite de concentração seguro a ser

recomendado. Alguns exemplos de instituições que defendem este critério são a Organização Mundial da Saúde (WHO, 1987; WHO, 1999); o Comitê de Limites de Exposição com Base na Saúde, do Santa Clara Center for Occupational Safety and Health (HBELC, 1995); e o DFG (DFG, 1996). No Brasil, este conceito só foi assumido até o momento para o benzeno, para o qual, a partir de 1995, adotou-se o Valor de Referência Tecnológico (VRT), que, ao contrário dos tradicionais Limites de Tolerância vigentes, se refere a uma concentração média ponderada para 8 horas, considerada exequível do ponto de vista técnico, mas que seu cumprimento não exclui risco para a saúde dos trabalhadores (FUNDACENTRO, 1996).

Os VRQA-AT são estabelecidos como concentrações médias ponderadas no tempo para uma jornada diária de trabalho, geralmente de 8 horas, e semanal, entre 40 e 48 horas, a depender da jornada de trabalho oficial do país. No Brasil, a jornada de trabalho adotada como referência pelo Ministério do Trabalho e Emprego, desde 1978, para o estabelecimento dos limites para as substâncias químicas, é de 8 horas diárias e até 48 horas semanais (MTE - NR 15). Esses limites são denominados de Limites de Tolerância Média Ponderada no Tempo (LT-MPT) e estão associados aos efeitos crônicos das substâncias. Alguns limites, no entanto, são definidos para a proteção dos trabalhadores quanto aos efeitos agudos das substâncias durante as exposições de curto tempo. Nestes casos, tem-se o Limite de Tolerância Valor Teto (LT-Teto), que não deve ser excedido em momento algum da jornada e o limite de tolerância de curta duração, geralmente para 15 minutos, conhecido como TLV[®]-STEL (Threshold Limite Value - Short Therm Exposure Level). A avaliação do ponto de vista legal da obediência a estes limites é complexa e deve envolver, além do julgamento profissional do higienista ocupacional, um planejamento estatístico criterioso de tomadas de amostras de ar nas jornadas de trabalho, aleatoriamente distribuídas ao longo do tempo (LEIDEL *et al.*, 1977; MTE-NR 15; HAWKINS *et al.*, 1991; FUNDACENTRO, 1996; ACGIH, 2003).

A legislação brasileira, através do Anexo 11 da NR-15, estabelece os Limites de Tolerância, Média Ponderada no Tempo, para jornadas de trabalho de até 48 horas semanais, para alguns CC, para fins de caracterização de insalubridade (MTE, NR 15). A NR - 9 possibilita a utilização dos TLVs[®] da ACGIH para os CC que não estejam contemplados no Anexo 11, da NR 15 (MTE, NR 9). Da mesma forma, organismos governamentais e instituições internacionais, como o NIOSH, a ACGIH, o DFG, a Occupational Safety and Health Administration (OSHA), têm propostas de VRQAs-AT para alguns CC. Esses VRQA-AT estão apresentados na Tabela 16.

Vários desses valores são bastante divergentes entre si e, principalmente, dos que são definidos com base exclusivamente nos aspectos de preservação da saúde, os denominados Health Based Exposure Limits (HBELS), como aqueles sugeridos pelo Comitê de Limites de Exposição com Base na Saúde, HBELC (NIOSH, 1992; HBELC, 1995; DFG, 1996; OSHA-PEL, 1997; ACGIH, 2003).

1.3.4.2. Sobre os VRQA-AG

Os VRQA-AG também representam concentrações médias ponderadas no tempo, que podem variar de 30 minutos até um ano (média anual), a depender da substância e seus efeitos na saúde humana. Enquanto os VRQA-AT são estabelecidos considerando-se um tempo de exposição máximo de 8 horas/dia e 40-48 horas/semana, os VRQA-AG consideram que a exposição é contínua, ou seja, 24 horas por dia durante 365 dias no ano (CALABRESE & KENYON, 1991).

Tabela 16. VRQA-AT, em mg m⁻³ (exceto onde indicado), para Alguns CC.

Instituição	NR 15 - Anexo 11	ACGIH	OSHA	NIOSH	DFG	HBELC
Designação	LT - MPT	TLV[®]-TWA^(a)	PEL-TWA	REL-TWA	MAK ou (TRK)-TWA	HBELS-TWA
Acetaldeído	140	45	360	32,4	90	30 µg m ⁻³ [outro efeito] e 2 µg m ⁻³ [câncer]
Acetona	1870	1187	2400	590	1200	7
Acroleína	-	0,23 [Ceiling] ^(b)	0,25	0,25	0,23	0,07 µg m ⁻³
Benzaldeído		-	-	-	-	1,1
Crotonaldeído		0,86 [Ceiling]	6	6	(1)	0,0097 µg m ⁻³ [câncer]
Cicloexanona		80,3	200	100	Não adota valor	7
Formaldeído	2,3 (Teto)	0,37 [Ceiling]	0,92	0,02 0,2 (Ceiling)	0,6	0,41 µg m ⁻³ [câncer]
Furfural		7,86	20		Não adota valor	70 µg m ⁻³
Glioxal		0,1	-		-	-
MEC	460	590	590	590	590	3,4
MIBC ^(c)		104	410	205	82	0,28
Propionaldeído		47,5	-	-	-	-
Valeraldeído		176	-	175	-	-

^(a)TWA = Time Weighted Average (Média Ponderada no Tempo) para 8 horas. ^(b) Ceiling = Média Ponderada no Tempo, Valor teto. ^(c) MIBC = Metil isobutil cetona
Fontes: MTE, NR 15; NIOSH, 1992; HBELC, 1995; DFG, 1996; OSHA-PEL, 1997; ACGIH, 2003

É curioso notar que, apesar das limitações envolvidas na definição e no estabelecimento dos VRQA-AT, esses têm sido utilizados, entre outros critérios, como ponto de partida para derivar os VRQA-AG. Para isto, aplicam-se fatores de incerteza que englobam correções de tempo de exposição e de variações interindividuais e, ou, severidade relativa dos efeitos (carcinogênico e não carcinogênico). Outros critérios existentes adotam princípios baseados na saúde, sem considerar as implicações econômicas existentes. São chamados de Health Based Guidelines (HBG), similares aos HBELS, e são aplicados, principalmente, para as substâncias não carcinogênicas. Os VRQA-AT mais utilizados nos Estados Unidos para derivar os VRQA-AG são os RELs do NIOSH, os TLVs[®] da ACGIH e os PELs da OSHA (CALABRESE & KENYON, 1991).

No Brasil não existem VRQA-AG estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para os CC (MMA, RESOLUÇÕES CONAMA 005/89; 003/90; 008/90). Uma recente Resolução da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a RE n° 9, de 16/01/2003, publicou uma Orientação Técnica sobre Padrões Referenciais de Qualidade do Ar Interior, para ambientes climatizados artificialmente, de uso público e coletivo. Apesar desta resolução não conter nenhum padrão referencial de qualidade do ar para os CC, ela faz referência específica ao formaldeído como sendo um dos agentes químicos presentes nos ambientes internos, citando algumas fontes de emissões e orientando com algumas medidas corretivas. As únicas substâncias químicas contempladas nesta resolução são o CO₂, como indicador de renovação de ar e os aerodispersóides totais (ANVISA, RE N° 9, 2003).

Alguns autores têm sugerido valores máximos para acetaldeído e formaldeído em ambientes internos, baseados em recomendações internacionais e nacionais e adaptando-os à realidade brasileira. Neto e Brickus (NETO & BRICKUS *apud* GIODA, 2003), por exemplo, propuseram um limite de 100 µg m⁻³ para formaldeído em ambientes internos. Esses, no

entanto, não têm valor legal e são utilizados apenas como uma recomendação, do mesmo modo que os padrões internacionais não especificados na legislação brasileira.

Outros autores também têm sugerido Níveis Alvos de Ar Ambiente (Ambient Air Level Goals - AALG) para várias substâncias, dentre elas alguns CC, com base nas suas toxicidades sistêmicas, definindo-os a partir de critérios propostos pela US EPA, mas também não têm valor legal (CALABRESE & KENYON, 1991). Instituições como a Organização Mundial da Saúde (WHO), o Department of Health and Ageing (DHA), juntamente com o enHealth Concil (enHC), da Austrália e o Ministry for the Environment (MFE), da Nova Zelândia, têm apresentado VRQA-AG para alguns poucos CC como acetaldeído, acroleína e formaldeído, que também podem ser adotados para ambientes internos (CALABRESE & KENYON, 1991; WHO, 1999; MFE, 2002; DHA & enHC, 2002). Esses VRQA-AG estão apresentados na Tabela 17.

É interessante observar, na maioria das vezes, que o que se denomina de ambiente interno, exceto residências e áreas de circulação pública, se trata de um ambiente de trabalho típico, para o qual, do ponto de vista legal, seria cabível a legislação de segurança e medicina do trabalho, estabelecida pelo Ministério do Trabalho e Emprego do Brasil. Isto pode gerar alguma confusão sobre qual a orientação legal a ser seguida. No entanto, fica evidente a discrepância absurda existente entre os limites propostos para os ambientes de trabalho e os estabelecidos para ambientes internos, como pode ser visto a partir dos dados das Tabelas 16 e 17. Fica evidente, também que os limites estabelecidos com base nos efeitos à saúde são, de um modo geral, bem mais rigorosos do que os tradicionais limites de exposição ocupacionais, sendo mais protetores para a saúde das pessoas ou trabalhadores desses ambientes.

Tabela 17. VRQA-AG, em $\mu\text{g m}^{-3}$, Sugeridos Internacionalmente para Alguns CC.

CC	WHO		DHA (Austrália)		MFE (Nova Zelândia)		Calabrese & Kenyon (USA)	
	VRQA-AG [tempo]	Efeito crítico considerado	VRQA-AG [tempo]	Obs.	VRQA-AG [tempo]	Obs.:	VRQA-AG [tempo]	Obs.:
Acetaldeído	1) 2000 [24 h] 2) 50 [anual]	1) irritante 2) câncer - unidade de risco = $1,5-9 \times 10^{-7}$ por $\mu\text{g m}^{-3}$	2000 [24 h]	Toma como base os valores guias da WHO	30 [anual]	Toma como base os valores guias da WHO	-	-
Acroleína	50 [30 min.]	irritante	50 [30 min.]	idem	-	-	0,037 [24 h]	AALG
Formaldeído	100 [30 min.]	irritante	120 [Valor máximo]	Definido para ambientes internos	100 [30 min.]	Toma como base os valores guias da WHO	0,062 [anual]	AALG
Cicloexanona	-	-	-	-	-	-	160 [anual]	AALG
MEC	-	-	-	-	-	-	390 [24 h]	AALG
MIBC	-	-	-	-	-	-	490 [8 h]	AALG

Fontes: CALABRESE & KENYON, 1991; WHO, 1999; MFE, 2002; DHA & enHC, 2002.

1.3.5. Métodos de Determinação no Ar

A forte influência dos CC sobre as reações fotoquímicas e sobre a poluição dos ambientes externo, interno e de trabalho, associada à toxicidade aguda e, para alguns deles, a carcinogenicidade e genotoxicidade, têm gerado, como consequência, a realização de vários estudos envolvendo a determinação destes compostos no ar.

No Brasil, as determinações de CC no ar ganharam ênfase a partir da adoção do uso de combustíveis oxigenados, como etanol e metanol, principalmente a partir do início dos anos 1990. Nesta ocasião, cerca de 41% da frota veicular de Salvador era movida a álcool hidratado (PEREIRA & DE ANDRADE, 1998; MONTERO *et al.*, 2001; GROSJEAN *et al.*, 2002).

Alguns autores têm apresentado uma extensa revisão sobre as metodologias analíticas empregadas na determinação dos CC na atmosfera (VAIRAVAMURTHY *et al.*, 1992; ANDRADE, 2001; LITEPLO *et al.*, 2002).

A Tabela 18 apresenta alguns métodos para a determinação de CC no ar, sugeridas por alguns autores ou adotadas por algumas instituições internacionais.

O procedimento para a determinação dos CC no ar mais utilizado na atualidade, tanto nas avaliações do ambiente geral como nas avaliações dos ambientes internos e de trabalho, é o que envolve a coleta dos CC com cartuchos Sep-Pak[®] de C18 ou de sílica gel, impregnados com solução ácida de 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH), seguido de eluição das hidrazonas com um volume de 2 a 5 mL de acetonitrila e posterior quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando diferentes sistemas de detecção, principalmente o de Ultra Violeta (UV), em comprimentos de onda (λ) na faixa de 350 a 450 nm, sendo 360 nm o valor mais usual. Os cartuchos de sílica gel e de C18 foram utilizados

pela primeira vez para a coleta de CC no ar, no início da década de 1980 (VAIRAVAMURTHY, 1992).

A quantificação por cromatografia em fase gasosa tem sido empregada (vide Tabela 18), mas seu uso é mais limitado em virtude da baixa volatilidade das hidrazonas produzidas, da baixa sensibilidade dos detetores de ionização em chama (DIC) e da formação de *syn* e *anti*-isômeros, gerando o aparecimento de picos duplos para alguns derivados (VAIRAVAMURTHY, 1992; GROSJEAN *et al.*, 1996; PIRES & CARVALHO, 1999; ANDRADE, 2001; JURVELIN *et al.*, 2003).

A metodologia para determinação de formaldeído e outros CC, que emprega o uso dos cartuchos de sílica gel ou de C18 impregnados com a 2,4-DNPH e a análise por CLAE-UV, tem sido amplamente utilizada nos Estados Unidos e em outros países, inclusive no Brasil (DE ANDRADE *et al.*, 1995; GROSJEAN *et al.*, 1996; GARCÍA-ALONSO & PÉREZ-PASTOR, 1998; PIRES & CARVALHO, 1999; CHRISTENSEN, 2000; SANDNER *et al.*, 2001; GROSJEAN & GROSJEAN, 2002; OLIVA *et al.*, 2003). O método TO-11A, da US EPA (WINBERRY & JUNGCLAUS, 1999), é um exemplo dessa metodologia.

O NIOSH e a OSHA, referências mundiais em metodologias analíticas para aplicações em Higiene Ocupacional, propõem vários métodos para a determinação de CC no ar utilizando tubos com sólidos adsorventes impregnados com um agente derivatizante. Os mais antigos são os que empregam tubos contendo a resina XAD-2 impregnada com 2-(hidroximetil) piperidina (OSHA 068, 1988; OSHA 52, 1989; NIOSH 2529, 1994; NIOSH 2539, 1994; NIOSH 2541, 1994; NIOSH 2538, 1994). Estes, por sua vez, têm sido criticados pelo fato de aldeídos não reativos de C3 a C5 não serem coletados quantitativamente e ácidos voláteis reduzirem a capacidade de coleta (WU & HEE, 1995). Os métodos NIOSH 2016 e 2018 mais recentes, respectivamente para formaldeído e aldeídos alifáticos, já adotam os já disponíveis comercialmente cartuchos de sílica gel impregnados com a 2,4-DNPH (NIOSH

2016, 2003; NIOSH 2018, 2003). Outros agentes derivatizantes têm sido propostos na literatura, mas raramente têm sido empregados ou só são aplicáveis a um número restrito de carbonílicos (ASTM D5014(2000)e1; POSSANZINI, 2004). O uso de adsorventes como carvão ativo, carbono grafitizado ou tenax, associados ou não, a dessorção térmica dos CC, tem sido condenado devido à ocorrência de reações durante as análises (VAIRAVAMURTHY *et al.*, 1992; SANDNER, 2001; MCCLENNY *et al.*, 2001).

As coletas com cartuchos e tubos adsorventes apresentam várias vantagens em relação aos métodos com borbulhadores. Algumas são: a) facilidade de manuseio e transporte; b) praticidade de recuperação da 2,4-DNPH; c) tempo de estocagem relativamente grande; d) não uso de reagentes perigosos; e) muito maior sensibilidade; f) alta reprodutibilidade; g) possibilidade de encontrar cartuchos e tubos de sílica já impregnados com a 2,4-DNPH, no mercado; h) níveis mais baixos de contaminação dos brancos; i) maior comodidade e segurança para o usuário dos sistema durante as amostragens pessoais (VAIRAVAMURTHY *et al.*, 1992; WINBERRY Jr. *et al.*, 1999; ANDRADE, 2001).

Os cartuchos Sep-Pak[®] e os tubos de sílica gel eram os únicos que podiam ser adquiridos já impregnados com a solução ácida de 2,4-DNPH. Mais recentemente, a Waters Corporation passou a oferecer um novo cartucho denominado de XPoSure[™], já impregnado com a 2,4-DNPH, para as amostragens de aldeídos no ar, destacando como principais vantagens a baixa perda de carga imposta às bombas de amostragem portáteis, o baixo nível de background, gerando maior sensibilidade, a elevada eficiência de coleta e o fácil manuseio (WATERS CO, 2003-2004). No entanto, a aplicação em campo desse novo cartucho, está apenas começando.

Tabela 18 Métodos de Determinação de CC no ar.

CC (Referência)	Princípio do Método	Sistema de Coleta	Técnica Analítica
Acroleína (LODGE Jr, 1988)	Reação da acroleína com 4-hexilresorcinol em um meio de etanol + ac. tricloroacético, em presença de HgCl ₂ , com produção de um composto azul.	Bomba de amostragem + dois borbulhadores conectados em série, contendo, cada um, 10 mL da solução absorvedora. (*) Vazão de coleta = 1 a 2 L min ⁻¹ Tempo de coleta = 60 ou 30 min (*) a solução absorvedora pode ser a solução de 4-hexilresorcinol diretamente, ou uma solução 1% de NaHSO ₃ , para adição posterior da solução de 4-hexilresorcinol.	Espectrofotometria UV/Visível, com célula de um cm e leitura da absorvância em $\lambda = 605$ nm. Sensibilidade = 0,01 ppm para 50 litros de ar.
Formaldeído (LODGE Jr, 1988)	Reação do formaldeído com uma solução de ac. sulfúrico/ac. cromotrópico, formando uma solução colorida.	Bomba de amostragem + dois borbulhadores conectados em série, contendo 20 mL de água destilada em cada um deles. Vazão de coleta = 1 L min ⁻¹ Tempo de coleta = 24 horas	Espectrofotometria UV/Visível, com célula de um cm e leitura da absorvância em $\lambda = 580$ nm. Sensibilidade = 0,1 ppm para 25 litros de ar.
Formaldeído de outros aldeídos (LODGE Jr, 1988)	Reação dos aldeídos com 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona hidrocloreto (MBTH) a 0,05% em solução aquosa para formação de um composto catiônico azul.	Bomba de amostragem + dois borbulhadores conectados em série, contendo 35 mL, cada um, da solução absorvedora de MBTH. Vazão de coleta = 0,5 L min ⁻¹ Tempo de coleta = 24 horas	Espectrofotometria UV/Visível, com célula de um cm e leitura da absorvância em $\lambda = 628$ nm. Sensibilidade = 0,03 ppm para 25 litros de ar.

Tabela 18. Métodos de Determinação de CC no ar (Continuação).

CC (Referência)	Princípio do Método	Sistema de Coleta	Técnica Analítica
Aldeídos C ₁ a C ₅ (LODGE Jr, 1988)	Reação dos CC de baixo peso molecular com solução ácida de 2,4-DNPH. As hidrazonas formadas são extraídas, concentradas e analisadas por cromatografia.	Bomba de amostragem + dois borbulhadores conectados em série, contendo 10 mL, cada um, da solução ácida absorvedora de 2,4-DNPH. Vazão de coleta = 0,5 - 1,5 L min ⁻¹ Volume de ar = 5 a 30 litros	Cromatografia líquida de alta resolução em fase reversa. Detetor de UV (CLAE-UV) - λ = 254 nm ou 360 nm - Loop de 5 a 20 μ L - pressão = 1900 psi. Sistema isocrático. Solvente de Eluição: Acetonitrila/H ₂ O (70%/30%)(v/v)
Acetaldeído, acroleína, valeraldeído, furfural e crotonaldeído (WU & HEE, 1995)	Reação dos aldeídos com o O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzil) hidroxilamina hidrocloreto (PFBHA), formando oximas derivadas.	Bomba de amostragem + tubo adsorvente contendo 200/100 mg de Tenax GC(80/100 Mesh), impregnados com 20% (p/p) de PFBHA. Vazão de coleta = 10 a 50 mL min ⁻¹ Tempo de coleta = 4 ou 8 horas	As oximas derivadas são desorvidas com 2 mL de hexano e analisadas por CG-EM com coluna capilar DB 1701, 30m x 0,32 mm. Sensibilidade: 0,025 ppm de acroleína, para 24 litros de ar.
CC de C ₁ a C ₁₄ (GROSJEAN <i>et al.</i> , 1996; SAKURAGAWA <i>et al.</i> , 1999; GROSJEAN & GROSJEAN, 2002)	Reação dos CC com solução ácida de 2,4-DNPH. As hidrazonas formadas são extraídas e analisadas por CLAE-UV, CLAE/diodo array (CLAE-DA) e CL/EM com ionização química.	O ar passa por cartuchos de C18, impregnados com solução ácida de 2,4-DNPH. Vazão de coleta = 0,55 a 0,77 L min ⁻¹ Tempo de coleta = 4 horas	As hidrazonas formadas são eluídas com acetonitrila ou acetonitrila/água e analisadas por CLAE-UV, isocrático, em λ = 360, 385 e 430 nm; gradiente, com (CLAE-DA) em λ = 200 a 600 nm; e CL/EM-ionização química.

Tabela 18. Métodos de Determinação de CC no ar (Continuação).

CC (Referência)	Princípio do Método	Sistema de Coleta	Técnica Analítica
Formaldeído e outros CC no ar ambiente (WINBERRY JR. <i>et al.</i> , 1999; ASTM D5197-03)	Reação dos CC com um leito ácido de 2,4-DNPH. As hidrazonas formadas são extraídas e analisadas por CLAE-UV.	Bomba de amostragem + dois cartuchos de 300 mg de sílica gel, conectados em série, impregnados com solução ácida de 2,4-DNPH e antecedidos por sistemas de eliminação do ozônio. Vazão de coleta = 0,8 a 2 L min ⁻¹ . Tempo de coleta = 5 min a 24 horas.	As hidrazonas formadas são eluídas com 5 mL de acetonitrila e analisadas por CLAE-UV em sistema isocrático. Solvente de eluição = acetonitrila/água, 60/40%. Gradiente para outros CC.
Crotonaldeído (NIOSH 3516)	Reação do crotonaldeído com uma solução tampão de hidroxilamina/formato e medida do pulso polarográfico causado pela redução da oxima do crotonaldeído	Bomba de amostragem portátil + dois borbulhadores (impingers), conectados em série, contendo, cada um, 10 mL da solução absorvedora de hidroxilamina tamponada em pH 5. Vazão de coleta = 0,1 a 0,2 L min ⁻¹ Tempo de coleta = 10 a 480 min (8 h)	A solução absorvedora é tratada com solução tampão de formato e a oxima do crotonaldeído é determinada por Polarografia de Pulso Diferencial. Sensibilidade = não determinada Faixa do método = 2,9 a 29 mg m ⁻³ para 12 litros de ar.
Formaldeído em poeira têxtil e de madeira (NIOSH 5700)	Reação dos CC com solução ácida de 2,4-DNPH. As hidrazonas formadas são extraídas e analisadas por CLAE-UV.	Bomba de amostragem pessoal + amostrador IOM de fração inalável + filtro de membrana de PVC, 25 mm de diâmetro e 5 mm de poro. Vazão de coleta = 2,0 L min ⁻¹ Volume de ar = 240 a 1050 L a 2 µg m ⁻³	Extração dos filtros com 10 mL de água destilada, a 37 °C por 4 horas, seguido de adição de 3 mL de 2,4-DNPH em acetonitrila a uma alíquota de 1 mL da solução aquosa extraída. Análise das hidrazonas por CLAE-UV, λ = 365 nm Sensibilidade = 0,08 µg por amostra

Tabela 18. Métodos de Determinação de CC no ar (Continuação).

CC (Referência)	Princípio do Método	Sistema de Coleta	Técnica Analítica
Aldeídos (NIOSH 2529; NIOSH 2538; NIOSH 2539 e NIOSH 2541) (OSHA 052 e 068)	Reação dos aldeídos com a 2-(hidroximetil) piperidina e análise cromatográfica das oxazolidinas derivadas.	Bomba de amostragem pessoal + tubo contendo duas seções de 120/60 mg de XAD 2, impregnadas com 10% de 2-(hidroximetil)piperidina. Vazão de coleta = 0,01 a 0,1 L min ⁻¹ (*) Volume a coletar = 1 a 36 L a 3 ppm(*) (*) diferente para cada método.	As oxazolidinas derivadas dos aldeídos são extraídas com tolueno sob sonicação de 30 a 60 minutos e analisadas por cromatografia a gás, com DIC e CG-EM. Sensibilidade = 1 a 5 µg/amostra(*) (*) variável para cada método.
Formaldeído (NIOSH 2016)	Reação dos CC com um leito ácido de 2,4-DNPH. As hidrazonas formadas são extraídas e analisadas por CLAE-UV.	Bomba de amostragem + cartucho de 350 mg de sílica gel, impregnado com solução ácida de 2,4-DNPH. Vazão de coleta = 0,1 a 1,5 L min ⁻¹ . Volume a coletar = 1 L a 0,3 mg m ⁻³ e 15 L a 2,5 mg m ⁻³ .	As hidrazonas formadas são eluídas com 10 mL de acetonitrila e analisadas por CLAE-UV em $\lambda = 360 \pm 2$ nm. Solvente de eluição = 45% acetonitrila / 55% água, isocrático. Sensibilidade = 0,09 µg/amostra
Formaldeído (NIOSH 3500)	Reação do formaldeído com o ácido cromotrópico em presença de ácido sulfúrico, com formação de um composto colorido.	Bomba de amostragem + conjunto de cassete com filtro de membrana de PTFE de 37 mm e 1 µm de poro e dois impingers contendo 20 mL de solução aquosa de 1% de bisulfito de sódio. Vazão de coleta = 0,2 a 1,0 L min ⁻¹ Volume a coletar = 1 a 100 L a 3 ppm	As amostras são tratadas com uma mistura de ácido cromotrópico + ácido sulfúrico e o composto colorido formado é determinado por espectrofotometria de absorção no visível, em $\lambda = 580$ nm e célula de um cm.. Sensibilidade = 0,5 µg/amostra

Tabela 18. Métodos de Determinação de CC no ar. (Continuação).

CC (n° do método)	Princípio do Método	Sistema de Coleta	Técnica Analítica
Cetonas 1 (NIOSH 1300)	Adsorção de cetonas como, acetona, MIBC, ciclohexanona, e outras, em carvão ativado, seguido de desorção com solvente e análise cromatográfica	Bomba de amostragem pessoal + tubo contendo duas seções de 100/50 mg de carvão ativado. Vazão de coleta = 0,01 a 0,2 L min ⁻¹ Volume a coletar = 0,5 a 3 L para acetona e 1 a 10 L para as demais.	Dessorção das amostras com um mL de CS ₂ , durante 30 minutos, seguido de análise em cromatógrafo a gás com DIC. Sensibilidade = 0,02 mg/amostra
COVs - Screening (NIOSH 2549)	Adsorção de aldeídos, cetonas, ésteres e outros compostos orgânicos voláteis sobre múltiplos adsorventes, seguido de desorção térmica e análise cromatográfica.	Bomba de amostragem pessoal + tubo contendo 90 mg de carbopack Y - 115 mg de carbopack B - 150 mg de carboxen 1003, separados. Vazão de coleta = 0,01 a 0,05 L min ⁻¹ Volume a coletar = 1 a 6 litros	Dessorção térmica dos compostos seguida de análise por cromatografia acoplada à espectrometria de massas (DT-CG-EM). Sensibilidade = 100 ng/tubo ou menos.
Aldeídos e cetonas no Ar urbano usando trap criogênico (LEVART & VEBER, 2001)	Retenção dos CC em um trap criogênico seguido de reação com 2,4-DNPH e análise cromatográfica das hidrazonas.	Bomba de amostragem + trap de vidro resfriado com N ₂ líquido para condensação dos CC. Vazão de coleta = não disponível Volume a coletar = não disponível	As hidrazonas formadas são analisadas diretamente por CLAE com detetor diodo array (CLAE-DA). Sensibilidade = não disponível.
Formaldeído no ar em ambiente interno (ASTM D5014-94(2000)e1)	Reação com 3-metil-2-benzotiazolinona hidrocloreto (MBTH) e análise colorimétrica.	Coleta com monitor passivo por difusão contendo 5 mL da solução MBTH. Tempo de coleta = 15 min a 24 horas	Análise da hidrazona por espectrofotometria UV/Visível, com célula de um cm. Sensibilidade = 0,008 ppm para 24h.

Os cartuchos Sep-Pak[®] de C18, por sua vez, não são comprados prontos para uso. Estes devem ser impregnados com a solução ácida de 2,4-DNPH no próprio laboratório que os vai utilizar. Como consequência, as quantidades de 2,4-DNPH e do ácido utilizados, além da natureza deste último, podem variar substancialmente de um estudo para outro, causando diferenças nos resultados de concentrações de CC entre diferentes laboratórios (GROSJEAN & GROSJEAN, 2002).

García-Alonso e Pérez-Pastor (GARCÍA-ALONSO & PÉREZ-PASTOR, 1998) realizaram a determinação de formaldeído, acetaldeído, propanona, butanal e propanal no ar utilizando os cartuchos de sílica gel e de C18 impregnados com solução ácida de 2,4-DNPH e concluíram que: a) os resultados das concentrações médias determinadas nos cartuchos de sílica gel foram superiores aos obtidos com os cartuchos de C18; b) os de propanona e butanal obtidos nos cartuchos de sílica gel foram significativamente superiores aos obtidos nos cartuchos de C18; c) cartuchos impregnados no laboratório apresentaram resultados similares aos adquiridos comercialmente, já impregnados.

Grosjean & Grosjean (GROSJEAN & GROSJEAN, 2002) realizaram estudo comparativo entre cartuchos de sílica gel e C18, envolvendo 32 CC e encontrou um elevado grau de correlação ($r = 0,9$) para 26 dos 32 CC estudados. A correlação entre sílica gel e C18 foi muito pobre para acetona ($r = 0,30$), 2-butanona ($r = 0,31$) e biacetil (dimetil glioxal) ($r = 0,55$). Os autores encontraram também que as concentrações de acetona determinadas com cartuchos de C18 foram substancialmente mais baixas do que as determinadas em cartuchos de sílica gel e que as concentrações de acroleína, crotonaldeído, 2-pentanona, glioxal e metilglioxal medidas em sílica gel se correlacionaram muito bem com as medidas feitas em C18. Os autores demonstraram preocupação em relação à acetona, um dos CC mais abundantes nas atmosferas urbanas, sugerindo que os inventários de resultados de concentração compilados pelas agências de controle ambiental, podem estar subestimando os

níveis de acetona no ar se as medidas forem feitas utilizando-se cartuchos de C18. No estudo, os autores realizaram a quantificação dos CC por cromatografia líquida de alta eficiência associada a um espectrômetro de massas com ionização química (CLAE-EM/IQ).

Em recente estudo, Ho e Yu (HO & YU, 2004) apresentaram uma nova metodologia para a determinação de CC atmosféricos envolvendo a coleta das amostras de ar com tubos adsorventes contendo tenax impregnado com 2,3,4,5,6-pentafluorofenil hidrazina (PFPH), à vazão de 100 mL min^{-1} , seguida de dessorção térmica dos derivados CC-PFPH (hidrozonas) e da quantificação por CG/EM. Os autores realizaram a comparação do método proposto com o método de referência que utiliza cartuchos de sílica gel impregnados com solução ácida de 2,4-DNPH e quantificação por CLAE-UV, chegando às seguintes conclusões: a) os limites de detecção do método proposto foram 2-12 vezes mais baixos do que os atingidos com o método de referência para um mesmo volume de ar; b) a maior vantagem quanto aos limites de detecção ocorreu especialmente para formaldeído e acetaldeído; c) o método proposto apresentou maior seletividade, por se tratar de um detetor de espectros de massas, maior sensibilidade e melhor resolução dos picos cromatográficos; d) não houve diferença significativa nos resultados de concentrações obtidos pelos dois métodos em amostras de ambiente e de exaustores de cozinha. Os CC utilizados nesse estudo foram o formaldeído, o acetaldeído, o propanal, o butanal, o heptanal, o octanal, a acroleína, o 2-furfural, o benzaldeído, o p-tolualdeído, o glioxal e o metil glioxal.

1.3.5.1. Reação com a 2,4-DNPH

A 2,4-DNPH é o reagente derivatizante mais empregado na determinação dos CC no ar devido a sua alta seletividade e velocidade de reação em temperatura ambiente. A sua reação com os CC, catalizada em meio ácido, é uma das mais conhecidas para a caracterização desses compostos. A reação ocorre por adição nucleofílica à carbonila seguida de eliminação de água para a formação das 2,4-dinitrofenilhidrazonas (2,4-DNPH_o). Esta reação está representada na Figura 9.

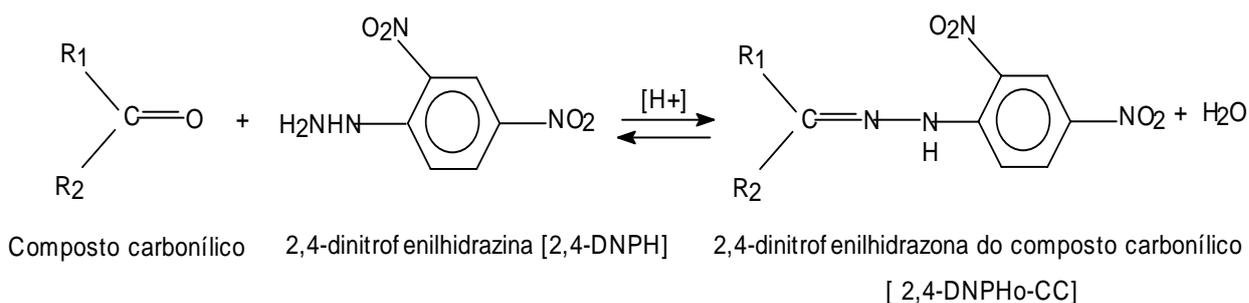


Figura 9. Reação dos CC com a 2,4-DNPH, formando as hidrazonas das carbonilas (2,4-DNPH_o-CC).

Ao contrário da reação de derivação em fase líquida, que ocorre nos métodos que utilizam líquidos absorvedores, o mecanismo de reação de derivação que ocorre nos cartuchos impregnados ainda não é bem entendido e pode ocorrer tanto em um filme de fase líquida como em um sistema gás-sólido. Devido ao grande excesso do reagente 2,4-DNPH presente nos cartuchos, a reação de derivação pode ocorrer mais rapidamente nos sólidos do que nos meios líquidos (VAIRAVAMURTHY, 1992).

1.3.5.2. A Solução da 2,4-DNPH

A pureza da solução de 2,4-DNPH é extremamente importante, pois dela dependem os níveis dos brancos e, conseqüentemente, os limites de detecção dos métodos analíticos. A preparação e purificação geralmente envolvem processos lentos, trabalhosos e que demandam o consumo e o descarte de quantidades consideráveis de solventes tóxicos, como o tetracloreto de carbono e a acetonitrila (GROSJEAN & GROSJEAN, 1995; GROSJEAN *et al.*, 1996; SAKURAGAWA *et al.*, 1999; ANDRADE, 2001).

Um processo de purificação recentemente desenvolvido com o intuito de minimizar o descarte desses produtos consiste em uma única extração inversa, com água, de uma solução orgânica da 2,4-DNPH, conforme descrito a seguir (ANDRADE, 2001).

- a) prepara-se uma solução 0,1% (m/v) de 2,4-DNPH em acetonitrila/tetracloreto de carbono/ácido fosfórico (85:14:1%, v/v/v);
- b) realiza-se uma extração com água, sob agitação leve (200 mL de água para 50 mL de solução);
- c) adiciona-se 20 mL de CCl₄ e estoca-se a solução em frasco âmbar contendo bagueta magnética;
- d) caso possível, coloca-se um cartucho de C18 ou de sílica gel impregnado com a solução ácida de 2,4-DNPH na entrada do frasco, para funcionar como armadilha para os CC atmosféricos que possam contaminar a solução;
- e) antes de usar, a solução é agitada por 5 minutos e deixada em repouso por mais 5 minutos.

No procedimento acima, a fase orgânica é reaproveitada para novas extrações com água, sendo que, antes de cada nova extração, acrescenta-se acetonitrila. Antes de utilizar a solução, é feita uma análise da mesma pelo mesmo método que será utilizado para as amostras, para avaliar a presença de contaminação. Caso isto ocorra, deve-se realizar uma nova extração (ANDRADE, 2001; CORRÊA, 2003). Vários autores têm utilizado diferentes concentrações da 2,4-DNPH, variando, na maioria dos casos, entre 0,1 e 0,5% (ANDRADE *et al.*, 1995; SAKURAGAWA *et al.*, 1999; PIRES & CARVALHO, 1999; WINBERRY JR., 1999; ANDRADE, 2001).

O ácido mais recomendado para a preparação da solução ácida de 2,4-DNPH é o fosfórico, já que os outros testados (ácido clorídrico, nítrico e oxálico) apresentam valores elevados de branco e de background e divisão dos picos cromatográficos (SAKURAGAWA, 1999).

1.3.5.3. Impregnação dos Cartuchos

A impregnação dos cartuchos geralmente é feita utilizando-se o seguinte procedimento: a) antes do uso os cartuchos são lavados com acetonitrila ou acetonitrila e metanol, subseqüentemente, e secos com fluxo de nitrogênio de alta pureza; b) em seguida, com auxílio de uma bureta ou de uma seringa, faz-se passar lentamente através desta um volume entre 1 e 3 mL da solução ácida de 2,4-DNPH, a uma vazão de, aproximadamente, 5 mL min⁻¹; c) os cartuchos são secos com nitrogênio ou ar seco, ultra puros, por um curto período de tempo (3 minutos), ou em dessecador, por cerca de 24 horas. No caso de usar a secagem com gás, recomenda-se utilizar dois cartuchos em série na saída do cilindro, antes de passar nos cartuchos que estão sendo secados, para evitar qualquer contaminação; d) depois de secos os cartuchos devem ser fechados com tampas apropriadas e vedados com fita teflon,

envoltos em papel alumínio para proteger da luz e guardados em recipiente hermético (dessecador ou embalagens com fecho hermético), dentro dos quais devem ser colocados dois filtros impregnados com a 2,4-DNPH. O conjunto deve ser mantido sob refrigeração (GROSJEAN *et al.*, 1996; SAKURAGAWA *et al.*, 1999; PIRES & CARVALHO, 1999; WINBERRY *et al.*, 1999; ANDRADE, 2001; CORRÊA, 2003).

Trabalhos mais recentes têm utilizado cartuchos de sílica gel, já impregnados com a 2,4-DNPH, adquiridos comercialmente, evitando, desta forma, a perda de tempo com os demorados processos de purificação de reagentes e de preparação de cartuchos em laboratório e as praticamente inevitáveis contaminações provenientes dos mesmos. O método TO-11 da US EPA recomenda o uso de cartuchos impregnados adquiridos comercialmente (WINBERRY *et al.*, 1999; MONTERO *et al.*, 2001; GROSJEAN & GROSJEAN, 2002; JURVELIN *et al.*, 2003; HO & YU, 2004; UCHIYAMA *et al.*, 2004). Esses cartuchos devem ser importados, têm custo elevado e têm um tempo de vida limitado, o que impede de serem estocados. Além disso, o número de amostras coletadas é limitado pelo número de cartuchos adquiridos e, se não reaproveitados, contribuem para o aumento da quantidade de resíduos sólidos do laboratório. O reaproveitamento dos cartuchos só seria possível através dos procedimentos de impregnação realizados no próprio laboratório.

1.3.5.4. Interferência do Ozônio Atmosférico

Tem sido relatado na literatura, ainda que de forma contraditória, a interferência que o ozônio atmosférico exerce sobre as coletas de amostras de ar utilizando-se cartuchos Sep-Pak de C18 e de sílica gel. De um modo geral, os relatos são de que o ozônio pode reagir com a 2,4-DNPH do cartucho, consumindo-a e reduzindo a quantidade disponível para reagir com os CC atmosféricos; pode degradar as hidrazonas formadas durante a coleta; e os

produtos de degradação das hidrazonas podem coeluir com as hidrazonas formadas; e pode formar CC por reação com os substratos de coleta dos cartuchos (VAIRAVAMURTHY, 1992; GARCÍA-ALONSO & PÉREZ-PASTOR, 1998; PIRES & CARVALHO, 1999; ANDRADE, 2001; MCCLENNY *et al.*, 2001).

Alguns autores concluíram que o ataque do ozônio pode ocorrer, tanto na dupla ligação C=N das 2,4-DNPHo-CC, alterando a recuperação dos CC e gerando um derivado da 2,4-DNPH, como na dupla ligação C=C do CC insaturado da hidrazona, gerando um artefato positivo para os CC de massa molar menor do que o CC insaturado de origem. As concentrações de ozônio estudadas foram de até 300 ppbv (GROSJEAN *et al.*, 1996; ANDRADE, 2001).

Em dois estudos realizados na cidade de Denver, USA, para a determinação das concentrações atmosféricas de formaldeído, acetaldeído e acetona, os autores não utilizaram armadilhas para ozônio por considerarem que as concentrações do ozônio medidas (raramente excederam a 80 ppbv) eram muito baixas e não provocariam impacto nas concentrações dos CC determinados (ANDERSON *et al.* 1994; ANDERSON *et al.*, 1996).

Para evitar a interferência do ozônio, são propostos alguns sistemas de remoção (armadilhas) que devem ser utilizados durante as coletas, conectados nas extremidades dos cartuchos impregnados de maneira que o ar aspirado passe primeiramente pela armadilha. O método de remoção de ozônio que tem sido utilizado é o que consiste na reação deste com o Iodeto de Potássio (KI), cristalino, ou em solução, contido em tubos de vidro, ou impregnado em filtros de celulose ou nas paredes de um tubo denuder (GROSJEAN *et al.*, 1996; PIRES & CARVALHO, 1999; WINBERRY *et al.*, 1999; ANDRADE, 2001, GROSJEAN & GROSJEAN, 2002; CORRÊA, 2003; JUVELIN *et al.*, 2003; HO & YU, 2004).

Ainda que a interferência do ozônio na determinação de CC atmosféricos seja um fato comprovado na literatura científica, é necessário estar atento para alguns métodos

propostos por instituições e mesmo por estudos recentes, que não incluíram o uso dos sistemas de remoção de ozônio (NIOSH 2016; NIOSH 2018; SANDNER & HOLLENDER, 2001), o que pode contribuir para a geração de resultados anômalos. Por outro lado, a US EPA, promoveu revisões nos seus métodos anteriores e adotou no seu Compendium Method TO-11A, sistemas de remoção do ozônio como parte do seu trem de amostragem (WINBERRY *et al.*, 1999).

Tubos de sílica gel, contendo uma pré-camada de KI para a remoção prévia do ozônio, já são comercializados prontos para serem utilizados (SKC INC., 2004). Da mesma forma, já existem no mercado cartuchos removedores de ozônio, contendo cerca de 1g de KI granulado (WATERS CO.). Estes cartuchos também devem ser conectados antes dos cartuchos impregnados

O sistema de remoção de ozônio mais simples de ser preparado em laboratório é constituído de dois filtros de celulose impregnados com uma solução de KI 5%, colocados dentro de um suporte apropriado e conectados antes dos cartuchos de coleta dos CC. Na preparação, os filtros de celulose são embebidos com a solução de KI 5%, colocados em vidro de relógio e levados para secar em estufa a 50 - 60 °C por cerca de 45 minutos. Em seguida, os filtros são envoltos em papel alumínio, em grupos de dois, colocados em sacos herméticos, tipo os utilizados em congelamentos e guardados em dessecador a vácuo (ANDRADE, 2001).

1.3.5.5. Amostragem dos CC Utilizando Cartuchos Sep-Pak Impregnados com 2,4-DNPH

A amostragem de CC no ar utilizando cartuchos Sep-Pak é um procedimento simples cujo sistema consiste de uma bomba de amostragem, uma mangueira de tygon, silicone ou teflon, de tamanho apropriado, o cartucho impregnado com a 2,4-DNPH e o

sistema de remoção do ozônio. A vazão de coleta está na faixa de 0,1 a 2 L min⁻¹ e o tempo de amostragem pode variar de 10 min a 24 horas (vide Tabela 18) a depender do ambiente e do objetivo da amostragem. Nos centros urbanos, ambientes internos e de trabalho as vazões de coleta mais utilizadas estão entre 0,2 e 2 L min⁻¹ e os tempos de amostragem não são maiores do que 4 horas, para evitar a ocorrência de breakthrough (GROSJEAN *et al.*, 1996; PIRES & CARVALHO, 1999; WINBERRY *et al.*, 1999; ANDRADE, 2001; MONTERO *et al.*, 2001; GROSJEAN & GROSJEAN, 2002; CORRÊA, 2003; HO & YU, 2004).

Diferente dos tradicionais tubos adsorventes, o enchimento dos cartuchos Sep-Pak de C18 e de sílica gel, geralmente é constituído de material particulado relativamente fino, de 55 a 100 µm, resultando em uma elevada perda de carga e em um grande impedimento para a utilização de bombas portáteis de amostragem pessoal, principalmente nas vazões normalmente utilizadas (entre 0,2 e 1 L min⁻¹) que são de extrema importância nos estudos de Higiene Ocupacional. Hoje já são comercializados tubos adsorventes e cartuchos contendo sílica gel, bem como, novos tipos de cartuchos, que possibilitam o uso dessas bombas de amostragem pessoais (SANDNER & HOLLENDER, 2001; NIOSH 2016; WATERS CO). O mesmo não tem acontecido com os cartuchos de C18, embora haja relato de que foi possível utiliza-los em conjunto com as bombas pessoais, com vazões entre 0,5 e 2 L min⁻¹ (CORRÊA, 2003).

É importante estar atento também para o fato de que, apesar de várias metodologias propostas apontarem para a possibilidade de se coletar as amostras de ar por longos períodos, por exemplo, 24 horas (vide Tabela 18), alguns estudos realizaram amostragens de 20 minutos a 4 horas, demonstrando uma preocupação com a possível ocorrência de breakthrough (GROSJEAN *et al.*, 1996; PIRES & CARVALHO, 1999; SAKURAGAWA *et al.*, 1999; GROSJEAN & GROSJEAN, 2002). Isto deve ser levado em consideração, principalmente nos estudos dos ambientes internos e de exposição ocupacional,

nos quais as concentrações são, em geral, mais elevadas e a amostragem tem que ser representativa da jornada inteira de trabalho. Nestes casos, será necessário coletar várias amostras consecutivas em uma única jornada de trabalho.

Alguns autores têm recomendado que os cartuchos sejam mantidos envolvidos em folhas de papel alumínio durante a amostragem e a estocagem, como forma de prevenir a exposição à luz, o que poderia causar uma significativa produção de CC, gerando falsos positivos. Antes do uso, os cartuchos, envoltos em papel alumínio, devem ser mantidos em geladeira, no escuro. Após as coletas sugere-se que os cartuchos sejam enrolados com teflon e estocados em geladeira, de preferência dentro de embalagens herméticas contendo filtros de celulose impregnados com 2,4-DNPH, onde devem permanecer até a análise (VAIRAVAMURTHY, 1992; GARCÍA-ALONSO & PÉREZ-PASTOR, 1998; PIRES & CARVALHO, 1999; ANDRADE, 2001).

1.3.5.6. Necessidade de Brancos

Um número mínimo de cartuchos impregnados deve ser separado como brancos de campo e de meio para que se possa ter uma avaliação fidedigna do nível de contaminação que acontece no transporte e no armazenamento das amostras. Os brancos devem acompanhar as amostras por todo o percurso e ser analisados do mesmo modo que estas. Os seus resultados deverão ser abatidos das amostras reais. Além disso, influenciarão diretamente nos limites de detecção e de quantificação do método.

García-Alonso e Pérez-Pastor (GARCÍA-ALONSO & PÉREZ PASTOR, 1998) demonstraram que houve um aumento de mais do que cinco vezes nas concentrações de formaldeído, acetaldeído e butanal nos brancos estocados à temperatura ambiente por até 15 dias e que, para a acetona, a contaminação foi observada após 20 minutos de estocagem. Os

autores observaram que nenhuma mudança ocorreu quando os cartuchos foram estocados sob refrigeração durante cinco dias e concluíram que, cartuchos recentemente preparados deveriam ser estocados a 4 °C por não mais do que cinco dias.

Embora haja consenso quanto à necessidade dos brancos, o número mínimo necessário destes é variável e depende de cada laboratório (do grau de contaminação de cada um), de cada ambiente onde serão feitas as coletas e do julgamento dos profissionais envolvidos. Alguns trabalhos têm relatado o número e os tipos de brancos utilizados nos estudos (ANDERSON *et al.*, 1994; GROSJEAN *et al.*, 1996; GARCÍA-ALONSO & PÉREZ-PASTOR, 1998; CHRISTENSEN *et al.*, 2000; MONTERO *et al.*, 2001; CORRÊA, 2003; JURVELIN *et al.*, 2003; HO & YU, 2004), mas não se aborda o tipo de tratamento dado aos resultados dos mesmos. Os métodos analíticos propostos pelo NIOSH orientam a que se separe entre dois e dez brancos de campo e entre seis e dez brancos de meio para cada lote de amostras coletadas (NIOSH 2016; NIOSH 2018; NIOSH 3500; NIOSH 1300; NIOSH 3516), mas isto representa um inconveniente em razão do custo relativo aos cartuchos e às análises. Como exemplo da variabilidade no número de brancos utilizados nos estudos citamos MONTERO e colaboradores, que analisaram um branco para cada lote de seis amostras (MONTERO *et al.*, 2001), sem esclarecer se estes eram brancos de campo ou de meio e JURVELIN e colaboradores, que utilizaram apenas quatro brancos de campo para todo o estudo (JURVELIN *et al.*, 2003). Já HO e YU (HO & YU, 2004) relatam que foram tomados brancos de campo para cada evento de amostragem, mas não esclarecem os tipos e o número de brancos utilizados.

O método TO-11, da US EPA, orienta a que um mínimo de três brancos de cartuchos sejam analisados antes das coletas quanto ao teor de formaldeído nos mesmos, que não deve ultrapassar a 150 ng/cartucho. Caso este valor seja atingido, um número maior de

brancos devem ser analisados. Em se confirmando a situação, toda a batelada de cartuchos deve ser desprezada e uma nova batelada deve ser avaliada (WINBERRY *et al.*, 1999).

1.3.5.7. Análise das Hidrazonas Formadas

Várias técnicas analíticas podem ser utilizadas na quantificação das hidrazonas dos CC (vide Tabela 18). Na atualidade, as que estão sendo mais utilizados são aquelas que envolvem a cromatografia líquida de alta eficiência com sistemas de detecção por UV (CLAE-UV), por diode array (CLAE-DA) e por espectrometria de massas com ionização química (CLAE-EM/IQ). O método de quantificação por CLAE-UV é, sem dúvida, o mais antigo e popular dos três, e ainda é o indicado pela US EPA (TO-11A), juntamente com o CLAE-EM/IQ. O método por CLAE-DA representa uma melhora na seletividade, mas o sistema CLAE-EM/IQ é que tem sido apontado como o mais sensível e seletivo de todos, melhorando as informações sobre as estruturas dos compostos e possibilitando a quantificação de misturas de difícil separação como, por exemplo, a dupla acroleína-acetona, que tem demandado muito esforço na otimização da fase móvel (VAIRAVAMURTHY *et al.*, 1992; GROSJEAN & GROSJEAN, 1995; GROSJEAN *et al.*, 1996; SAKURAGAWA *et al.*, 1999; GROSJEAN & GROSJEAN, 2002). Infelizmente é um sistema extremamente caro e, por isso, disponível em poucos laboratórios do Brasil. Por esta razão, será apresentado a seguir um resumo do método de análise das hidrazonas utilizando o sistema CLAE-UV.

As hidrazonas formadas são eluídas dos cartuchos das amostras coletadas e dos brancos com volumes de acetonitrila variando entre 2 e 10 mL, aferidos em balão volumétrico. A velocidade de eluição deve ser em torno de 5 mL min⁻¹. Uma alíquota da solução eluída (por exemplo, 20 µL) é injetada no CLAE-UV, dotado de coluna cromatográfica (geralmente de C18) e sistema isocrático ou gradiente, utilizando-se,

diferentes solventes como fase móvel e comprimentos de onda na faixa de 360 a 430 nm. A vazão da fase móvel geralmente está em torno de 1 mL min⁻¹. A pressão do sistema varia entre 1700 e 2200 psi (GROSJEAN & GROSJEAN, 1995; GROSJEAN *et al.*, 1996; ANDRADE, 2001). Como exemplos de fase móvel tem-se a mistura metanol/acetonitrila/água, na proporção 74,5:0,5:25% (v/v/v) utilizada por ANDRADE (ANDRADE, 2001), a mistura acetonitrila/água/tetrahidrofurano nas proporções 40:20:40% (v/v/v) utilizada por SAKURAGAWA e colaboradores (SAKURAGAWA *et al.*, 1999), ou 54:36:10% (v/v/v), utilizada por GROSJEAN e colaboradores (GROSJEAN *et al.*, 1996).

Os padrões das hidrazonas para a elaboração da curva de calibração podem ser adquiridos prontos para boa parte dos CC, ou sintetizados no próprio laboratório, como ocorre em grande parte dos estudos (GROSJEAN & GROSJEAN, 1995; GROSJEAN *et al.*, 1996; ANDRADE, 2001).

A estabilidade das amostras coletadas é sempre uma preocupação em todos os métodos de monitoramento atmosférico. Nas determinações de CC utilizando cartuchos Sep-Pak impregnados com 2,4-DNPH, alguns autores têm adotado diferentes intervalos de tempo entre a coleta e a extração das hidrazonas, variando de três dias até duas semanas (CORRÊA, 2003) e da eluição dos cartuchos até as análises dos extratos eluídos, até um máximo de 4 semanas (PIRES & CARVALHO, 1999). Tem sido um consenso a recomendação de que as amostras ou extratos sejam mantidos sob refrigeração até a determinação (PIRES & CARVALHO, 1999; JURVELIN *et al.*, 2003; HO & YU, 2004). O método TO-11 da US EPA recomenda que após a amostragem, os cartuchos sejam estocados a uma temperatura de 4 °C por, no máximo, duas semanas. Se períodos mais longos forem necessários, o método recomenda extrair os cartuchos com acetonitrila e estocar os extratos em frascos de estocagem de longo tempo por, no máximo, um mês (a 4 °C). Além disso, alerta para o fato de se as

amostras tiverem que ser mantidas não refrigeradas antes das análises, que isso não ocorra por mais do que dois dias (WINBERRY *et al.*, 1999).

Alguns autores têm relatado a formação de picos duplos nas análises cromatográficas, seja por CG ou por CLAE, resultantes da presença de isômeros das 2,4-DNPH_O formadas (VAIRAVAMURTHY, 1992; GARCÍA-ALONSO & PÉREZ-PASTOR, 1998; UCHIYAMA *et al.*, 2003), mas este aspecto não tem sido considerado na maioria dos estudos consultados. Uchiyama e colaboradores (UCHIYAMA *et al.*, 2003) sugerem ainda que se adicione ácido fosfórico às soluções padrões e aos extratos eluídos das amostras para formar uma solução ácida a 0,02 - 1%. Segundo os autores isto evita possíveis erros analíticos provocados pela presença dos isômeros *E/Z* (estereoisômeros) das 2,4-DNPH_O. No entanto, nenhum dos demais artigos consultados, adotou esta orientação.

1.4. EXPOSIÇÃO DOS TRABALHADORES DAS CARVOARIAS

Conforme apresentado nas seções anteriores, a queima da madeira é sabidamente uma fonte de emissão de centenas de substâncias químicas para a atmosfera, entre elas os compostos carbonílicos. Apesar disso, pouquíssimos estudos foram realizados envolvendo o ramo de atividade da produção de carvão vegetal, principalmente sobre a exposição dos trabalhadores. Devido às precárias condições de trabalho ainda encontradas nos dias de hoje na maioria das carvoarias existentes, os estudos têm se concentrado nas questões relativas à organização de trabalho, aos riscos de acidentes e de intoxicação por monóxido de carbono, ao desconforto térmico, às relações trabalhistas, aos fatores ergonômicos e político-sociais e à exposição à poeira do carvão (DIAS *et al.*, 2002; ZUCHI, 2002; KATO *et al.*, 2005).

Ré-Poppi e Silva (RÉ-POPPI & SILVA, 2001) estimaram a dose de HPAs inalada por carvoeiros a partir das medidas das concentrações dos HPAs emitidos de um único forno que

queimava eucalipto, construído para esta finalidade. Os autores encontraram níveis elevados de concentrações de HPAs a uma distância de 1,5 m do forno. Em estudo complementar, utilizando este mesmo forno, Barbosa estimou o risco de câncer pulmonar de um trabalhador de carvoaria a partir das concentrações de HPAs determinadas (BARBOSA, 2002). É um ótimo ponto de partida, mas são apenas estudos pilotos, realizados fora do ambiente real e não envolveram a coleta sistematizada de amostras da zona respiratória dos trabalhadores (amostras pessoais). Além disso, restringiram-se aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Um estudo pioneiro sobre riscos ocupacionais e biomarcadores urinários de exposição a fumaça de madeira, realizado nas carvoarias da região norte de Salvador, Bahia, determinou concentrações médias de naftaleno e pireno, obtidas na zona respiratória dos trabalhadores, em torno de $11,50 \mu\text{g m}^{-3}$ e $0,81 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente e mostrou que esses trabalhadores tinham uma exposição sistêmica a compostos genotóxicos. É um estudo inédito que não envolveu a determinação dos CC, no qual a autora alertava para a necessidade de confirmação dos dados, em virtude do pequeno número de amostras coletadas e do fato de que apenas uma única jornada de trabalho foi avaliada (KATO, 2003; KATO *et al.*, 2004).

Apesar da queima da madeira ser uma das fontes de emissão de CC para a atmosfera (Tabelas 5 e 6), não foi encontrado qualquer estudo envolvendo a determinação destes compostos no ar inalado por trabalhadores de carvoarias no Brasil ou no mundo, sendo, portanto, totalmente desconhecido os níveis de exposição ocupacional dos trabalhadores a essas substâncias. Essa ausência de informações tem dificultado a ação dos órgãos de fiscalização e de vigilância à saúde dos trabalhadores no tocante ao estabelecimento de mecanismos de prevenção da exposição e de controle ambiental.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS DIVERSOS

Os equipamentos e materiais, bem como os reagentes utilizados no presente estudo estão relacionados a seguir.

- Aquecedor - agitador, Ikamag Ret.
- Balança analítica Sartorius, modelo 42, com precisão de 0,1 mg.
- Balança analítica Mettler, modelo H54AR, com precisão de 0,01 mg.
- Banho ultra-som Arruda, modelo 151/V.
- Bomba de vácuo.
- Bomba de amostragem pessoal marca SKC INC., modelo Air Check 2000.
- Bomba de amostragem pessoal marca SKC INC., modelo 224-PCXR3.
- Calibrador digital de vazão marca SKC INC., modelo Accuflow.
- Carregador de baterias de Ni/Cd marca SKC INC.
- Cartuchos Sep-Pak, contendo 360 mg de suporte sólido impregnados com C18, da Waters (Sep-Pak[®] Classical Cartridges).
- Cassetes de poliestireno, de 37 mm de diâmetro, de duplo corpo.
- Cromatógrafo a líquido de alta eficiência marca Perkin Elmer, série 200, com detetor UV/Vis e bomba com eluição de solventes binária.
- Coluna cromatográfica ZORBAX ODS, C18, 25 cm x 4,6 mm ID, 5 µm, marca HP.

- Coluna cromatográfica LICHROSPHER® 100, RP 18, 25 cm x 4,6 mm DI, 5 µm.
- Filtros de celulose, Whatman 41 e FRAMEX.
- Integrador marca VARIAN/Intralab, modelo 4290.
- Paquímetro, marca MITUTOYO, com precisão de 0,05 mm.
- Seringa de vidro de 50 µL, marca Hamilton.
- Sistema de filtração Millipore / Filtros Millipore para solventes orgânicos de 0,45 µm.
- Sistema de purificação de água, Barnstead, modelo E-pure.
- Suportes tipo tripé, para fixar as bombas de amostragem nas coletas estacionárias.
- Termohigrômetro marca Pacer, modelo DH 300.
- Termohigrômetro-anemômetro marca Kestrel, modelo 3000.

2.2. REAGENTES

- Ácido fosfórico concentrado, grau p.a – Merck.
- Ácido sulfúrico, grau p.a – Merck.
- Acetonitrila, grau HPLC – Merck.
- Acetaldeído, grau p.a – Merck.
- Acroleína, grau p.a – Merck.
- Benzaldeído, grau p.a – Aldrich.
- Butanal, grau para síntese – Merck.
- Ciclohexanona, grau p.a – Merck.
- Ciclopentanona, grau p.a – Merck.
- Crotonaldeído, grau p.a – Merck.

- 2,4 - Dinitrofenilhidrazina, grau p.a – Fluka.
- Etanol, grau HPLC – Merck.
- 2 - Etilhexanal, grau p.a – Merck.
- Formaldeído, grau p.a - Merck .
- Furfural, pureza 98%, fornecido pela BRASKEN - Pólo Petroquímico de Camaçari, Ba.
- Heptanal, grau p.a – Merck.
- Hexanal, grau p.a – Merck.
- 2-Hexenal, grau p.a – Merck.
- Iodeto de Potássio grau p.a - 99% KI / 75% Iodo - Farm. Bras. - INCASA.
- Isobutiraldeído (Isobutanal), grau p.a – Merck.
- Metanol, grau HPLC – Merck.
- Metil Etil Cetona (2 - Butanona), grau p.a – Merck.
- Nitrogênio UP, Air Liquid e AGA.
- Octanal, 99% - Aldrich.
- 2 - Pentenal, grau p.a – Merck.
- Propanal, grau para síntese – Merck.
- Propanona, grau p.a – Merck.
- Tetracloreto de carbono, grau p.a – Merck.

2.3. CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE 2,4-DNPH

A concentração da solução de 2,4-DNPH é um dos parâmetros dos quais depende diretamente a capacidade de coleta dos cartuchos Sep-Pak C18 e os níveis contaminação dos brancos. As concentrações de 2,4-DNPH testadas neste estudo foram, respectivamente, 0,05% e 0,2%. O uso de soluções impregnadoras com baixas concentrações de 2,4-DNPH é preferido por apresentarem baixos níveis de contaminação dos brancos.

2.4. PREPARO DAS SOLUÇÕES DE 2,4 – DNPH

As soluções de 0,05% (m/v) a 0,2% (m/v) de 2,4-DNPH foram preparadas pesando-se, respectivamente, 0,1 g a 0,4 g do sólido puro em balança analítica com precisão de 0,1 mg e dissolvendo-o em 120 mL de acetonitrila grau HPLC, 78 mL de água ultra-pura e 2 mL de ácido fosfórico concentrado. Em seguida realizou-se uma extração com 2 mL de tetracloreto de carbono, grau para análise (p.a.). As soluções foram analisadas para avaliar possíveis contaminações e, quando necessário, realizaram-se novas extrações com tetracloreto de carbono, até atingir pureza aceitável (ausência de picos de formaldeído, acetaldeído e propanona). As soluções foram estocadas em frasco âmbar, na geladeira, a 4°C.

2.5. SÍNTESE DAS HIDRAZONAS DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS

As 2,4-DNPHo utilizadas neste estudo foram todas sintetizadas de acordo com método tradicional descrito na literatura (ANDRADE, 2001; SHRINER *et al.*, 1983), apresentado a seguir.

- ❖ Em erlenmeyer de 100 mL dissolveu-se 0,8 g de 2,4-DNPH (grau p.a) em 4 mL de ácido sulfúrico concentrado (grau p.a), pela adição lenta deste último. Em seguida, acrescentou-se, lentamente e sob agitação, 6 mL de água ultra-pura. À solução quente, adicionou-se lentamente e também sob agitação, 20 mL de etanol grau HPLC.
- ❖ A solução de cada composto carbonílico foi preparada dissolvendo-se 1,0 g do composto em 50 mL de etanol (grau HPLC). A esta solução, foi adicionada à solução de 2,4-DNPH recém preparada e deixou-se a mistura resultante em repouso por cerca de 30 minutos, à temperatura ambiente. A mistura foi filtrada e os cristais de 2,4-DNPHo foram submetidos a processos de recristalização.
- ❖ A recristalização das 2,4-DNPHo foi feita dissolvendo-se os cristais inicialmente obtidos em 60 mL de etanol (grau HPLC) previamente aquecido. Quando houve solubilização imediata da 2,4-DNPHo sólida, acrescentou-se água ultra-pura (no máximo, 5 mL) até o ponto de turbidez.
- ❖ Na preparação da hidrazona do propanal foi necessário adicionar mais 35 mL de etanol aquecido aos 60 mL iniciais. As soluções, ainda quentes, foram filtradas a vácuo, utilizando-se filtros Whatman # 41 e os recipientes contendo os filtrados foram fechados com parafilm[®] ou filme plástico e deixados em repouso, à temperatura ambiente, até completar a recristalização (cerca de 12 horas). As 2,4-DNPHo foram filtradas com filtro Whatman 41, secas em dessecador a vácuo e protegidas da luz e, finalmente, estocadas em recipientes bem fechados, devidamente identificados.
- ❖ Foram sintetizadas as hidrazonas dos seguintes compostos carbonílicos: Acetaldeído, Benzaldeído, Butanal, 2-Butanona, Ciclohexanona, Ciclopentanona, 2-Etil hexanal, Formaldeído, Furfural, Hexanal, 2-Hexenal, Isobutanal, Octanal, 2-Pentenal e

Propanona. A escolha desses compostos foi feita com base na composição química da fumaça da madeira, conforme apresentado nas Tabelas 5 e 6 e nos compostos disponíveis no Instituto de Química. A hidrazona da acroleína não pode ser sintetizada, pois não possuíamos a acroleína pura.

2.6. PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÕES DAS HIDRAZONAS

Inicialmente, preparou-se uma solução padrão estoque com concentração em torno de $30 \mu\text{g mL}^{-1}$, em acetonitrila grau HPLC, de todas as hidrazonas disponíveis. Para isso, as hidrazonas sintetizadas foram pesadas, em balança analítica com precisão de 0,01 mg e, em seguida, foram dissolvidas em acetonitrila grau HPLC, aferindo-se o volume final em balão volumétrico. As concentrações reais de cada composto foram obtidas a partir das massas pesadas das hidrazonas e já foram expressas como o respectivo composto carbonílico, evitando assim, a aplicação de fatores de correção nos cálculos finais.

As massas pesadas e as concentrações de cada 2,4-DNPHo-carbonílico na solução padrão estoque de $30 \mu\text{g mL}^{-1}$, encontram-se na Tabela 19, expressas como concentração da própria hidrazona e como concentração em termos do composto carbonílico. Esta solução foi armazenada em balão volumétrico.

As soluções padrões de trabalho utilizadas na preparação das curvas de calibração e na determinação dos limites de detecção e de quantificação da metodologia analítica foram preparadas a partir de alíquotas da solução estoque de $30 \mu\text{g mL}^{-1}$, por diluição em acetonitrila grau HPLC. Este método de preparação foi preferido como forma de preservar a pureza das hidrazonas sólidas mediante o iminente e reconhecido risco de contaminação das mesmas, principalmente por acetona, nos ambientes de laboratórios químicos (VAIRAVAMURTHY,

1992; PIRES & CARVALHO, 1999; ANDRADE, 2001, CORRÊA, 2003). Isto porque o método mais adequado de preparação dos padrões analíticos (RIBANI *et al.*, 2004) envolveria a pesagem das hidrazonas sólidas para cada padrão a ser preparado, acarretando numa exposição prolongada dos sólidos puros à atmosfera contaminada do laboratório, principalmente considerando a proximidade deste em relação aos laboratórios do Departamento de Química Orgânica, onde são utilizadas grandes quantidades de acetona como solvente, conforme relatado por Andrade (ANDRADE, 2001). A solução padrão estoque foi armazenada no congelador, vedada com fita teflon e protegida da luz (recipiente envolvido em folha de papel alumínio). As curvas de calibração foram preparadas utilizando-se pelo menos cinco padrões diluídos de concentração dentro da faixa de trabalho dos métodos (entre 15 e 600 ng mL⁻¹). Os padrões foram injetados pelo menos três vezes, mantendo o erro entre as injeções em, no máximo, 5%.

A inclusão da acroleína só foi possível mediante a doação de uma solução padrão de acroleína-hidrazona, 41,2 µg mL⁻¹, pelo Departamento de Química da Universidade Estadual da Bahia - UNEB. Aliquotas desta solução padrão foram adicionadas às soluções padrões diluídas, obtidas a partir do estoque de 30 µg mL⁻¹. O mesmo aconteceu posteriormente com o furfural, que foi cedido por uma empresa do pólo petroquímico de Camaçari e por isso não pode ser utilizado na etapa inicial das avaliações.

Tabela 19. Concentrações Reais das Hidrazonas e dos Compostos Carbonílicos Presentes na Solução Padrão Estoque de $30 \mu\text{g mL}^{-1}$ (para um volume de 25 mL).

Composto Carbonílico (CC)	$M_r^{(a)}$ do CC	M_r da DNPHo	Fator de Correção	Massa da 2,4-DNPHo (mg)	Conc 2,4-DNPHo ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Conc corrigida do CC ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Formaldeído	30,03	210,2	0,1429	5,60	224,0	32,01
Acetaldeído	44,05	224,2	0,1965	4,00	160,0	31,44
Acetona	58,08	238,2	0,2438	3,20	128,0	31,21
Acroleína	56,06	236,2	0,2374	(*)	(*)	(*)
Furfural	96,08	276,2	0,3479	(*)	(*)	(*)
Propanal	58,08	238,20	0,2438	2,70	108,0	26,33
Isobutanal	72,11	252,2	0,2859	2,60	104,0	29,73
Butanal	72,11	252,2	0,2859	2,70	108,0	30,88
Butanona	72,11	252,2	0,2859	2,80	112,0	32,02
Ciclopentanona	84,12	264,2	0,3183	2,30	92,00	29,29
Benzaldeído	106,1	286,2	0,3707	2,00	80,00	29,66
2-Pentenal	84,12	264,2	0,3183	2,10	84,00	26,74
Ciclohexanona	98,14	278,3	0,3527	2,30	92,00	32,45
2-Hexenal	98,14	278,3	0,3527	2,10	84,00	29,63
Hexanal	100,2	280,3	0,3574	2,20	88,00	31,45
2-Etil hexanal	128,2	308,3	0,4158	1,90	76,00	31,60
Octanal	128,2	308,3	0,4158	1,70	68,00	28,28

(*) Substâncias não contidas nessa solução padrão estoque.

^(a) M_r = massa molar relativa (peso molecular); Fonte: IUPAC

2.7. PREPARAÇÃO E IMPREGNAÇÃO DOS CARTUCHOS SEP-PAK[®] C18 PARA AS COLETAS

Para minimizar o risco de contaminação, os cartuchos Sep-Pak[®] C18 só foram preparados 24 horas antes de serem utilizados, seguindo-se o seguinte procedimento (GROSJEAN *et al.*, 1996; DE ANDRADE *et al.*, 1998; ANDRADE, 2001):

- Limpeza do interior da capela com acetonitrila;
- Lavagem de toda a vidraria com metanol e acetonitrila;
- Lavagem dos cartuchos, mergulhando-os em metanol (grau HPLC) contido em um recipiente de vidro, onde permaneceram por cerca de 10 minutos;
- Secagem dos cartuchos com lenços de papel umedecidos com acetonitrila;
- Passagem de 4 mL de acetonitrila por cada cartucho (a partir da extremidade mais longa), utilizando-se uma seringa de vidro previamente limpa conforme procedimento acima (Figura 10);
- Passagem lenta de 2 a 3 mL de solução ácida de 2,4-DNPH através dos cartuchos, a uma vazão de aproximadamente 5 mL min^{-1} , a partir da extremidade mais curta (Figura 10);
- Secagem dos cartuchos em corrente de nitrogênio UP por cerca de 5 minutos. Na saída da linha de nitrogênio foram conectados dois cartuchos em série, impregnados com solução de 2,4-DNPH, para prevenir contaminação dos cartuchos que estavam sendo preparados;
- Após a secagem, os cartuchos foram fechados com tampas apropriadas, enrolados com fita teflon e folhas de papel alumínio e colocados em sacos de plástico herméticos (utilizados para congelamento de alimentos). Os sacos contendo os cartuchos foram

guardados dentro de vasilhames de plásticos ou dessecador e colocados no congelador. Dentro de cada saco e do vasilhame foram colocados dois filtros de celulose impregnados com solução de 2,4 DNPH para servirem de armadilha para qualquer composto carbonílico presente na atmosfera que pudesse vir a contaminar os cartuchos preparados.

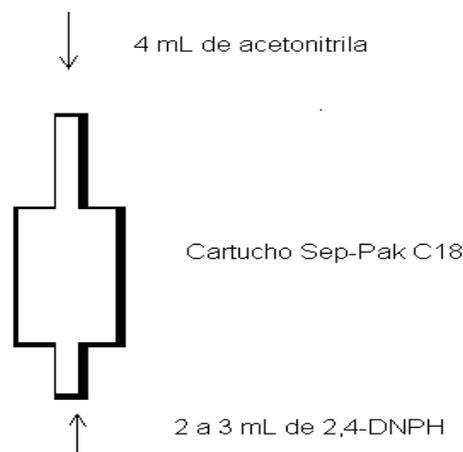


Figura 10. Procedimento de lavagem e impregnação dos cartuchos Sep-Pak[®] C18.

2.8. PREPARAÇÃO DAS ARMADILHAS DE OZÔNIO

Para prevenir a interferência do ozônio durante as amostragens de ar utilizou-se uma armadilha de ozônio composta de um cassete de 37 mm de diâmetro contendo dois filtros de celulose impregnados com solução de KI 5%, conforme sugerido por Andrade (ANDRADE, 2001). Os cassetes de 37 mm foram preferidos em lugar dos de 47 mm devido ao fato de serem mais cômodos para os trabalhadores durante as amostragens pessoais.

Os filtros de celulose impregnados com solução de KI 5% foram preparados da seguinte maneira:

- Filtros de celulose, da marca FRAMEX, foram cortados de modo a se adequarem ao diâmetro interno dos cassetes de 37 mm;
- Em seguida foram submersos em uma solução de KI 5%, colocados em vidros de relógio e levados a uma estufa aquecida entre 50 e 60 °C, onde foram deixados por 45 minutos;
- Os filtros secos foram enrolados em folhas de papel alumínio, aos pares, e guardados em sacos de plástico herméticos, dentro de um dessecador a vácuo.

2.9. AMOSTRAGEM DO AR

As coletas dos compostos carbonílicos no ar, nas carvoarias, foram realizadas utilizando-se sistemas compostos de:

- ✓ Bombas de amostragem pessoal, da SKC INC (EUA), modelos: Air Check 2000 e 224-PCXR-3;
- ✓ Suportes para amostragem em baixa vazão, da SKC INC (EUA), incluindo mangueira;
- ✓ Dispositivos controladores de pressão (para as bombas Air Check 2000);
- ✓ Calibrador digital de vazão, modelo AccuFlow, da SKC INC (EUA);
- ✓ Suportes, tipo tripé, para as amostragens estacionárias;

Os compostos carbonílicos foram coletados aspirando-se o ar ambiente com o auxílio de bombas de amostragem pessoais, operando a vazões de 0,1 L min⁻¹, fazendo-o passar através

de dois cartuchos Sep-Pak C18 impregnados com a solução ácida de 2,4-DNPH, conectados em série. Os sistemas foram montados de maneira que o ar entrasse nos cartuchos a partir das extremidades mais curtas, isto é, no mesmo sentido em que foram impregnados com a solução de 2,4-DNPH. O segundo cartucho, chamado de controle ou *backup*, serviu para avaliar a eficiência da coleta do primeiro cartucho (principal ou analítico), através da verificação da ocorrência de *breakthrough*. Na extremidade do segundo cartucho foi conectado um cassete contendo os dois filtros de celulose impregnados com solução de KI 5%, que atuaram como armadilha de ozônio, conforme mostrado na Figura 11 (ANDRADE, 2001).

Foram utilizados cartuchos impregnados inicialmente com solução ácida de 2,4-DNPH 0,05% e, posteriormente, com solução ácida de 2,4-DNPH 0,2%, preparadas conforme procedimento já descrito.

As temperaturas e umidades relativas do ar foram medidas utilizando-se um termohigrômetro, marca Pacer, modelo DH 300 e um termohigrômetro-anemômetro, marca Kestrel, modelo 3000.

Após as coletas, o cartucho principal e o de controle foram separados, fechados com tampa e fita teflon, enrolados em folhas de papel alumínio, colocados em sacos plásticos com fecho hermético e mantidos refrigerados até a eluição e análise.

Cartuchos impregnados, preparados no mesmo lote que os utilizados nas coletas, foram separados como brancos de campo e de meio (do substrato dos cartuchos), visando identificar possíveis contaminações das amostras. Inicialmente separou-se um cartucho como branco de campo e um como branco de meio, para, no máximo, seis amostras coletadas. Os brancos de campo foram abertos e fechados no mesmo local em que as amostras foram montadas e identificadas, enquanto os brancos de meio foram colocados juntos com as amostras coletadas sem, contudo, terem sido abertos após a preparação.

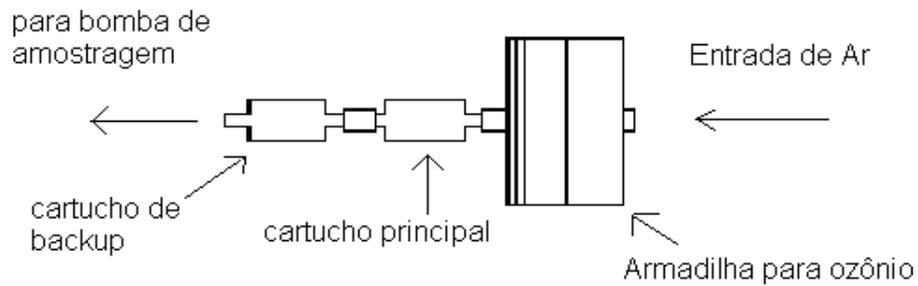


Figura 11. Sistema de coleta de compostos carbonílicos com armadilha para ozônio.

2.9.1. Amostras Pessoais

Amostras pessoais foram coletadas fixando-se o sistema de coleta na gola da camisa do trabalhador e a bomba de amostragem na cintura do mesmo, conforme mostrado na Figura 12. Para alguns dos trabalhadores tivemos que fornecer camisa (alguns ainda trabalhavam nus da cintura para cima) e cinturão, para que fosse possível prender a bomba de amostragem e o sistema de coleta nos mesmos.

As amostras pessoais foram coletadas com o objetivo de obter uma estimativa qualitativa e quantitativa dos compostos carbonílicos inalados pelos trabalhadores durante o exercício de suas atividades.

Neste estudo, optamos por coletar as amostras pessoais em trabalhadores que ocupavam os cargos de carbonizador e de forneiro, por serem, geralmente, os mais expostos.

Outras funções e atividades que também demandam preocupação poderão ser alvos de avaliações posteriores.



Figura 12. Coleta de amostra de ar na zona respiratória de um trabalhador (Fonte: SKC INC.).

2.9.2. Amostras Estacionárias

Amostras estacionárias foram coletadas fixando-se a bomba de amostragem e o sistema de coleta em suportes tipo tripé, na altura média equivalente à zona de respiração, ou seja, a cerca de 1,60 m do solo. Essas amostras foram coletadas com o objetivo de obter uma estimativa do nível de contaminação de algumas zonas de circulação de trabalhadores, nas proximidades dos fornos que estivessem, preferencialmente, na fase inicial de carbonização, isto é, entre o primeiro e o terceiro dia de carbonização. Nessa fase é quando os compostos mais voláteis são emitidos em maiores quantidades.

Como este estudo foi mais direcionado para a adequação da metodologia analítica para futuras aplicações na avaliação da exposição ocupacional dos trabalhadores das carvoarias, não foram coletadas amostras estacionárias consecutivas em diferentes fases da carbonização

visando conhecer o perfil dos compostos carbonílicos emitidos em cada fase. Isso poderá ser feito em estudos posteriores.

2.9.3. Vazão das Bombas de Amostragem

Testes iniciais revelaram que as bombas de amostragem pessoais utilizadas não suportavam operar em vazões acima de $0,7 \text{ L min}^{-1}$, que têm sido as mais habitualmente utilizadas em vários estudos (GROSJEAN *et al.*, 1996; DE ANDRADE *et al.* 1998; PIRES & CARVALHO, 1999; ANDRADE, 2001). Isso em virtude da elevada perda de carga imposta pelos enchimentos dos cartuchos utilizados. Por essa razão, adotou-se a vazão mais facilmente atingida, de modo que a bomba de amostragem pudesse funcionar por um período de, pelo menos, 4 horas. Esta vazão foi em torno de $0,1 \text{ L min}^{-1}$, obtida utilizando-se os suportes de baixa vazão recomendados pelo fabricante das bombas (SKC INC.). Considerando que as coletas das amostras nas carvoarias seriam feitas nas proximidades das fontes de emissões dos compostos carbonílicos, a adoção de uma vazão de coleta mais baixa é a melhor estratégia quando se pretende realizar coletas por tempos maiores e ao, mesmo tempo, reduzir a possibilidade de saturação dos cartuchos e a ocorrência de *breakthrough*.

As bombas de amostragem foram calibradas antes do início de cada coleta de amostra utilizando-se um sistema idêntico ao da própria amostragem (dois cartuchos impregnados com 2,4-DNPH, conectados em série, seguidos de um cassete com filtro impregnado com solução de KI 5%), conectado entre a bomba de amostragem e o calibrador digital. Ao final das coletas, as vazões das bombas foram medidas da mesma maneira que na calibração, para que pudéssemos conhecer o erro na variação das vazões. O erro aceitável foi determinado a partir da equação 4, mostrada a seguir.

$$\%E = \frac{|\text{Vazão inicial} - \text{Vazão final}|}{\text{Vazão inicial}} \times 100 \quad [\text{Equação 4}]$$

Como muitas amostras foram coletadas em condições ambientais críticas, por exemplo, com muita fumaça presente e em temperatura ambiente elevada (coletas estacionárias próximas aos fornos de carbonização), algumas bombas pararam ou apresentaram erros na variação das vazões acima do valor recomendado pela OSHA (OSHA, Evaluation Guidelines for Air Sampling Methods Utilizing Chromatographic Analysis, 1999) e pelo NIOSH (NIOSH, General Considerations for Sampling Airbornes Contaminants, 1994), que é de 5%. Para aproveitar o máximo possível das amostras coletadas, foram consideradas como válidas todas as amostras cujo erro na variação da vazão foi menor do que 10%. Esta consideração tem um pequeno reflexo na exatidão global do método, mas que não afetará as conclusões do estudo, não sendo por isto, considerada como significativa.

A vazão utilizada no cálculo do volume de ar coletado foi o resultado da média aritmética das vazões inicial e final.

2.9.4. Tempo de Amostragem

Para obter uma amostra representativa de uma jornada de trabalho de 8 horas é recomendável que o tempo total de coleta seja de, no mínimo, 70% da jornada (LEIDEL *et al.*, 1977; FUNDACENTRO, 1996), ou seja, 5,6 horas (336 minutos). A forma de menor custo e mais fácil seria mediante a coleta de uma amostra única durante, pelo menos, 70% da jornada de trabalho, mas a ocorrência de *breakthrough* seria praticamente inevitável. Nestas sentido, a coleta de amostras consecutivas de tempos menores durante a jornada de trabalho é o mais

recomendável. A concentração média ponderada no tempo para cada composto carbonílico pode ser obtida a partir das concentrações parciais das amostras consecutivas, utilizando-se a equação 5 abaixo.

$$C_{\text{mpt}} = \frac{\sum C_i \cdot T_i}{\sum T_i} \quad [\text{Equação 5}]$$

onde, C_{mpt} = concentração média ponderada referente ao período total avaliado;

C_i = concentração média ponderada em cada amostra consecutiva coletada;

T_i = tempo de coleta de cada amostra consecutiva (em minutos ou horas).

Como só foi possível utilizar baixas vazões (em torno de $0,1 \text{ L min}^{-1}$ - cerca de 1/10 das vazões que foram habitualmente utilizadas em outros estudos), acredita-se que seria possível adotar tempos de amostragem maiores do que aqueles dos estudos anteriores, reduzindo ao máximo o número de amostras necessárias para caracterizar uma jornada inteira de trabalho. Para confirmar esta hipótese foram testados tempos de amostragem entre 60 e 360 minutos.

Os testes iniciais foram conduzidos levando-se em conta a eficiência de coleta dos cartuchos utilizados. Esta por sua vez, é influenciada pela vazão de coleta, pela quantidade do substrato de coleta (cerca de 360mg de C18 em cada cartucho), pela concentração da 2,4 DNPH utilizada na impregnação dos mesmos, pela quantidade e concentração de compostos carbonílicos e outras misturas presentes na atmosfera e pela temperatura. Estudos prévios encontraram que a umidade relativa não influi na eficiência de coleta (GROSJEAN, 1991 *apud* GROSJEAN, 1996, p. 2692).

A eficiência da coleta das amostras foi avaliada utilizando-se dois cartuchos conectados em série, conforme já descrito (item 2.9; Figura 11). A presença de compostos carbonílicos nos cartuchos controles (*backup*) foi comparada estatisticamente com os resultados encontrados nos dos brancos.

2.9.5. Locais e Períodos das Amostragens

As amostragens foram realizadas em quatro carvoarias localizadas nos Municípios de Pojuca, Cardeal da Silva e Conde, na região Nordeste do Estado da Bahia, cujas localizações aproximadas estão mostradas no mapa de Figura 13. Todas elas estão distribuídas às margens das rodovias BA 093 e Linha Verde, a distâncias entre 70 e 150 km da cidade de Salvador. As carvoarias serão, a partir de agora, identificadas como CARV A, CARV B, CARV C e CARV D. Na Tabela 20 estão apresentadas as coordenadas centrais dos três municípios mais próximos de onde as carvoarias estão localizadas, bem como o tipo da madeira que estava sendo carbonizada e as datas em que foram realizadas as coletas.

A escolha destas carvoarias se deu em função da localização e facilidade de acesso de cada uma, do tamanho da bateria de fornos, do nível da produção de carvão na ocasião das coletas e da infra-estrutura mínima existente para a realização do estudo (sala ou local coberto para deixar os equipamentos e materiais e para a preparação das coletas). Coincidentemente duas carvoarias fabricavam o carvão a partir da carbonização do Pinho e duas a partir do Eucalipto. Dados da literatura (SCHAUER *et al.*, 2001) indicam que os perfis qualitativos dos CC presentes na fumaça emitida pela queima destes dois tipos de madeira são semelhantes, conforme apresentado na Tabela 6, razão pela qual se decidiu dar continuidade aos trabalhos nestas duas últimas carvoarias.



Figura 13. Municípios onde estão localizadas as carvoarias incluídas no estudo.

Tabela 20. Carvoarias, Localização, Datas das Coletas e Tipo de Madeira Utilizada.

Carvoaria	Localização		Tipo de Madeira	Nº de Fornos	Data da Coleta
	(coordenadas) ^(a)				
	Latitude (Sul)	Longitude (Oeste)			
CARV A	11°48'45"	37°33'45"	Pinho	40 (A e B)*	11 e 18/09/2003
CARV B	11°56'15"	37°52'30"	Pinho	72 (A, B,C)*	09/10/2003
CARV C	11°56'15"	37°52'30"	Eucalipto	49 – B*	25/03/2004
CARV D	12°26'15"	37°52'50"	Eucalipto	92	01 e 15/04/2004

* Número de fornos nas baterias A, B e C. ^(a) Fonte: MAPA, 2004.

2.10. PROCEDIMENTO DE ANÁLISE DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS

A análise dos compostos carbonílicos envolveu duas etapas, as quais serão detalhadas a seguir. São elas: a) eluição dos cartuchos Sep-Pak C18 das amostras e brancos; b) análises dos extratos eluídos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), em um sistema gradiente munido de bomba com eluição de solvente binária e detetor de UV/Visível.

2.10.1 Eluição dos Cartuchos

Antes do início dos trabalhos a capela foi toda limpa com acetonitrila. As hidrazonas dos compostos carbonílicos formadas nos cartuchos (2,4-DNPHo) foram eluídas com acetonitrila grau HPLC para um volume final de 5 mL, aferido em balão volumétrico. A acetonitrila foi passada através dos cartuchos a uma vazão máxima de 5 mL min^{-1} , utilizando-se seringas de vidro de 5 mL, previamente limpas com acetonitrila. A eluição foi feita em direção oposta à da amostragem, isto é, a partir da extremidade mais longa dos cartuchos.

Antes de ser utilizada nas eluições dos cartuchos a acetonitrila foi analisada para detectar possíveis contaminações.

As amostras eluídas, quando não analisadas de imediato, foram armazenadas em freezer, nos próprios balões volumétricos, que foram vedados com fita teflon e envoltos em papel alumínio. O tempo de armazenagem foi de, no máximo, duas semanas. Após as análises, as amostras eluídas foram transferidas para frascos de vidro âmbar e estocadas em freezer, tomando-se os mesmos cuidados adotados para com os balões volumétricos.

2.10.2. Métodos Cromatográficos

Para analisar as hidrazonas eluídas dos cartuchos foram utilizados três métodos cromatográficos, denominados aqui de Método “0”, Método “1” e Método “2”. As condições cromatográficas de cada método estão descritas a seguir.

a) MÉTODO “0”

Nesse método utilizou-se uma coluna cromatográfica ZORBAX ODS, C18; 4,6 mm x 25 cm x 5 μ m e foram empregadas duas fases móveis com as seguintes composições: metanol/acetonitrila/água - 74,5/0,5/25% (v/v/v) como fase A e metanol 100%, como fase B. A vazão de eluição foi de 1,0 mL min⁻¹ e o detetor UV foi selecionado em λ = 365 nm e operado nas faixas de sensibilidade 0,05 e 0,1 AUFS. O volume injetado foi de 20 μ L e a programação do gradiente foi a seguinte: nos primeiros 10 minutos a fase móvel foi mantida com 100% de A; entre o 10º e o 20º minutos a composição foi mudada para 100% de B e foi mantida assim até o 26º minutos, quando, então, foi retornada à condição de 100% de A, no 32º minutos.

b) MÉTODO “1”

No Método “1” a coluna cromatográfica utilizada foi uma Lichrospher[®] 100, RP18; 25cm x 4,6 mm DI x 5 μ m. Também foram empregadas duas fases móveis com as seguintes composições: acetonitrila/água - 75/25% (v/v), como fase A e acetonitrila 100%, como fase B. A vazão de eluição foi de 0,8 mL min⁻¹ e o detetor de UV foi operado em sensibilidade de 0,05 AUFS. O volume injetado e o comprimento de onda

foram mantidos os mesmos. A programação do gradiente foi a seguinte: nos primeiros 6 minutos a fase móvel foi mantida com 100% de A; entre o 6º e o 11º minutos a composição foi mudada para 90% de B e foi mantida assim até o 20º minutos, quando, então, foi retornada à condição de 100% de A, no 25º minutos.

c) MÉTODO “2”

No Método “2” a coluna cromatográfica utilizada também foi a Lichrospher[®] 100, RP18; 5 µm x 25 cm. As duas fases móveis empregadas tinham as seguintes composições: metanol/acetonitrila/água - 74,5/0,5/25% (v/v/v), como fase A e metanol 100%, como fase B. A vazão de eluição, o comprimento de onda e a sensibilidade do detetor foram idênticos aos do Método “1”. O volume injetado e o comprimento de onda também foram mantidos os mesmos. A programação do gradiente foi a seguinte: nos primeiros 12 minutos a fase móvel foi mantida com 100% de A; entre o 12º e o 20º minutos a composição foi mudada para 90% de B e foi mantida assim até o 26º minutos, quando, então, foi retornada à condição de 100% de A, no 32º minutos.

O Método “0” foi utilizado, na fase inicial do estudo, na avaliação do perfil de CC na fumaça da queima da madeira, para fins de otimização da separação cromatográfica das hidrazonas, nos testes de eficiência de coleta dos cartuchos impregnados e na definição dos parâmetros de coleta (tempo de coleta, vazão das bombas de amostragem e concentração da solução impregnadora dos cartuchos Sep-Pak C18). Os Métodos “1” e “2” resultaram da otimização do Método “0” e foram utilizados para a quantificação e confirmação das hidrazonas dos compostos carbonílicos.

Apesar de se dispor de dois métodos cromatográficos para a quantificação dos CC presentes nas amostras coletadas, apenas o Método “1” foi utilizado para esta finalidade. Isto porque a manipulação das amostras e brancos, bem como o tempo em que estas permaneciam armazenadas na geladeira aumentava consideravelmente o risco de contaminação das mesmas, principalmente para compostos como formaldeído, acetaldeído, propanona e butanona, que são amplamente utilizados no Instituto de Química, especialmente no Departamento de Química Orgânica, localizado no andar inferior, imediatamente abaixo ao do laboratório no qual estavam sendo feitas as análises. O Método “2” foi utilizado prioritariamente para a confirmação dos CC presentes nos cartuchos.

A mudança da resposta (sensibilidade) dos CC estudados em função do comprimento de onda adotado foi testada para λ igual a 365, 385 e 430 nm (GROSJEAN *et al.*, 1996).

As concentrações dos CC foram calculadas pelo método da padronização externa, através das curvas de calibração dos métodos, considerando-se as alturas dos picos cromatográficos. Os cálculos das concentrações dos CC, no extrato eluído e no ar, foram realizados com o auxílio de planilhas Excel.

Amostras muito concentradas foram diluídas para que as alturas dos picos dos CC caíssem dentro da faixa de trabalho das curvas de calibração.

Padrões de calibração foram analisados diariamente, antes e entre as amostras, para avaliação da estabilidade das curvas analíticas. Quando se mostrou necessário, as curvas foram corrigidas e os cálculos das amostras foram realizados com base nestas novas curvas.

2.10.3. Eficiência de Recuperação dos Compostos Carbonílicos

A avaliação da eficiência de recuperação dos CC coletados foi feita realizando-se uma segunda eluição dos cartuchos principais naquelas amostras que apresentaram misturas de muitos componentes ou elevado nível de contaminação. Neste sentido, as amostras mais complexas foram as coletadas em pontos fixos (amostras estacionárias). Para alguns cartuchos controles que apresentaram elevado *breakthrough* também foi feita uma segunda eluição para a avaliação da eficiência de recuperação.

2.10.4. Limites de Detecção e de Quantificação

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) dos métodos analíticos foram determinados de duas maneiras:

a) nos testes iniciais, realizados com a coluna ZORBAX ODS - Método "0", os limites de detecção dos CC foram estimados para uma sensibilidade de 0,05 AUFS a partir dos níveis das 2,4-DNPHo detectados nos brancos dos cartuchos Sep-Pak C18 impregnados com a solução ácida a 0,05% de 2,4-DNPH. Injetou-se soluções padrões até encontrar a concentração que apresentou sinal duas vezes maior do que o ruído, abaixo do que os valores de concentração obtidos para as amostras foram considerados abaixo do limite de detecção.

b) nos testes realizados posteriormente, com a coluna LICHROSPHER[®] 100, os LD e LQ foram determinados avaliando-se inicialmente o nível de ruído dos brancos (acetonitrila e cartuchos impregnados com 2,4-DNPH) para uma sensibilidade de 0,05 AUFS e, a partir destes, construindo-se uma curva de calibração, cujo padrão mais baixo

foi o que deu uma resposta equivalente a cerca de duas vezes o ruído medido. O desvio padrão da regressão da curva obtida foi calculado e os valores dos LD e LQ foram determinados pelas equações 6 e 7 (OSHA, Evaluation Guidelines for Air Sampling Methods Utilizing Chromatographic Analysis, 1999; RIBANI *et al.*, 2004).

$$LD = 3s/A \quad \text{[Equação 6]}$$

$$LQ = 10s/A \quad \text{[Equação 7]}$$

onde, s = desvio padrão da linha de regressão

A = coeficiente angular da curva

Para os CC que apresentaram elevado nível de fundo nos cartuchos de brancos, os LD foram determinados a partir dos resultados dos respectivos brancos, considerando-se uma relação sinal/ruído = 2. Nesses casos, os LQ foram os próprios limites inferiores das curvas de calibração.

Os LD e LQ como concentrações no ar foram determinados considerando-se um volume de ar de 24 litros, que corresponde a uma coleta de 240 minutos à vazão de $0,1 \text{ L min}^{-1}$.

2.10.5. Confirmação dos Compostos Carbonílicos Presentes nas Amostras

Como não havia disponibilidade de técnicas analíticas mais apropriadas para a identificação de CC, como a espectrometria de massas com ionização química conjugada com a cromatografia líquida, por exemplo, utilizada em vários estudos (GROSJEAN & GROSJEAN, 1995; GROSJEAN *et al.*, 1996; SAKURAGAWA *et al.*, 1999; GROSJEAN & GROSJEAN,

2002), a confirmação inicial da presença de cada CC nas amostras foi feita adotando-se os seguintes critérios:

- Comparação dos tempos de retenção (Tr) e tempos de retenção relativos (TRR) dos CC da amostra com as faixas de Tr e de TRR do respectivo CC, obtidos através da injeção de vários padrões em diferentes dias e níveis de concentração. O formaldeído foi o carbonílico adotado como referência para os cálculos dos TRR. A butanona também foi utilizada como uma referência opcional para os cálculos dos TRR dos CC que eluíam após a mesma. Desta forma é possível corrigir distorções nos Tr dos CC que eluem mais tardiamente, provocadas por variações elétricas no integrador eletrônico;
- Adição de padrão à amostra para confirmação do CC;
- Análise da amostra por dois métodos (métodos 1 e 2);
- Comparação direta dos cromatogramas da amostra e do padrão injetado no mesmo dia que a amostra.

Posteriormente, para dar maior confiabilidade ao processo de identificação/confirmação de alguns CC, as relações entre os tempos de retenção e o número de carbonos de séries homólogas também foram utilizadas, quando possível, conforme proposto na literatura (GROSJEAN & GROSJEAN, 1995; GROSJEAN *et al.*, 1996).

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA ANALÍTICA PARA A ANÁLISE DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS

Para analisar os compostos carbonílicos (CC) coletados na fase vapor, sob forma das respectivas 2,4-dinitrofenilhidrazonas, foram desenvolvidos e utilizados três métodos cromatográficos, denominados aqui de Método “0”, Método “1” e Método “2”. O Método “0” foi utilizado, na fase inicial do estudo, na avaliação do perfil de CC na fumaça da queima da madeira, para fins de otimização da separação cromatográfica das hidrazonas, nos testes de eficiência de coleta dos cartuchos impregnados e na definição dos parâmetros de coleta (tempo de coleta, vazão das bombas de amostragem e concentração da solução impregnadora dos cartuchos Sep-Pak C18). Os Métodos “1” e “2” resultaram da otimização do Método “0” e foram utilizados, respectivamente, para a quantificação e confirmação das hidrazonas dos compostos carbonílicos.

3.1.1.- Método Cromatográfico Inicial - MÉTODO “0”

O método cromatográfico de separação dos CC utilizado como ponto de partida foi o proposto por Andrade (ANDRADE, 2001) para quantificar compostos carbonílicos no ar em ambientes urbanos. Era um sistema de CLAE com bomba de eluição isocrática de solventes, que empregava as seguintes condições cromatográficas e parâmetros de análise: a fase móvel, uma mistura de metanol, acetonitrila e água - 74,5 / 0,5 / 25% (v/v/v), era eluída à vazão de 1,0

mL min⁻¹, através de uma coluna ZORBAX ODS, C18; 5 µm x 4,6 mm x 25 cm. O volume injetado era 20 µL e o detector de UV/Visível operava em $\lambda = 365$ nm, na faixa de sensibilidade de 0,02 a 0,32 AUFS, de acordo com a concentração do CC.

O primeiro passo foi ampliar o número de CC analisados através da transformação deste método de análise em um sistema com eluição com gradiente de solventes. A metodologia foi otimizada, chegando-se a uma condição que passou a ser chamada de MÉTODO “0” (método zero), a qual utiliza a mesma fase móvel do método originário como fase A e acrescenta o metanol (100%) como a fase B. Este método permitiu separar e quantificar 14 CC e estimar a soma das concentrações de isobutanal e butanal (C4) e de propanona e propanal, em 23 minutos. Com estas condições obteve-se uma boa separação entre as hidrazonas da acroleína (6,85 min) e da mistura propanona/propanal, ficando pendente a separação destas últimas. A separação da mistura isobutanal - butanal não foi priorizada em razão de estas substâncias serem emitidas na fumaça em baixos níveis de concentração, conforme relatado na literatura (SCHAUER *et al.*, 2001). Na Tabela 21 estão apresentados os CC presentes na mistura padrão, os seus respectivos tempos de retenção (Tr) e os parâmetros da curva de calibração obtidos para o MÉTODO “0”.

A Figura 14 mostra um cromatograma típico da mistura padrão, analisada pelo Método “0”. Esta mistura ainda não continha o furfural pelo fato de, na ocasião, não se dispor da hidrazona e nem do aldeído puro.

Tabela 21. Compostos Carbonílicos Determinados pelo Método “0”, Parâmetros de Eluição e das Curvas de Calibração^(a).

CC	Tr (min)	Sensib. detector (AUFS)	Curva de Calibração		
			Faixa de concentração (ng mL ⁻¹)	Equação da Curva	r
Formaldeído	4,75	0,05 0,1	32,0 a 608,0	h = 8,03.C - 57,63	0,9999
				h = 3,47.C + 3,26	1,000
Acetaldeído	5,82	0,05 0,1	31,4 a 597,4	h = 5,85.C - 25,89	1,000
				h = 2,77.C + 6,20	1,000
Acroleína	6,85	0,05 0,1	31,3 a 618,0	h = 6,03.C + 68,74	0,9982
				h = 2,90.C + 41,98	0,9981
Propanal +Propanona	7,70	0,05 0,1	31,2 a 593,0	h = 7,03.C - 2,56	1,000
				h = 3,63.C - 4,02	1,000
Isobutanal+Butanal	10,37	0,05 0,1	30,9 a 586,7	h = 4,86.C + 31,68	0,9996
				h = 2,68.C - 6,48	0,9999
Butanona	11,03	0,05 0,1	32,0 a 608,4	h = 2,27.C + 14,68	1,000
				h = 1,33.C - 4,83	0,9997
Ciclopentanona	11,90	0,05 0,1	29,3 a 556,5	h = 2,41.C + 1,56	0,9999
				h = 1,19.C - 5,44	0,9997
Benzaldeído	12,65	0,05 0,1	29,7 a 563,5	h = 1,76.C + 0,43	0,9999
				h = 0,86.C + 1,49	0,9997
2-Pental	13,51	0,05 0,1	26,3 a 508,1	h = 2,22.C + 3,80	0,9999
				h = 1,09.C + 4,95	0,9998
Ciclohexanona	15,65	0,05 0,1	32,4 a 616,6	h = 1,80.C - 4,13	1,000
				h = 0,84.C + 24,94	0,9991
2-Hexenal	18,11	0,05 0,1	29,6 a 562,8	h = 3,28.C - 11,94	0,9999
				h = 1,57.C + 14,18	0,9990
Hexanal	18,94	0,05 0,1	31,4 a 597,4	h = 2,39.C + 18,54	1,000
				h = 1,51.C + 10,07	0,9997
2-Etil hexanal	21,98	0,05 0,1	31,6 a 600,4	h = 3,49.C + 1,41	1,000
				h = 1,77.C + 6,67	0,9996
Octanal	22,56	0,05 0,1	28,3 a 537,3	h = 3,61.C + 16,82	1,000
				h = 2,26.C - 1,43	1,000

^(a) h = altura de pico (counts) C = concentração do CC em solução (ng mL⁻¹) Sensib. = faixa de sensibilidade do detector.

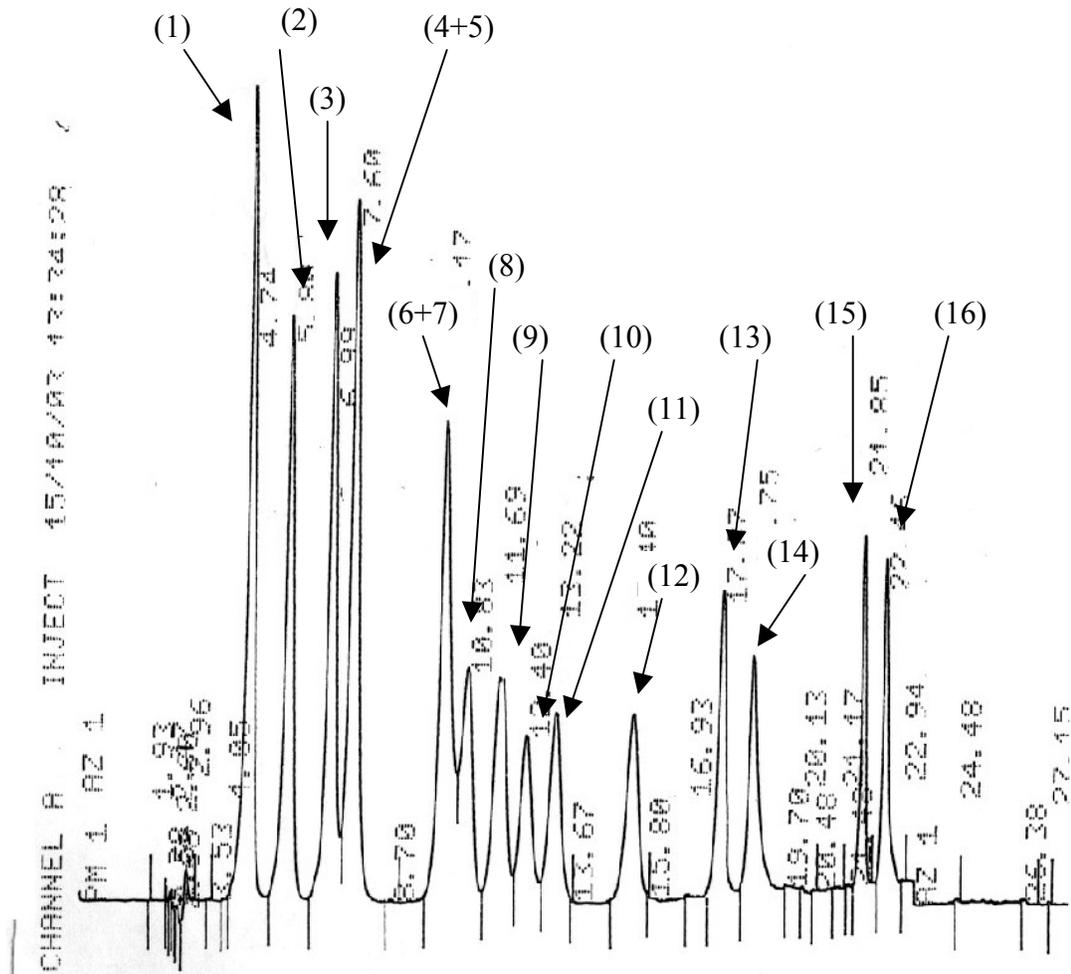


Figura 14. Cromatograma típico de uma mistura padrão de 16 CC obtido com o Método “0”.
 Formaldeído (1); Acetaldeído (2); Acroleína (3); Propanal + Propanona (4+5); Isobutanal +
 Butanal (6+7); Butanona (8); Ciclopentanona (9); Benzaldeído (10); 2-Pentalen (11);
 Ciclohexanona (12); 2- Hexenal (13); Hexanal (14); 2-Etil hexanal (15); Octanal (16).

3.1.2. Mudança da Resposta do Método “0” em Relação à Mudança do Comprimento de Onda

Um padrão de concentração aproximada de 30 ng mL^{-1} de todos os CC constantes na Tabela 21 foi injetado nos comprimentos de onda de 365, 385 e 430nm para avaliar possíveis mudanças na sensibilidade do Método “0” para os carbonílicos da mistura. Esses comprimentos de onda foram escolhidos a partir de dados da literatura (VAIRAVAMURTHY *et al.*, 1992; GROSJEAN & GROSJEAN, 1995; GROSJEAN *et al.*, 1996). Foi observada uma nítida queda na resposta do detector, medida pela altura dos picos (em counts) em função do aumento do comprimento de onda para a maioria dos CC, conforme pode ser visto na Tabela 22. As exceções foram para o benzaldeído e o 2-pentenal, que revelaram um ligeiro aumento na resposta em $\lambda = 385\text{nm}$, em relação à resposta em $\lambda = 365\text{nm}$. Isso está de acordo com os resultados obtidos nos estudos de Grosjean & Grosjean (GROSJEAN & GROSJEAN, 1995). O pequeno ganho em sensibilidade para apenas dois dos CC de interesse não justificaria a realização de duas análises extras e por isso não foi feito. Já em $\lambda = 430\text{nm}$ houve total perda de sensibilidade para todos os CC testados. Na realidade, esse comprimento de onda tem sido empregado para a determinação de dicarbonílicos, como o glioxal e o metilglioxal, pois representa a região de máxima absorção desses compostos (VAIRAVAMURTHY *et al.*, 1992; GROSJEAN & GROSJEAN, 1995). Os mesmos não foram incluídos neste estudo em razão da indisponibilidade dos respectivos padrões.

Tabela 22. Resultados das Alturas dos Picos (em counts) dos CC Obtidos em Diferentes Comprimentos de Onda, pelo Método “0”.

CC	365nm	385nm	430nm
Formaldeído	261	168	76
Acetaldeído	172	109	52
Acroleína	201	183	96
Propanona + propanal	220	169	73
Isobutanal + butanal	157	123	45
Butanona	87	75	28
Ciclopentanona	73	59	traços
Benzaldeído	44	61	traços
2-Pentenal	51	68	traços
Ciclohexanona	64	48	traços
2-Hexenal	101	107	traços
Hexanal	85	59	traços
2-Etil hexanal	120	83	traços
Octanal	117	75	traços

3.1.3. Limites de Detecção do Método “0”

Os valores estimados dos limites de detecção foram calculados por extrapolação, partindo-se de uma solução padrão diluída de 30ng mL^{-1} e estão apresentados na Tabela 23 acompanhados de resultados obtidos em outros estudos. Esses valores podem divergir muito uns dos outros, como no caso da propanona, a depender do grau de contaminação dos brancos e do método utilizado na determinação dos limites. Os valores de LD adotados por Grosjean e colaboradores (GROSJEAN *et al.*, 1996) e Pires e Carvalho (PIRES & CARVALHO, 1999) para

acroleína e para os CC a partir do isobutanal, por exemplo, foram os próprios limites analíticos do método cromatográfico, obtidos a partir da injeção de padrões, sem considerar os níveis de fundo dos brancos.

Tabela 23. Limites de Detecção Estimados para os CC Determinados pelo Método “0”.

CC	LD ^(a) (ng/cartucho)	LD p/24L de ar		LD (outros estudos) (ng/cartucho)	
		$\mu\text{g m}^{-3}$	ppbv ^(b)	GROSJEAN <i>et al.</i> , 1996	PIRES & CARVALHO, 1999
Formaldeído	100	4,17	3,39	93	120
Acetaldeído	63	2,63	1,46	200	150
Acroleína	17,8	0,74	0,32	14	0,2
Propanona+propanal	44,6	1,86	0,78	118 ^(c)	5.850 ^(c)
Isobutanal+butanal	56,1	2,34	0,79	36 ^(d)	0,4 ^(d)
Butanona	71,2	2,97	1,01	38	0,4
Ciclopentanona	51,7	2,15	0,63	-	-
Benzaldeído	57,5	2,40	0,55	50	0,4
2-Pental	57,3	2,39	0,69	-	-
Ciclohexanona	74,9	3,12	0,78	50	-
2-Hexenal	50,8	2,12	0,53	-	-
Hexanal	59	2,46	0,60	106	0,4
2-Etil hexanal	39,5	1,65	0,31	-	-
Octanal	34,4	1,43	0,27	380	-

^(a) LD = Limite de detecção; ^(b) ppbv = parte por bilhão em volume; ^(c) referente à propanona; ^(d) referente ao butanal;

3.2. AVALIAÇÃO INICIAL DA METODOLOGIA DE COLETA E ANÁLISE EM CAMPO - MÉTODO “0”.

Os testes iniciais da metodologia foram realizados na CARV "A" (Tabela 20), localizada na Linha Verde, há cerca de 150 km de Salvador. Esta carvoaria ainda fabricava o carvão a partir da queima de Pinho, já que se tratava de árvores remanescentes de antigas plantações (\pm 20 anos). As últimas plantações de Pinho estavam sendo rapidamente substituídas pelas de Eucalipto, em razão da rapidez com que estas últimas chegam à idade de corte.

Os cartuchos Sep-Pak C18 utilizados nas coletas foram impregnados com 2mL de solução ácida a 0,05% (m/v) de 2,4-DNPH. Um dos objetivos era saber se esta concentração de 2,4-DNPH estava adequada para coletas realizadas em ambientes de trabalho de carvoarias, principalmente nas proximidades de fontes de emissão, como os fornos de carbonização da madeira.

3.2.1. Avaliação do Método de Coleta de Amostras Estacionárias - CARV "A", 11/09/2003

Neste dia, foram realizadas apenas coletas de amostras estacionárias, em zonas de circulação, a cerca de dois metros dos fornos e a uma altura de aproximadamente 1,6 m do solo. O tempo de coleta foi de aproximadamente cinco horas.

Foram coletadas três amostras junto a um forno que estava na fase inicial de carbonização (carbonizando há um dia) e duas amostras junto a outro forno que estava carbonizando há quatro dias. Esperava-se, com isso, avaliar a mudança do perfil dos CC emitidos na fumaça em função do tempo de carbonização. A temperatura média do ar foi 30 °C e a

umidade relativa esteve entre 60 e 85%. As amostras coletadas e os parâmetros de coleta utilizados estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Relação das AE Coletadas na CARV "A", em 11/09/2003 e Parâmetros de Coleta.

Amostras	Duração (min)	Vazão (mL min⁻¹)	Local
C1-A/B	323	138	Há dois metros de um forno carbonizando há um dia, na bateria A.
C2-A/B	323	140	
C3-A/B	323	142	
C4-A/B	305	118	Há dois metros de um forno carbonizando há quatro dias, na bateria B.
C5-A/B	305	109	

3.2.1.1. Confirmação dos CC Presentes nas Amostras Coletadas

A Tabela 25 apresenta os valores médios dos Tr e dos TRR para os CC determinados pelo Método "0", com as suas respectivas faixas de valores, desvios padrões e os limites superiores e inferiores de um intervalo de 95% confiança (IC, 95%). Os TRR foram calculados em relação ao formaldeído, exceto para o próprio, que teve o seu TRR calculado em relação a 2,4-DNPH eluída nos cartuchos utilizados como brancos. Partiu-se do princípio que sempre haveria excesso deste reagente nos extratos eluídos das amostras de campo.

Para uma maior segurança na confirmação de picos de hidrazonas de CC que eluíam mais tardiamente, considerou-se a butanona como referência para os cálculos dos TRR das hidrazonas que eluíam após essa substância. Dessa forma, as possíveis variações no integrador eletrônico durante a integração dos picos das hidrazonas dos CC ocorridas da metade para o final

do cromatograma, estariam mais corretamente compensadas. A Tabela 26 apresenta os TRR referentes a butanona, para os CC que eluíram após a mesma, quando analisadas pelo Método “0”.

Considerou-se como confirmados os picos das hidrazonas dos CC cujos valores médios dos Tr e TRR das injeções repetidas estavam contidos nas respectivas faixas de Tr e TRR das Tabelas 25 e 26. O uso do intervalo de confiança para 95% revelou-se extremamente rigoroso fazendo com que alguns picos que foram confirmados pela adição do CC suspeito à própria amostra, fossem desconsiderados. Isso pode ser explicado pelo fato de ter sido utilizado integradores eletrônicos para a aquisição dos dados cromatográficos, nos quais os parâmetros de integração estabelecidos são muito vulneráveis às variações eletro-eletrônicas do sistema de CLAE e não têm a mesma versatilidade que os softwares de aquisição de dados atualmente utilizados, que permitem ao técnico interagir com os parâmetros de integração após a análise, corrigindo algumas distorções na forma de integração dos picos cromatográficos assumida automaticamente pelo software.

Tabela 25. Parâmetros dos Tr e dos TRR Utilizados na Confirmação dos CC Determinados pelo Método “0”, para $10 < n < 13$ dados.

CC	Média Tr (min)	Faixa (min)	DP ^(e) (min)	IC (95%) ^(d)	Média TRR ^(a)	Faixa	DP	IC(95%) ^(d)
2,4 - DNPH	3,58	3,46 - 3,62	0,04	3,56 - 3,61	-	-	-	-
Formaldeído	4,75	4,53 - 4,84	0,09	4,70 - 4,81	1,33 ^(b)	1,27 - 1,37	0,03	1,31 - 1,34
Acetaldeído	5,82	5,59 - 5,93	0,10	5,75 - 5,88	1,22	1,22 - 1,24	0,01	1,22 - 1,23
Acroleína ^(c)	6,85	6,77 - 6,99	0,12	6,69 - 7,01	1,48	1,46 - 1,50	0,02	1,45 - 1,50
Propanona + propanal	7,70	7,35 - 7,88	0,17	7,58 - 7,81	1,62	1,58 - 1,64	0,02	1,61 - 1,63
Isobutanal + butanal	10,37	9,77 - 10,69	0,27	10,19 - 10,55	2,18	2,10 - 2,22	0,03	2,16 - 2,20
Butanona	11,03	10,36 - 11,41	0,33	10,80 - 11,26	2,32	2,23 - 2,38	0,04	2,29 - 2,35
Ciclopentanona	11,90	11,17 - 12,30	0,34	11,65 - 12,14	2,51	2,40 - 2,56	0,04	2,47 - 2,54
Benzaldeído	12,65	11,81 - 13,09	0,39	12,37 - 12,92	2,66	2,54 - 2,73	0,05	2,63 - 2,70
2-Pentenal	13,51	12,57 - 13,98	0,43	13,20 - 13,81	2,84	2,70 - 2,91	0,06	2,80 - 2,89
Ciclohexanona	15,65	14,4 - 16,26	0,63	15,20 - 16,10	3,30	3,15 - 3,39	0,08	3,24 - 3,35
2-Hexenal	18,11	17,33 - 18,40	0,32	17,89 - 18,32	3,81	3,73 - 3,93	0,05	3,77 - 3,84
Hexanal	18,94	18,30 - 19,17	0,26	18,76 - 19,11	3,98	3,94 - 4,13	0,05	3,95 - 4,02
2-Etil hexanal	21,98	21,68 - 22,12	0,14	21,89 - 22,07	4,63	4,56 - 4,81	0,07	4,58 - 4,67
Octanal	22,56	22,30 - 22,70	0,12	22,49 - 22,64	4,75	4,68 - 4,95	0,07	4,70 - 4,80

^(a) TRR relativos ao formaldeído.^(b) TRR relativo à 2,4-DNPH.^(c) Valores estimativos calculados para 3 determinações.^(d) IC(95%) = Intervalo para 95% de confiança. ^(e) DP = Desvio padrão.

Tabela 26. TRR para os CC que Eluídos Após a Butanona (relativos à butanona) (n = 10)^(a).

CC	Média TRR	Faixa	DP	IC(95%)
Ciclopentanona	1,08	1,07 - 1,08	<0.01	1,08 - 1,08
Benzaldeído	1,15	1,14 - 1,15	<0.01	1,14 - 1,14
2-Pental	1,22	1,21 - 1,23	<0.01	1,22 - 1,23
Ciclohexanona	1,42	1,36 - 1,43	0,02	1,40 - 1,43
2-Hexenal	1,64	1,61 - 1,68	0,02	1,62 - 1,65
Hexanal	1,72	1,68 - 1,77	0,03	1,69 - 1,74
2-Etil hexanal	1,99	1,93 - 2,09	0,05	1,96 - 2,03
Octanal	2,05	1,98 - 2,15	0,05	2,01 - 2,08

^(a) Segue a mesma legenda da Tabela 25.

A Tabela 27 apresenta a relação dos CC confirmados (C), suspeitos (S) e ausentes (A) nas amostras coletadas na CARV "A" em 11/09/2003, bem como a indicação da ocorrência de 2,4-DNPH nas mesmas. Ao contrário do esperado, a 2,4-DNPH foi totalmente consumida em todos os cartuchos, inviabilizando a coleta quantitativa dos CC, provocando *breakthrough* de quase todas as substâncias coletadas, em todas as amostras e dificultando o processo de confirmação dos picos. A concentração da solução de 2,4-DNPH utilizada na impregnação dos cartuchos (0,05% (m/v)) mostrou-se insuficiente para coletas de amostras estacionárias de cinco horas de duração nas proximidades dos fornos.

A ciclopentanona, o 2-pental e CC acima de C8 não foram detectados em 100% dos cartuchos, enquanto que, a ciclohexanona em 70%. Isso pode estar associado a uma baixa sensibilidade do Método "0" para esses compostos, nas condições adotadas. A presença de Octanal e 2-etil hexanal foi confirmada em 100% dos cartuchos, seguido da butanona (90% de confirmação), do par propanona/propanal (80% de confirmação), do formaldeído (60% de confirmação) e do benzaldeído (60% de confirmação).

As Figuras 15(a) a 15(c) mostram os cromatogramas de um cartucho utilizado como branco, no qual aparece o pico referente a 2,4-DNPH, do cartucho principal da amostra C4 (C4A) e do cartucho de controle dessa mesma amostra (C4B). As Figuras 15(b) e 15(c) mostram a ausência do pico da 2,4-DNPH e a ocorrência de *breakthrough* na amostra C4. Este nível de *breakthrough* foi semelhante em todas as demais amostras. As duas figuras demonstram, também, a complexidade das amostras de ar coletadas nas proximidades da fonte de emissão na carvoaria, o nível de contaminação atmosférica do local, a presença de vários picos desconhecidos e o nível de dificuldade na confirmação e quantificação dos CC coletados. As percentagens de *breakthrough* para todos os CC confirmados ou suspeitos variaram entre 50 e 600% e não estão apresentadas aqui pela redundância que seria e pelo caráter preliminar das avaliações.

A Tabela 28 apresenta a relação dos picos de substâncias desconhecidas (não classificados como C, S ou A) presentes nas amostras C1 a C3 (coletadas junto a um forno que estava carbonizando há um dia), em ordem crescente de eluição, com as percentagens médias de alturas de picos registradas nos cromatogramas (%HT). A Tabela 29 apresenta os mesmos dados para as amostras C4 e C5 (coletadas junto a um forno que estava carbonizando há quatro dias). Os dados das tabelas revelam a presença de várias substâncias desconhecidas nas amostras, em proporções consideráveis, com destaque para as substâncias D3, e D10 (em negrito).

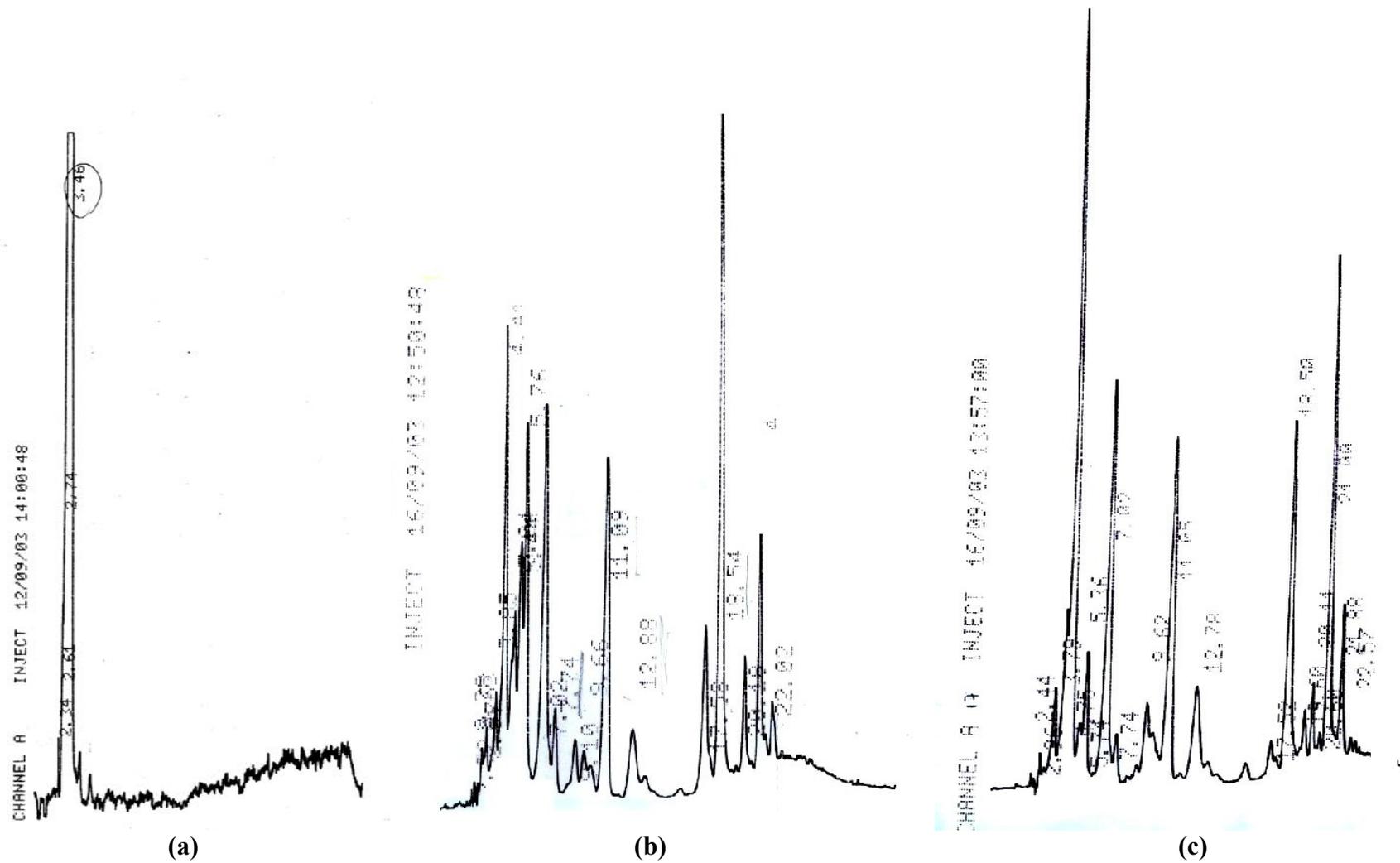


Figura 15. Cromatogramas do cartucho branco (a), do cartucho C4A (b) e do cartucho C4B (c).

Tabela 28. Relação de CC Desconhecidos Presentes nas Amostras C1 a C3 Coletadas na CARV "A" em 11/09/2003.

Amostra		C1 (%HT)		C2 (%HT)		C3 (%HT)	
Substância desconhecida	Tr (min)	C1A	C1B	C2A	C2B	C3A	C3B
D1	3,24	2,5	A	1,9	0,3	2,8	0,4
D2	3,81	3,8	2,9	2,6	2,3	2,8	3,3
D3	4,37	9,9	7,8	8,3	10,0	9,7	8,5
D4	5,40	5,9	3,1	5,4	4,1	5,8	4,3
D5	9,04	0,6	A	0,9	0,5	0,6	0,6
D6	9,57	0,6	1,2	0,8	1,4	A	1,4
D7	9,87	0,4	A	A	A	A	A
D8	19,63	A	0,5	A	0,3	A	A
D9	20,18	3,8	2,7	4,6	2,4	4,2	3,1
D10	21,06	16,4	18,2	16,6	14,3	16,2	17,2
D11	22,89	0,4	0,4	0,5	A	0,4	0,4

Tabela 29. Relação de CC Desconhecidos Presentes nas Amostras C4 e C5 Coletadas na CARV "A" em 11/09/2003.

Amostra		C4 (%HT)		C5 (%HT)	
Substância desconhecida	Tr (min)	C4A	C4B	C5A	C5B
D1	3,26	A	A	1,4	A
D2	3,82	2,2	2,7	3,1	2,5
D3	4,38	11,8	A	8,4	A
D4	5,39	5,1	A	4,5	A
D5	9,06	1,3	A	1,0	A
D6	9,64	0,7	1,4	0,9	1,0
D7	A	A	A	A	A
D8	19,61	A	1,5	0,6	1,3
D9	20,18	3,4	2,5	4,1	2,1
D10	21,12	7,7	14,8	16,2	15,6
D11	A	A	A	A	A

Várias substâncias que foram classificadas como suspeitas podem, na realidade, tratar-se de substâncias desconhecidas, presentes na atmosfera ou resultantes de rearranjos ou reações ocorridas nos próprios cartuchos. É o caso do acetaldeído, do par isobutanol/butanol, da ciclohexanona, do 2-hexenal e do hexenal, na Tabela 27, cujos TRR obtidos nas amostras não estiveram dentro das suas respectivas faixas, constantes das Tabelas 25 e 26, muito embora haja relato na literatura da presença de grandes quantidades de acetaldeído e de quantidades menores de hexenal na fumaça emitida na queima de pinho (SCHAUER *et al*, 2001).

Um aspecto que chamou a atenção nas Tabelas 28 e 29 foi o fato da substância desconhecida D8 só aparecer nos cartuchos controle (cartuchos B) das amostras C1, C2 e C4,

não aparecer na amostra C3 e aparecer nos dois cartuchos da amostra C5, mesmo assim em pequena proporção em relação às demais. Isso pode ser resultado de reações internas ocorridas provavelmente no próprio cartucho, ou já em solução, após eluição. Já a substância desconhecida D7 deve estar presente na atmosfera em níveis próximos ou abaixo do limite de detecção do método, já que só apareceu na amostra C1A e em baixo nível de concentração. As hipóteses de contaminação das amostras ou de efeito de memória no sistema CLAE foram descartadas a partir dos resultados das análises dos brancos de campo e de reagentes.

3.2.1.2. Perfil dos Picos dos CC Presentes nas Amostras Coletadas

Conforme já descrito (Tabela 24), as amostras C1 a C3 foram coletadas nas proximidades de um forno que estava carbonizando há apenas um dia, enquanto que, as amostras C4 e C5 foram coletadas nas proximidades de um forno que estava carbonizando há quatro dias, ou seja, já em fase final de carbonização. Mesmo não sendo possível realizar uma avaliação quantitativa dos CC coletados, os resultados das Tabelas 27 a 29 demonstram que, de modo geral, os mesmos CC foram encontrados tanto nos cartuchos principais (A) como nos cartuchos controles (B). Os gráficos das Figuras 16a a 16e, apresentam as abundâncias dos picos nos cromatogramas (representadas pelas percentagens de alturas de picos, %HT) para todos os CC presentes nos cartuchos A e B das amostras C1 a C5, incluindo os desconhecidos (D1 a D11), em ordem de eluição. Os CC classificados como suspeitos também estão incluídos nos gráficos.

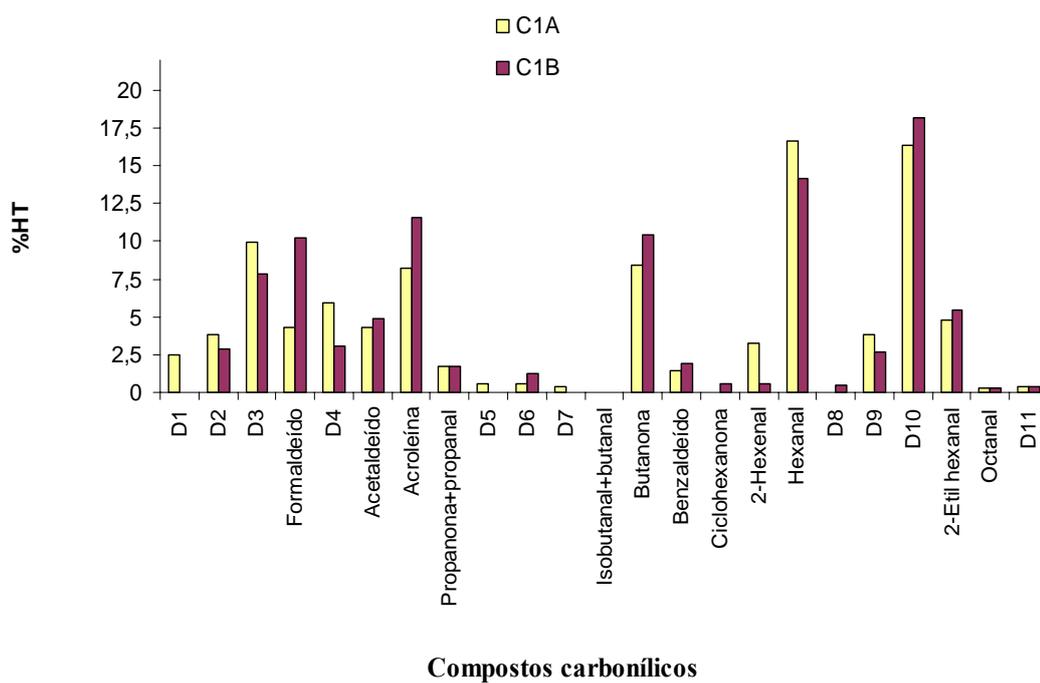


Figura 16a. Abundância e perfil dos picos dos CC presentes na amostra C1.

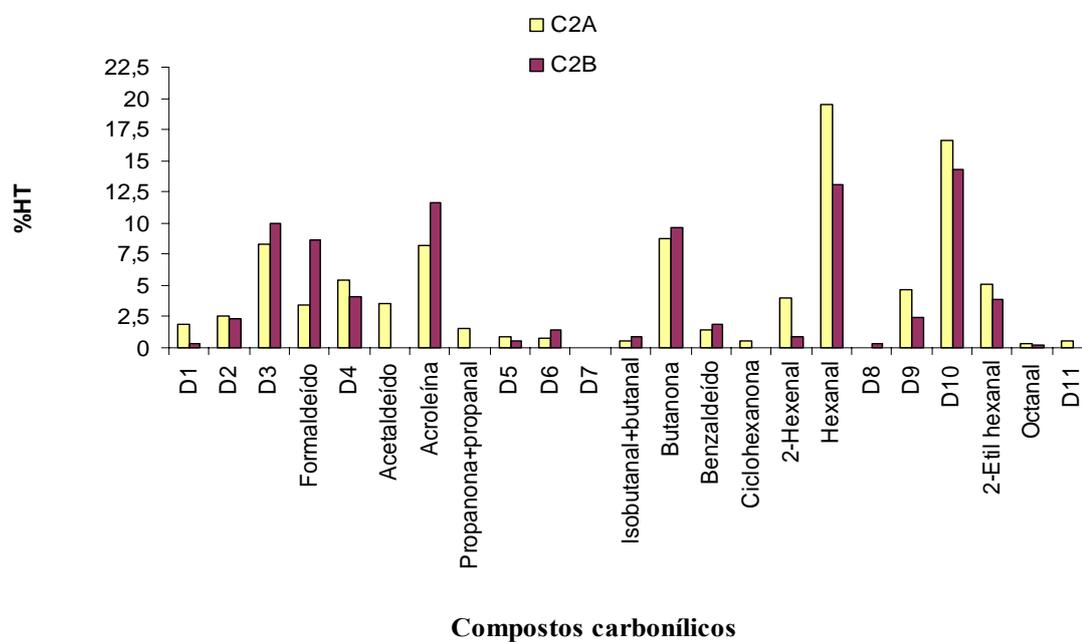


Figura 16b. Abundância e perfil dos picos dos CC presentes na amostra C2.

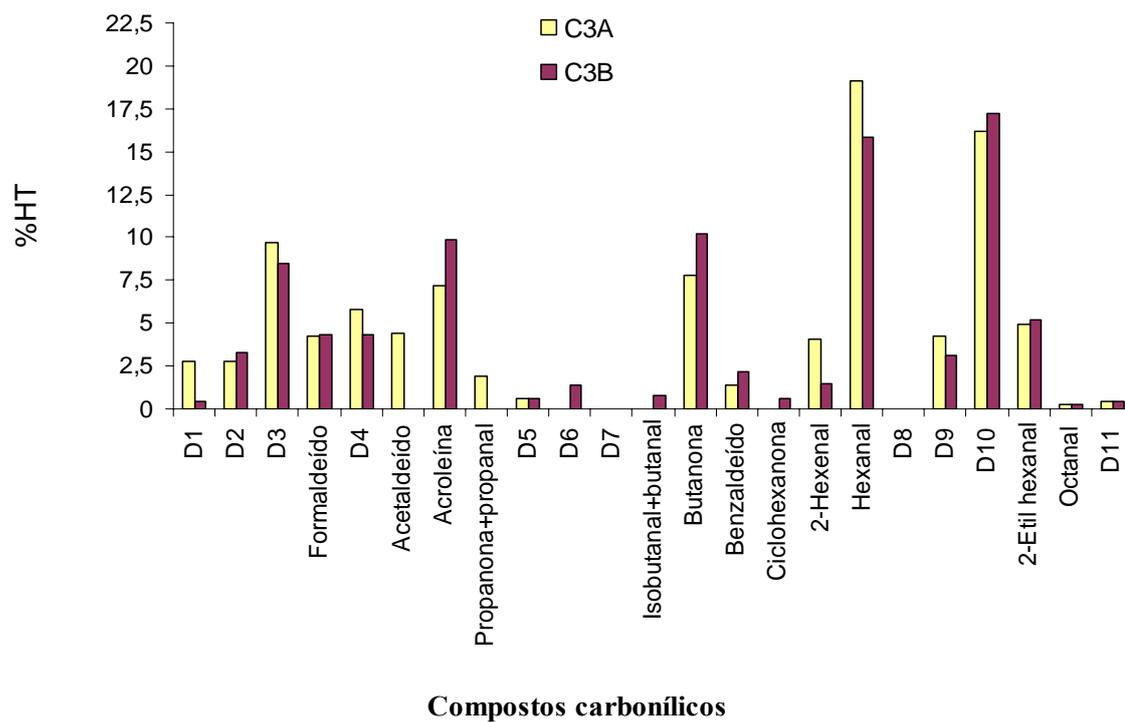


Figura 16c. Abundância e perfil dos picos dos CC presentes na amostra C3.

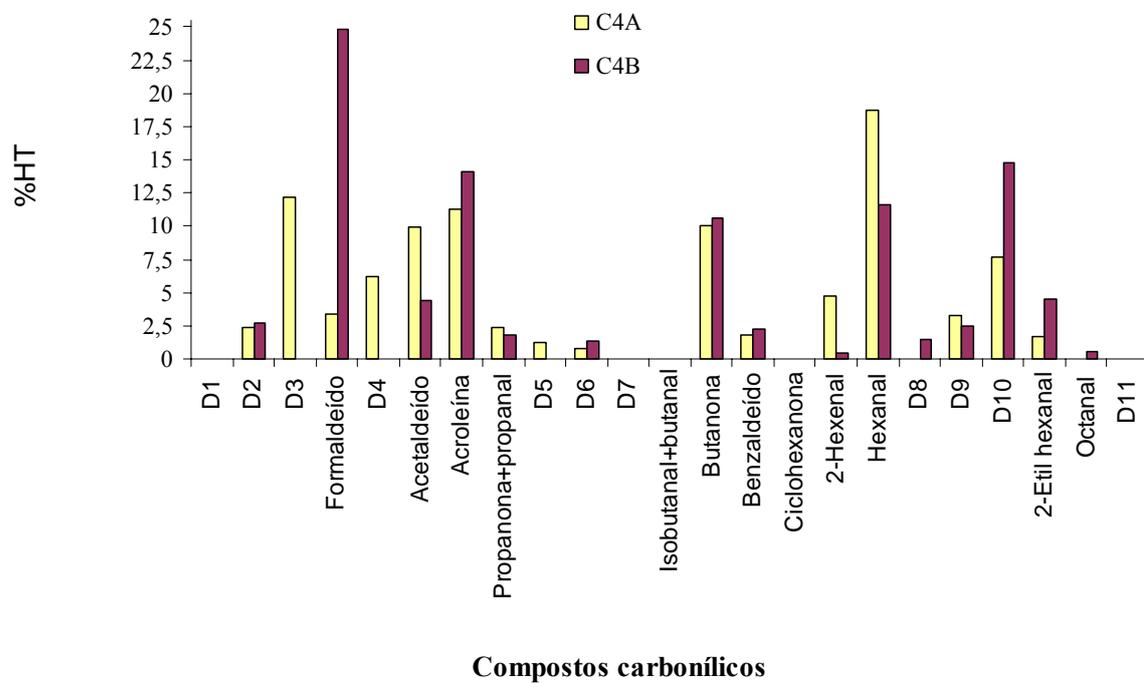


Figura 16d. Abundância e perfil dos picos dos CC presentes na amostra C4.

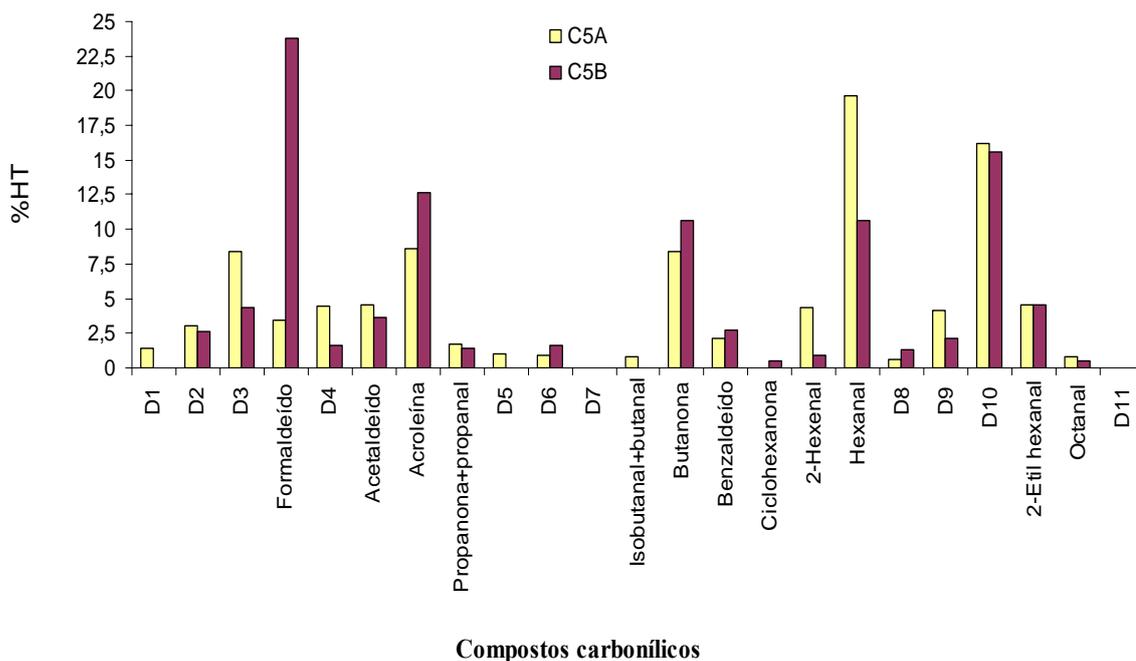


Figura 16e. Abundância e perfil dos picos dos CC presentes na amostra C5.

A butanona, o 2-etil hexanal e os CC desconhecidos D2 e D10 apresentaram abundâncias semelhantes nos cromatogramas de todas as amostras. Os picos do suspeito hexanal e do desconhecido D10 foram os mais abundantes em todas as amostras, enquanto que, o formaldeído e a acroleína apareceram mais abundantemente nos cartuchos B.

Para melhor ilustrar os perfis de CC encontrados nas amostras coletadas junto aos fornos que estavam nas duas diferentes fases de carbonização (um dia e quatro dias), efetuou-se a soma das alturas dos picos dos CC dos cartuchos A e B de cada amostra e em seguida extraiu-se a média para cada conjunto de amostras paralelas (conjunto 1 = amostras C1, C2 e C3; conjunto 2 = amostras C4 e C5). Esses dados foram colocados no gráfico da Figura 17 onde, no eixo (Y) tem-se a altura média dos picos das amostras C1 a C3 (barras amarelas) e C4 e C5 (barras marrons) - média das somas dos cartuchos A e B - e no eixo (x) tem-se os CC

em ordem de eluição. Os dados utilizados para confecção deste gráfico encontram-se nos APÊNDICES A1 e A2.

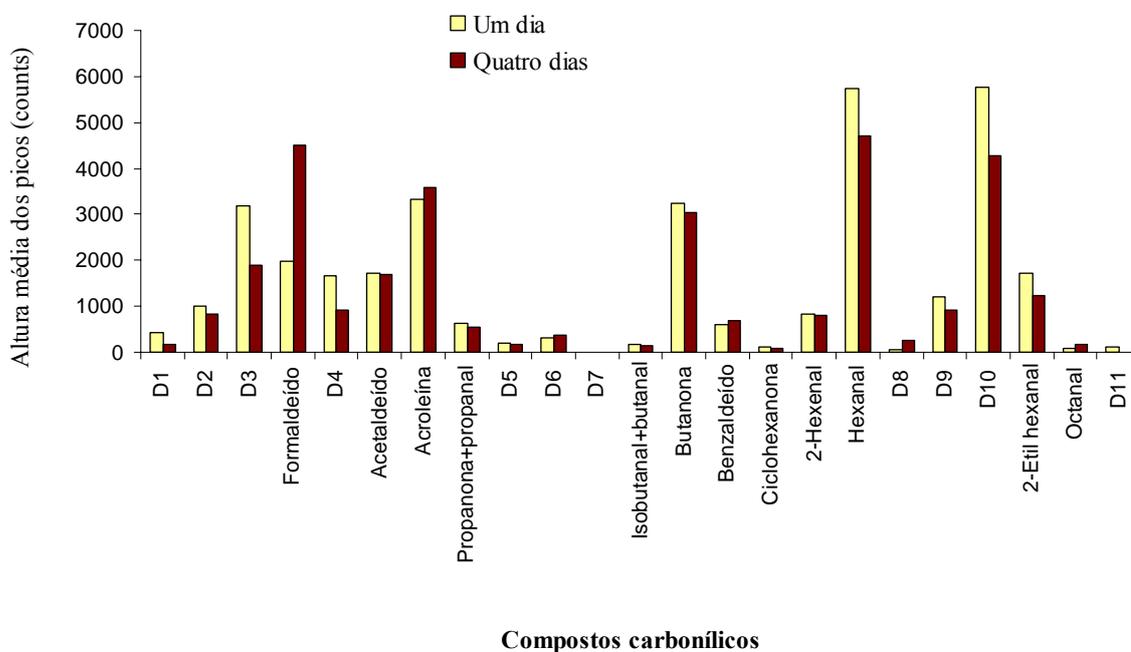


Figura 17. Perfil dos picos dos CC determinados nas amostras estacionárias coletadas nas proximidades de fornos carbonizando há um e há quatro dias.

Qualitativamente o gráfico da Figura 17 demonstra não haver diferença no perfil dos picos dos CC determinados nas amostras coletadas nas duas fases de carbonização, embora, deva-se enfatizar ser esta uma avaliação preliminar. É importante destacar que as baterias de fornos A e B da CARV "A" eram distantes uma da outra cerca de dois quilômetros, descartando, assim, a possibilidade de contaminação das amostras, o que certamente teria ocorrido caso as mesmas tivessem sido coletadas em fornos vizinhos.

3.2.1.3. Estimativa dos Níveis das Concentrações dos CC no ar nas Amostras Estacionárias Coletadas

Como ocorreu *breakthrough* para todos os CC, confirmados ou suspeitos, em todas as amostras e não houve qualquer excesso de 2,4-DNPH em nenhum dos cartuchos, as coletas não foram quantitativas e, por isso, não representam as quantidades verdadeiras. As concentrações verdadeiras dos CC no ar são, na realidade, superiores aos valores determinados. Por essa razão, os valores de concentração aqui apresentados serão reportados como as concentrações mínimas presentes no ar e estarão antecedidos pelo símbolo “>” (maior do que).

A Tabela 30 apresenta as estimativas das concentrações mínimas presentes no ar, médias ponderadas no tempo, em $\mu\text{g m}^{-3}$ (corrigidas para 25 °C e 1atm), dos CC considerados como confirmados ou suspeitos, para as amostras C1 a C3 e C4 a C5. Os resultados das amostras individuais encontram-se no APÊNDICE A3. Foram incluídos apenas os CC que foram confirmados ou suspeitos em, pelo menos, 60% dos cartuchos. Com índices de suspeição de 80% é possível que os compostos que foram denominados de 2-hexenal e hexenal sejam, na realidade, CC desconhecidos que eluem nos mesmos tempos de retenção. O acetaldeído, com índice de suspeição de 70%, teve a sua confirmação prejudicada pela ausência de excesso de 2,4-DNPH nas amostras e pela grande quantidade de picos que eluíram na região, prejudicando a resolução cromatográfica e, conseqüentemente, a integração dos picos, mesmo quando um padrão do carbonílico foi adicionado às amostras. Em algumas situações observou-se que os tempos de retenção foram plotados equivocadamente.

As concentrações da acroleína não foram estimadas pela falta de padrões confiáveis da mesma na ocasião das análises. A avaliação foi apenas qualitativa.

Tabela 30. Valores Médios das Concentrações Mínimas Presentes no Ar, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para os CC Confirmados ou Suspeitos nas AE Coletadas na CARV "A", em 11/09/2003.

CC	Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	Amostras C1 a C3	Amostras C4 e C5
Formaldeído	>64	>181
Acetaldeído	>70	>89
Propanona + propanal	>19	>25
Butanona	>290	>360
Benzaldeído	>79	>124
2-Hexenal	>41	>70
Hexanal	>436	>469
2-Etil hexanal	>109	>102
Octanal	>5	>12

Os resultados para formaldeído, butanona, benzaldeído, 2-hexenal e octanal, referentes às amostras coletadas junto ao forno que estava carbonizando há quatro dias (amostras C4 e C5) apresentaram-se nitidamente maiores do que aqueles obtidos para as amostras coletadas junto ao forno em fase inicial de carbonização (amostras C1 a C3), sugerindo que esses compostos sejam emitidos em maiores quantidades nas fases finais da carbonização. Já o 2-etil hexanal e o hexanal apresentaram resultados similares para as duas fases de carbonização, levantando a hipótese de que neste período de carbonização (entre um e quatro dias) as quantidades desses carbonílicos emitidas para a atmosfera são similares. É óbvio que fatores meteorológicos como direção e velocidade dos ventos afetam as coletas das amostras de ar e por isso, essas hipóteses necessitam investigações mais detalhadas.

3.2.2. Avaliação do Método para Coletas de Amostras Pessoais - CARV "A", 18/09/2003

Nesse dia, foram realizadas apenas coletas de amostras pessoais em trabalhadores que exerciam a função de carbonizador e forneiro, concomitantemente. Esses trabalhadores desenvolviam as seguintes atividades: a) enchimentos dos fornos com madeira; b) fechamentos das portas dos fornos cheios (com tijolos e massa de argila) e inserção de chama para início da carbonização; c) inspeção visual dos fornos em fase de carbonização; d) fechamentos dos orifícios dos fornos nas várias fases da carbonização; e) barrelamento (uma espécie de reboco aplicado com massa de argila) dos fornos; f) retirada do carvão dos fornos frios.

As amostras foram coletadas da mesma forma e utilizando o mesmo sistema como descrito no item 2.9, sendo que, as bombas de amostragem e os sistemas de coleta foram fixados no próprio trabalhador. O tempo de coleta foi um pouco inferior a cinco horas. Esse tempo foi mantido para garantir a coleta de quantidades mínimas detectáveis para a maioria dos CC, considerando-se que, nos casos de amostras pessoais, os trabalhadores se movimentam pelas baterias de fornos, sem, contudo, permanecerem constantemente junto às fontes de emissão de fumaça.

Foram coletadas três amostras em três diferentes trabalhadores, sendo que, dois deles trabalhavam na bateria de fornos A e o terceiro na bateria de fornos B, distante cerca de 2 km uma da outra. A temperatura média do ar foi 30 °C e a umidade relativa esteve entre 60 e 85%. As amostras coletadas e os parâmetros de coleta utilizados estão apresentados na Tabela 31.

Neste dia de coletas, as duas baterias de fornos estavam operando com nível de produção muito baixo, caracterizando uma situação atípica. Na bateria A, por exemplo, dos 20

fornos existentes apenas dois estavam em fase de carbonização. Os resultados obtidos não refletirão uma situação normal de produção.

Tabela 31. Relação das Amostras Pessoais Coletadas na CARV "A", em 18/09/2003 e Parâmetros de Coleta.

Amostras	Duração (min)	Vazão (mL min⁻¹)	Local
C1-A/B	261	109	Trabalhador A, na bateria A.
C2-A/B	294	104	Trabalhador B, na bateria A
C6-A/B	285	95	Trabalhador C, na bateria B

3.2.2.1. Confirmação dos CC Presentes nas Amostras Coletadas

A confirmação dos CC presentes nas amostras coletadas foi feita seguindo-se o procedimento descrito no item 3.2.1.1.. A Tabela 32 apresenta a relação dos CC confirmados (C), suspeitos (S) e ausentes (A) nas amostras coletadas na CARV "A" em 18/09/2003, bem como a indicação da presença de excesso de 2,4-DNPH nas mesmas.

A 2,4-DNPH foi confirmada em todos os cartuchos indicando que houve excesso do reagente derivatizante. A concentração da solução a 0,05% (m/v) da 2,4-DNPH, usada na impregnação dos cartuchos, mostrou ser satisfatória nestas condições de coleta. A ausência de CC em todos os cartuchos controles (B) demonstra que não houve *breakthrough* para nenhum dos CC presentes nas amostras. Por essa razão, a avaliação da presença dos CC foi feita considerando-se apenas os cartuchos A, exceto para a 2,4-DNPH.

As Figuras 18a a 18c mostram os cromatogramas derivados do eluído de um cartucho utilizado como branco, do cartucho controle da amostra C2 (C2B) e do cartucho

principal desta mesma amostra (C2A), nos quais aparecem os picos referentes a 2,4-DNPH em grandes proporções, quando comparados aos demais CC presentes na amostra. Os cromatogramas das demais amostras foram similares. Os CC que apareceram nos cartuchos controle estiveram no nível do branco de campo (Figuras 18a e 18b) e, por isso, foram considerados ausentes.

Tabela 32. Avaliação Qualitativa da Presença de Excesso de 2,4-DNPH nas AP Coletadas na CARV "A" em 18/09/2003 e Relação dos CC Confirmados (C), Suspeitos (S) e Ausentes (A).

Amostras	C1		C2		C6	
	C1A	C1B	C2A	C2B	C6A	C6B
2,4-DNPH	C	C	C	C	C	C
Formaldeído	C	A	C	A	C	A
Acetaldeído	C	A	C	A	C	A
Acroleína	C	A	C	A	C	A
Propanona + propanal	C	A	C	A	C	A
Isobutanal + butanal	C	A	C	A	C	A
Butanona	C	A	C	A	C	A
Ciclopentanona	A	A	A	A	A	A
Benzaldeído	A	A	A	A	A	A
2-Pentenal	A	A	A	A	A	A
Ciclohexanona	A	A	A	A	A	A
2-Hexenal	S	A	S	A	S	A
Hexanal	S	A	S	A	S	A
2-Etil hexanal	C	A	C	A	C	A
Octanal	A	A	A	A	A	A

(*) Exceto para a 2,4-DNPH, cuja avaliação se refere aos cartuchos A e B.

O formaldeído, o acetaldeído, a propanona, a soma de C4 (isobutanal + butanal), a butanona e o 2-etil hexanal foram confirmados em todos os cartuchos principais. Já o 2-hexenal e o hexanal não foram confirmados pelo TRR e, por isso, foram considerados como suspeitos.

A Tabela 33 apresenta a relação dos picos das substâncias desconhecidas detectadas nas amostras C1, C2 e C6, em ordem crescente de eluição, acompanhada das percentagens médias das alturas de picos registradas nos cromatogramas (%HT). Estas %HT incluem as contribuições da 2,4-DNPH, de longe, a substância mais abundante em todas as amostras. Por esta razão, decidiu-se incluir as %HT relativas apenas aos CC, para permitir melhor visualização da proporção das alturas desses picos em relação à soma de todos os picos da amostra, excluindo o da 2,4-DNPH.

Como já era esperado, o número e os níveis de CC desconhecidos presentes nas amostras pessoais foram bem menores do que aqueles obtidos com as amostras estacionárias, coletadas junto às fontes de emissão. Outro fator que certamente teve grande influência foi o reduzido número de fornos em fase de carbonização, devido à baixa produção de carvão neste dia.

Tabela 33. Relação de CC Desconhecidos Presentes nas AP, C1, C2 e C6, Coletadas na CARV "A" em 18/09/2003.

Substância desconhecida	Tr (min)	Com a 2,4-DNPH	Sem a 2,4-DNPH
		%HT	%HT
D3	4,29	2,2	7,9
D7	9,83	0,3	1,2
D9	20,19	0,9	3,2
D10	21,14	0,7	6,3

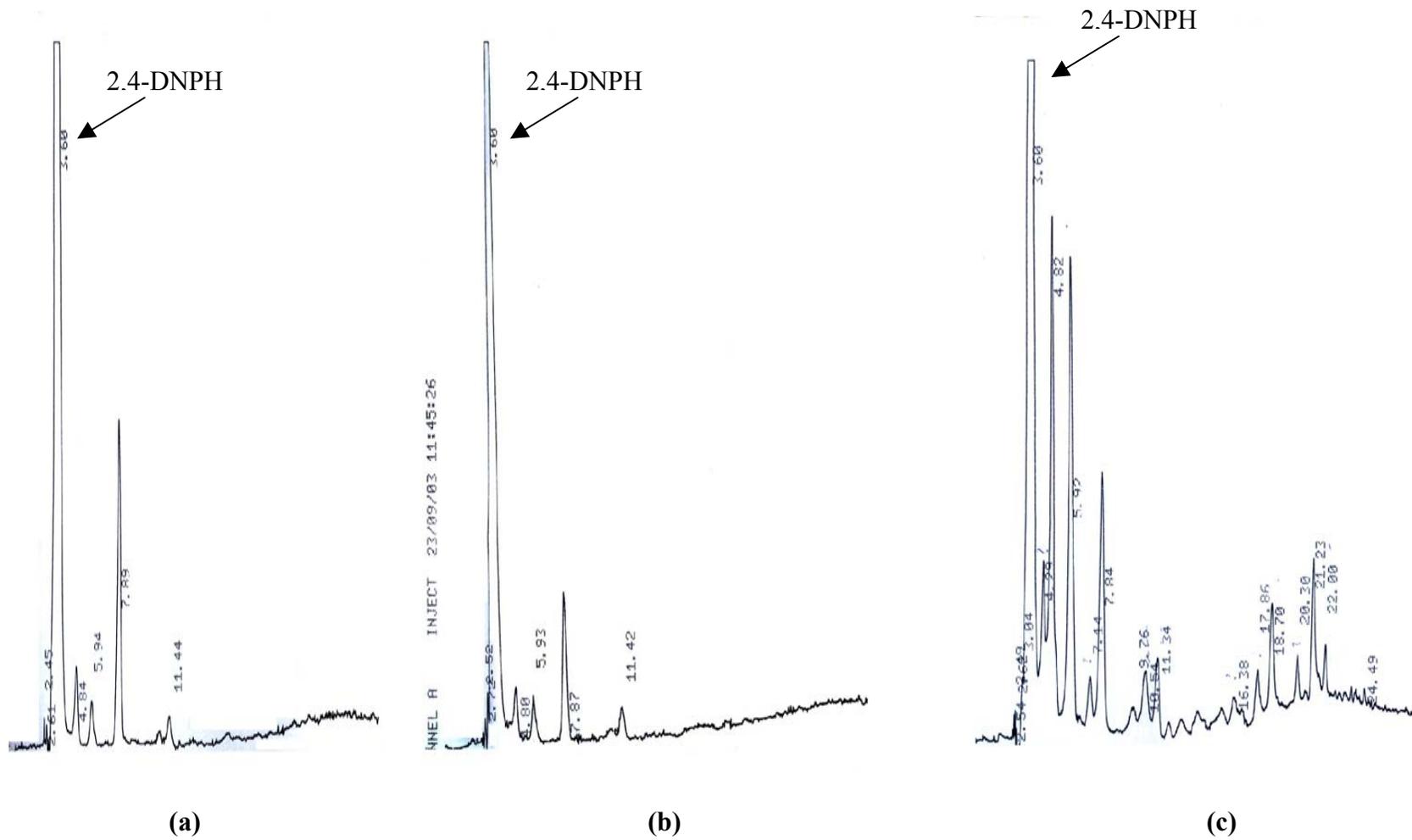


Figura 18. Cromatogramas do cartucho branco (a), do cartucho 2B (b) e do cartucho 2A (c).

3.2.2.2. Perfil dos CC Presentes nas Amostras Coletadas

O gráfico da Figura 19 apresenta as abundâncias dos picos nos cromatogramas (representadas pelas percentagens de alturas de picos, %HT) para todos os CC presentes nos cartuchos principais (A) das amostras C1, C2 e C6, incluindo os desconhecidos, em ordem de eluição. Devido ao grande excesso de 2,4-DNPH presente nas três amostras, os seus valores de %HT foram divididos por cinco para permitir que os demais compostos pudessem ser visualizados no gráfico. Os dados utilizados para confecção desse gráfico encontram-se no APÊNDICE B.

Os CC mais abundantes nas três amostras foram o formaldeído e o acetaldeído. Exceto a soma propanona+propanal, o hexanal e o CC desconhecido D10, os demais CC se distribuíram de maneira uniforme nas três amostras, mantendo proporções semelhantes independente do trabalhador em que as mesmas foram coletadas.

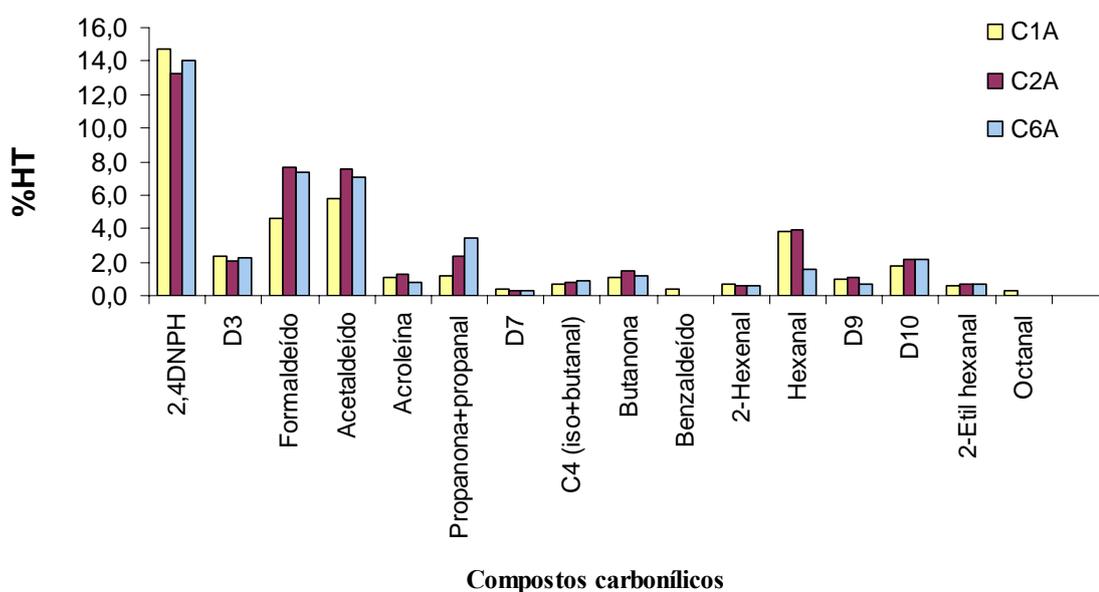


Figura 19. Abundância e perfil dos CC presentes nas amostras, incluindo a 2,4-DNPH em excesso (as %HT da 2,4-DENPH estão divididas por cinco).

3.2.2.3. Estimativa dos Níveis de Concentrações dos CC no Ar nas Amostras Pessoais

Na Tabela 34 estão apresentados os resultados das concentrações no ar, médias ponderadas nos tempos, em $\mu\text{g m}^{-3}$, dos CC confirmados e suspeitos, para as amostras pessoais C1, C2 e C6, coletadas na CARV "A" em 18/09/2003. Os resultados representam uma estimativa dos níveis de concentração a que estiveram expostos os trabalhadores avaliados, nas condições operacionais e meteorológicas vigentes durante o período da coleta.

Tabela 34. Concentrações dos CC no Ar, em $\mu\text{g m}^{-3}$, Médias Ponderadas nos Tempos, para as AP coletadas na CARV "A", em 18/09/2003.

CC	Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)		
	Amostra C1 (bateria A)	Amostra C2 (bateria A)	Amostra C6 (bateria B)
Formaldeído	40,8	62,2	68,6
Acetaldeído	69,8	82,3	87,3
Acroleína	9,5	11,0	6,2
Propanona + propanal	9,6	16,0	26,5
C4 (como butanal)	9,1	9,6	11,5
Butanona	27,7	34,0	32,3
2-Hexenal	12,4	10,0	12,0
Hexanal	83,8	75,3	35,5
2-Etil hexanal	10,7	11,8	13,5

Os resultados para as amostras pessoais apresentaram valores abaixo daqueles obtidos para as amostras estacionárias. Isto está de acordo com o esperado, tendo em vista que os trabalhadores se movimentam durante todo o período de coleta enquanto que, as amostras estacionárias são continuamente coletadas próximas às fontes de emissões.

Mesmo assim, as concentrações de formaldeído obtidas nas três amostras pessoais estão muito acima do VRQA-AT adotado pelo NIOSH (REL-TWA) para jornadas de trabalho de 8 horas diárias, que é $20 \mu\text{g m}^{-3}$ (vide Tabela 16). As concentrações do formaldeído, do acetaldeído e da acroleína também foram superiores aos limites de exposição com base no efeito à saúde, propostos pelo Health Based Exposure Levels Committee (HBELC) para essas substâncias (Tabela 16). Esse fato é preocupante, principalmente em se tratando do formaldeído e do acetaldeído, cujos valores dos limites (HBELS), respectivamente, de 0,41 e $2 \mu\text{g m}^{-3}$ (HBELC, 1995), foram estimados com base no efeito cancerígeno dessas substâncias. Isso significa que as concentrações obtidas estão muito acima dos valores abaixo dos quais o risco de câncer na população de trabalhadores estaria no nível atualmente considerado aceitável.

Mesmo que as amostras não tenham sido representativas das 8 horas de trabalho, deve-se considerar que os trabalhadores continuaram a exercer as mesmas atividades após o encerramento das coletas e que as baterias de fornos têm produção contínua. Sendo assim, não cabe a aplicação de correções das concentrações para médias ponderadas de 8 horas, pois se teria que supor exposição nula dos trabalhadores no período não avaliado, o que não é absolutamente verdadeiro. Além disso, eles dormem no local de trabalho, em alojamento próximo à bateria de fornos e que, invariavelmente, recebe a fumaça proveniente dos mesmos devido às mudanças freqüentes na direção dos ventos, aumentando consideravelmente o seu período real de exposição.

Além desses fatores, observou-se que no dia das coletas o trabalhador da amostra C6 permaneceu boa parte do tempo na porta do alojamento, junto ao qual havia uma fogueira acesa (usando a mesma madeira para a queima - Pinho) durante todo o período da manhã. Essa fogueira era utilizada pelos trabalhadores para cozinhar o seu próprio alimento. No período da tarde a direção do vento mudou, trazendo boa quantidade de fumaça para o local

do alojamento. No início da tarde, esse mesmo trabalhador realizou o fechamento de orifícios (“tatus”) dos fornos, momento no qual a exposição é elevada, pois o trabalhador se aproxima dos orifícios por onde sai a fumaça, chegando a distâncias de até 30 cm. Esses fatores certamente contribuíram para os resultados dessa amostra e podem ser uma explicação para os níveis de concentração obtidos na mesma, similares ou superiores aos das outras duas amostras, coletadas durante o tempo em que os respectivos trabalhadores realizavam a atividade de enchimento dos fornos e estavam distantes do alojamento. Durante essas atividades, a exposição à fumaça é proveniente da contribuição de fornos vizinhos que estejam em fase de carbonização e depende muito da organização do trabalho, da forma como se distribuem os fornos nas baterias, da seqüência das etapas de enchimento, de carbonização e de descarga. Esses parâmetros variam no tempo e de empresa para empresa. Deve-se considerar ainda o hábito de fumar de vários trabalhadores, reconhecidamente uma fonte de emissão de CC para a atmosfera, conforme relatado por Pires e Carvalho (PIRES & CARVALHO, 1999).

Devem ser enfatizados dois aspectos importantes: a) estas amostras foram coletadas, coincidentemente, em um dia de trabalho considerado atípico para este ramo de atividade, pois a produção de carvão das baterias de fornos estava muito abaixo do considerado como normal; b) a mistura de substâncias químicas a qual os trabalhadores estão expostos diariamente contém, além dos CC da Tabela 34 e as desconhecidas detectadas e não quantificadas centenas de outras substâncias tóxicas e cancerígenas, nocivas à saúde humana, dentre elas vários hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (SCHAUER *et al.*, 2001; RÉ-POPPI *et al.*, 2002). Portanto, qualquer julgamento sobre os riscos para a saúde dos trabalhadores carvoeiros decorrentes da exposição a substâncias químicas, tomando-se como base apenas os resultados aqui apresentados, por pior que possa parecer, ainda estará subestimando a realidade a que esses trabalhadores estão submetidos.

Apesar de não ter ocorrido *breakthrough* em nenhuma das amostras pessoais coletadas, sentiu-se a necessidade de realizar novos testes em uma situação onde a bateria de fornos esteja operando em condições normais de produção, quando a quantidade de fumaça emitida para a atmosfera é bastante superior à deste dia.

3.2.3. Segunda Avaliação do Método de Coleta de Amostras Estacionárias, Realizada em 09/10/2003, na CARV "B"

Nessa carvoaria, que também queimava Pinho para produzir carvão vegetal, foram coletadas três amostras estacionárias em uma zona de circulação de trabalhadores e de veículos atingida pela fumaça proveniente de dois fornos em fase inicial de carbonização (um e dois dias), que estavam a uma distância de cerca de dez metros. Desta vez, a duração e as vazões de amostragem adotadas foram menores, visando verificar a eficiência de coleta dos CC nestas condições, utilizando-se, ainda, a solução a 0,05% (m/v) de 2,4-DNPH na impregnação dos cartuchos. A temperatura média do ar foi de 30 °C e a umidade relativa esteve entre 58 e 80%. As amostras coletadas e os parâmetros de coleta utilizados estão apresentados na Tabela 35.

A opção em realizar esses testes na CARV "B" deveu-se ao fato de a CARV "A" continuar com baixo índice de produção, caminhando, muito provavelmente para a sua desativação, por motivos que não cabem aqui discutir.

3.2.3.1. Confirmação dos CC Presentes nas Amostras

A Tabela 36 apresenta a relação dos CC confirmados (C), suspeitos (S) e ausentes (A) nas amostras coletadas na CARV "B" em 09/10/2003, bem como a avaliação do excesso

de 2,4-DNPH nos cartuchos A e B das mesmas. Já a Tabela 37, apresenta a relação das substâncias desconhecidas detectadas nas amostras.

Tabela 35. Relação das AE Coletadas em 09/10/2003 na CARV "B" e Parâmetros de Coleta.

Amostras	Duração (min)	Vazão (mL min⁻¹)	Local
C1-A/B	147	52,7	Zona de circulação, a cerca de 10 m dos fornos 1 e 2, na bateria B
C2-A/B	147	80,1	idem
C3-A/B	147	98,6	idem

Um fato que chama a atenção é que o hexanal, que havia sido detectado em níveis consideráveis nas coletas anteriores, não foi detectado em nenhuma das amostras na CARV "B". Isso pode ser atribuído a uma queda da sensibilidade do método em função das condições de coleta adotadas (vazões e tempo de amostragem menores), a erros na identificação e integração dos picos (provenientes de co-eluições ou de problemas com o integrador eletrônico), ou às condições ambientais e de produção vigentes no dia da coleta.

3.2.3.2. Perfil dos CC Presentes nas Amostras

As Figuras 20a a 20c mostram os cromatogramas de um cartucho branco, do cartucho B da amostra C3 e do cartucho A da mesma amostra, respectivamente, nos quais se podem visualizar a presença de pequena contaminação de formaldeído no branco, a presença de vários CC no cartucho controle (B) e a ausência de excesso de 2,4-DNPH no cartucho C3A.

Os gráficos das Figuras 21a a 21c, apresentam as abundâncias dos picos nos cromatogramas (representadas pelas percentagens de alturas de picos, %HT) para todos os CC presentes nos cartuchos A e B das amostras C1, C2 e C3, incluindo os desconhecidos (D2 a D6; D9 e D10), em ordem de eluição. Os dados utilizados para a confecção dos gráficos encontram-se no APÊNDICE C.

Tabela 36. Avaliação Qualitativa da Presença de Excesso de 2,4-DNPH nas AE Coletadas na CARV "B", em 09/10/2003 e Relação dos CC Confirmados (C), Suspeitos (S) e Ausentes (A).

Amostras	C1		C2		C3	
	C1A	C1B	C2A	C2B	C3A	C3B
2,4-DNPH	C	C	C	C	C	C
Formaldeído	C	C	C	C	C	C
Acetaldeído	C	C	C	C	C	C
Acroleína	C	A	C	A	C	C
Propanona + propanal	C	C	C	C	C	C
Isobutanal + butanal	C	A	C	A	C	C
Butanona	C	C	C	C	C	C
Ciclopentanona	A	A	A	A	A	A
Benzaldeído	A	A	C	A	C	A
2-Pentenal	A	A	A	A	A	A
Ciclohexanona	A	A	S	C	A	C
2-Hexenal	C	A	S	A	C	C
Hexanal	A	A	A	A	A	A
2-Etil hexanal	A	A	C	A	C	C
Octanal	A	A	A	A	A	A

Tabela 37. Relação de CC Desconhecidos Presentes nas AE Coletadas na CARV "B", em 09/10/2003.

Amostra		C1 (%HT)		C2 (%HT)		C3 (%HT)	
Substância desconhecida	Tr (min)	C1A	C1B	C2A	C2B	C3A	C3B
D2	3,72					2,2	
D3	4,31	4,5	1,4	5,2		6,4	1,4
D4	5,32					2,9	
D5	9,15					1,4	0,4
D6	9,36	1,8		0,9		NI ^(*)	
D9	20,07			1,2		1,3	
D10	21,09			7,0	0,8	4,5	3,5

^(*)NI = Não integrou

Os CC mais abundantes nas três amostras foram o formaldeído e o acetaldeído, sendo que este último apareceu em maior quantidade no cartucho B da amostra C3, em razão do maior nível de *breakthrough* ocorrido nessa amostra.

A substância D6 só foi detectada no cartucho C3A, mas não foi integrada e por isso não apareceu nos gráficos. A mistura C4 (isobutanal+butanal) foi detectada nos cartuchos C3A e C3B, mas o pico não foi integrado no cromatograma do cartucho C3A e por isso também não apareceu no gráfico da Figura 21c.

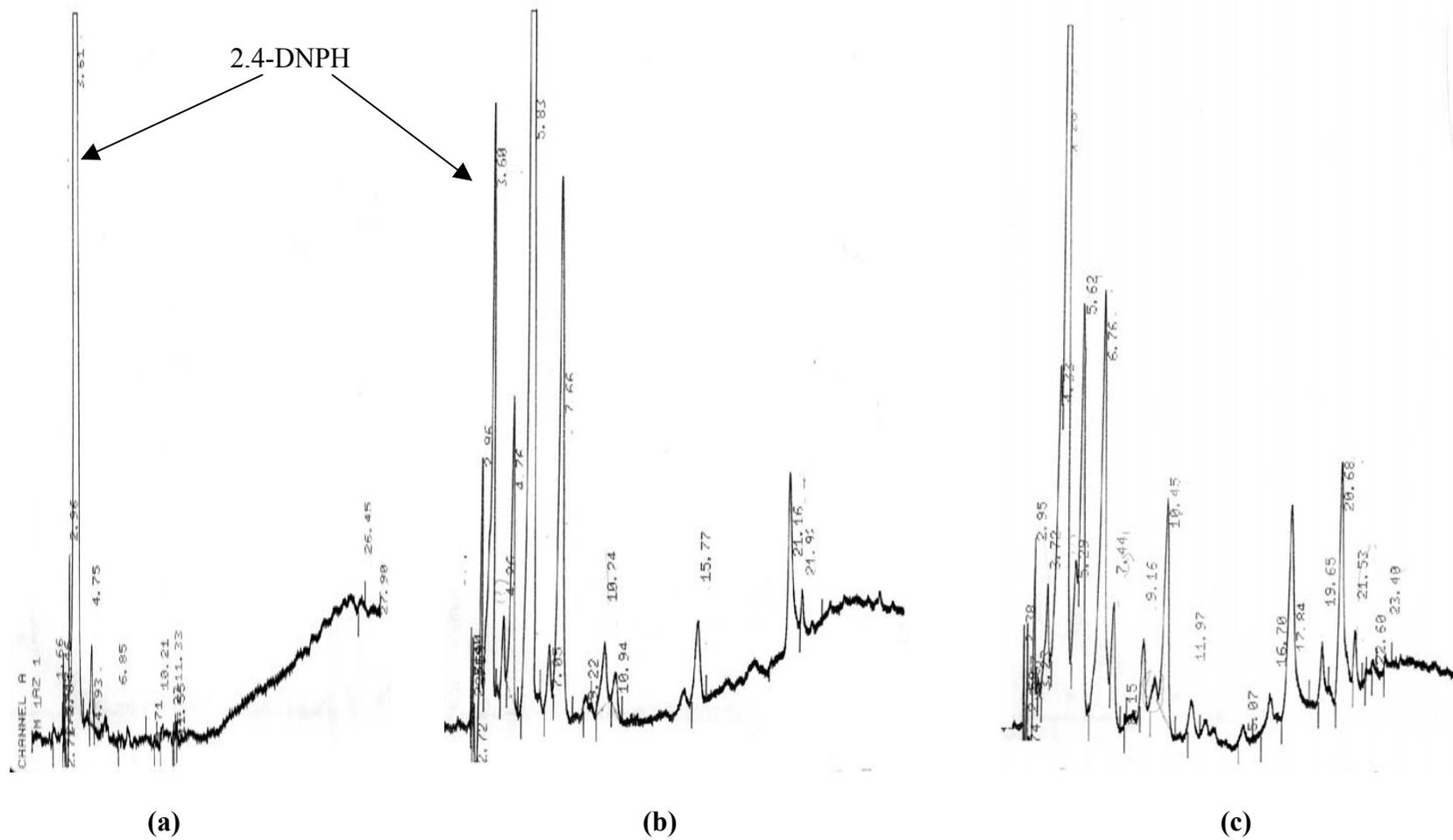


Figura 20. Cromatogramas do cartucho branco (a), do cartucho 3B (b) e do cartucho 3A (c).

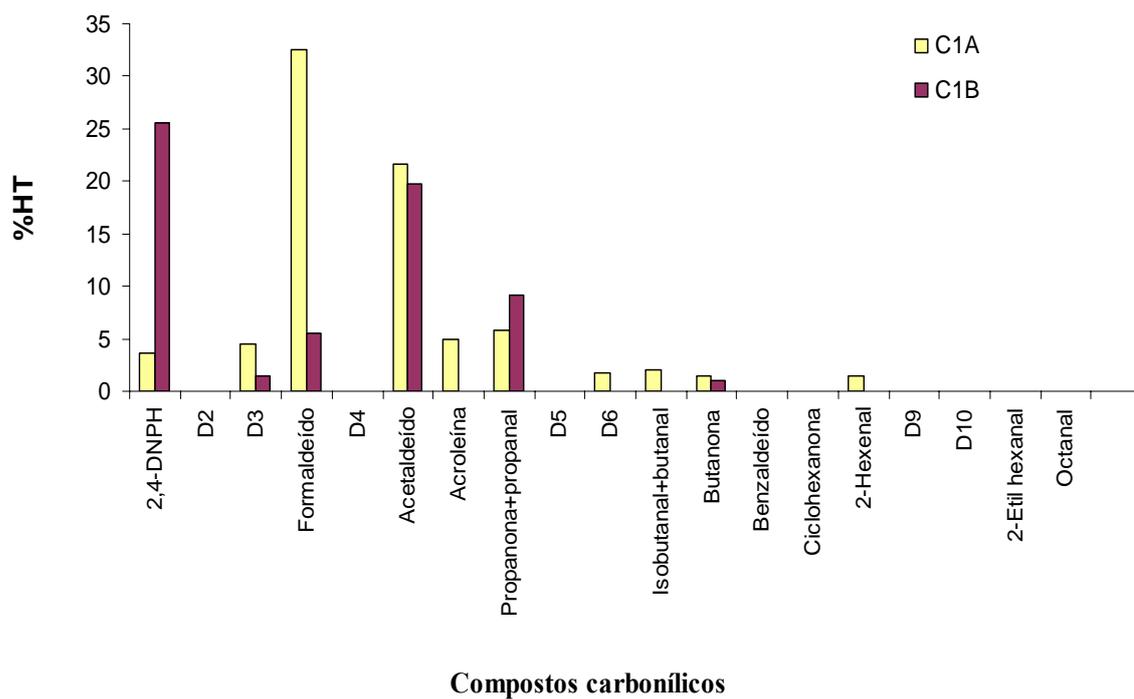


Figura 21a. Abundância e perfil dos picos dos CC presentes na amostra C1, incluindo a 2,4-DNPH.

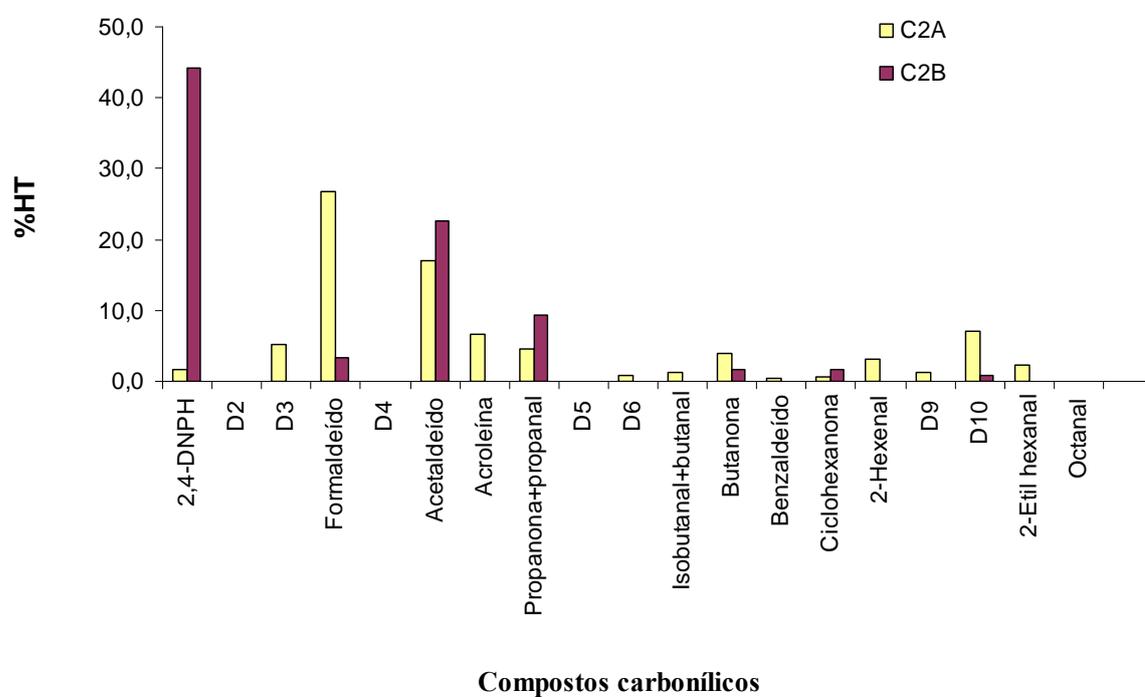


Figura 21b. Abundância e perfil dos picos dos CC presentes na amostra C2, incluindo a 2,4-DNPH.

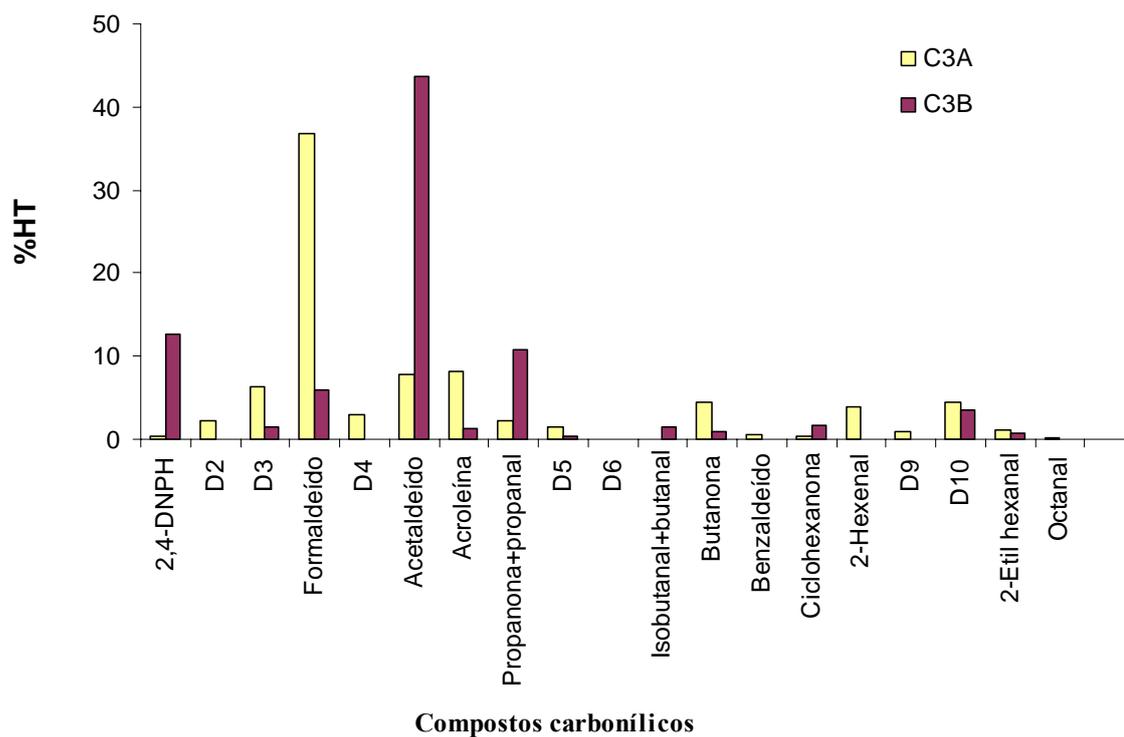


Figura 21c. Abundância e perfil dos picos dos CC presentes na amostra C3, incluindo a 2,4-DNPH.

De modo geral, o perfil dos CC presentes nas amostras coletadas nessa carvoaria é muito similar aos perfis encontrados nos testes anteriores. Nenhum novo CC foi detectado nestas amostras nas condições analíticas adotadas, sendo que, vários compostos que estiveram presentes anteriormente muito provavelmente não puderam ser detectados devido à perda de sensibilidade do método ao se reduzir o tempo e a vazão de coleta. Alguns CC como o D2, o D4 e o octanal, por exemplo, só foram detectados na amostra C3, para a qual foi coletado o maior volume de ar. Todavia, vale enfatizar que a ciclopentanona e o 2-pentenal também não foram detectados em nenhuma das amostras, a exemplo do que aconteceu nos testes anteriores. Compostos carbonílicos como o benzaldeído, a ciclohexanona, o 2-hexenal e o hexanal tiveram baixos índices de confirmação em todos os testes. Pode estar havendo co-eluição de outros CC desconhecidos nas regiões dos tempos de retenções dessas substâncias, necessitando, portanto, de um procedimento mais rigoroso de confirmação dos picos.

3.2.3.3. Eficiência das Coletas

Apesar de ter sido confirmada em todos os cartuchos, a 2,4-DNPH foi quase que totalmente consumida nos cartuchos A, comprometendo, da mesma forma como ocorreu com as amostras estacionárias coletadas na CARV "A", a coleta quantitativa dos CC. O excesso de 2,4-DNPH, medido pela percentagem das alturas dos picos (%HT) nos cromatogramas, variou de 0,3%, no cartucho C3A, a 3,6%, no cartucho C1A, correspondentes às amostras coletadas com a maior e a menor vazão, respectivamente. Nos cartuchos B o excesso de 2,4-DNPH variou de 12,7%, no cartucho C3B, a 44,2%, no cartucho C2B.

O pequeno excesso de 2,4-DNPH nos cartuchos A não foi suficiente para impedir a ocorrência de *breakthrough* para vários dos CC coletados, principalmente na amostra C3. Como já citado anteriormente, as Figuras 20a a 20c ilustram a ocorrência de *breakthrough* na amostra C3 e a quase total ausência da 2,4-DNPH no cartucho C3A.

Os resultados das percentagens de *breakthrough* atingiram valores de até 500% e estão apresentados no APÊNDICE D. Os maiores níveis de *breakthrough* ocorreram na amostra C3, para acetaldeído, propanona+propanal e ciclohexanona.

Mais uma vez a concentração da solução de 2,4-DNPH utilizada na impregnação dos cartuchos (0,05% (m/v)) mostrou-se insuficiente para coletas de amostras estacionárias, desta vez de apenas duas horas e meia de duração, nas proximidades dos fornos de carbonização. Os volumes de ar coletados foram em torno de 12 L.

3.2.3.4. Estimativa das Concentrações dos CC no ar para as Amostras Estacionárias

O mecanismo de reação entre os CC e a 2,4-DNPH impregnada nos cartuchos Sep-Pak C18 não é bem conhecido, mas sabe-se que a derivação pode ocorrer tanto em um filme de fase líquida como pela interação gás-sólido. Sabe-se também que um grande excesso de 2,4-DNPH favorece a cinética da reação, mas não se conhece qual a mínima quantidade do reagente que deve estar em excesso no leito dos cartuchos para que ocorra uma derivação quantitativa (VAIRAVAMURTHY *et al*, 1992). O mecanismo de competitividade que ocorre entre os CC dentro dos cartuchos quando misturas complexas estão presentes também não é conhecido. Considerando-se que os cartuchos A e B são idênticos, possuindo as mesmas capacidades de coleta, e que houve maior excesso de 2,4-DNPH nos cartuchos B em relação aos cartuchos A, assumiu-se, neste estudo, que para as amostras da CARV "B" as somas das quantidades (em massa) de cada CC determinadas nos cartuchos A e B foram quantitativas, isto é, são representativas das quantidades verdadeiras desses compostos presentes no volume de ar coletado. A soma das massas dos dois cartuchos foi utilizada para o cálculo da concentração no ar. Entretanto, para uma maior segurança, isto só foi válido para aquelas amostras que apresentaram *breakthrough* de até 100% (APÊNDICE D), ou seja, as massas encontradas nos cartuchos B foram, no máximo, iguais às dos cartuchos A. Partindo-se desse pressuposto as exceções ficaram por conta da mistura propanona + propanal em todas as três amostras, da ciclohexanona nas amostras C2 e C3, e do acetaldeído na amostra C3, para os quais as massas determinadas nos cartuchos B corresponderam a até 500% daquelas determinadas nos correspondentes cartuchos A. Para esses carbonílicos existem fortes indícios de que a coleta não foi quantitativa nas referidas amostras.

A Tabela 38 apresenta os resultados das concentrações no ar, em $\mu\text{g m}^{-3}$, médias ponderadas nos tempos, para os CC confirmados e suspeitos presentes nas amostras C1 a C3.

Para o acetaldeído, a propanona + propanal e a ciclohexanona, os resultados estão expressos como as concentrações mínimas presentes no ar e estão antecedidos pelo símbolo “>” (maior que), significando dizer que as concentrações verdadeiras são maiores do que os valores expressos na tabela. Detalhes sobre as massas dos CC determinadas em cada cartucho estão apresentados no APÊNDICE E, acompanhados do excesso de 2,4-DNPH, expresso em termos da porcentagem de altura de pico (%HT) e dos parâmetros de coleta das amostras.

Tabela 38. Concentrações no Ar, Médias Ponderadas nos Tempos, para os CC Confirmados ou Suspeitos nas AE Coletadas na CARV "B", em 09/10/2003^(a).

CC	Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)			Média	(DP) ^(c)
	Amostra C1	Amostra C2	Amostra C3	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$
Formaldeído	160,2	110,6	140,8	137,2	25,0
Acetaldeído	240,1	197,2	>217	218,6	30,0 ^(d)
Acroleína	23,5	35,9	32,0	30,5	6,3
Propanona + propanal	>72	>106	>84	>87	-
C4 (como butanal)	10,9	12,9	8,2	10,7	2,4
Butanona	32,3	77,8	61,1	57,1	23,0
Benzaldeído ^(b)	<7,6	9,2	9,7	9,4 ^(e)	0,4 ^(e)
Ciclohexanona ^(b)	<9,9	>42	>26	>34	-
2-Hexenal	19,7	34,0	33,2	29,0	8,0
2-Etil hexanal ^(b)	<5,2	22,0	13,9	18,0 ^(e)	5,7 ^(e)

^(a) Resultados corrigidos para 25 °C e 760 mmHg;

^(b) O sinal “<” indica valores abaixo dos limites de detecção para o volume de ar coletado na amostra.; ^(c) DP = desvio padrão;

^(d) não inclui a amostra C3; ^(e) não inclui a amostra C1

Em termos quantitativos, os resultados aqui apresentados não podem ser comparados com aqueles da Tabela 30, pois o único fator que têm em comum é o fato de terem sido obtidos em amostras coletadas em duas carvoarias que queimavam o mesmo tipo de madeira (Pinho) para a fabricação do carvão vegetal. Além disso, os primeiros dados

representam apenas estimativas das concentrações mínimas presentes no ar, já que ocorreu *breakthrough* para todos os CC coletados. Parâmetros como distância dos sistemas de coleta para os fornos e as fases de carbonização dos fornos não foram preocupações desse teste.

As concentrações de formaldeído nas três amostras, mais uma vez, foram superiores aos limites de exposição propostos pelo HBELC (HBEL = $0,41 \mu\text{g m}^{-3}$) e pelo NIOSH (REL = $20 \mu\text{g m}^{-3}$). As concentrações do acetaldeído e da acroleína também foram superiores aos HBELS (30 e $0,07 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente). Esses resultados demonstram a necessidade de adoção de medidas de engenharia (controles nas fontes) que eliminem ou minimizem as emissões de fumaça para o ambiente de trabalho das carvoarias, prevenindo danos à saúde dos trabalhadores.

3.3. MODIFICAÇÕES NA METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO APÓS OS TESTES INICIAIS DE CAMPO

Foram realizadas modificações na metodologia analítica e na estratégia de confirmação dos picos dos CC presentes nas amostras, visando aumentar a confiabilidade na definição do perfil dos CC presentes nas atmosferas das carvoarias e aos quais os trabalhadores estão expostos e obter amostras quantitativas dos mesmos, reduzindo o nível de *breakthrough* nas amostras coletadas. Essas modificações envolveram:

- a) Otimização da metodologia buscando a separação da mistura propanona e propanal e também do furfural possivelmente presente nas amostras;
- b) Desenvolvimento de um segundo método cromatográfico para melhorar a confiabilidade na confirmação dos picos dos CC;
- c) Utilização de cartuchos impregnados com solução ácida a 0,2% (m/v) de 2,4-DNPH.

3.3.1. Otimização do Método Cromatográfico para a Separação do Furfural, Propanona e Propanal

O furfural tem sido determinado como um dos constituintes da fumaça proveniente da queima da madeira (Tabelas 5 e 6) e, por isso, foi incluído nesse estudo imediatamente após a obtenção de um padrão confiável da 2,4-dinitrofenilhidrazona correspondente. A adição deste composto à mistura padrão utilizada no MÉTODO “0” demonstrou que a hidrazona do furfural eluia no mesmo tempo de retenção que a da acroleína, levantando dúvidas sobre a confirmação dessa substância nas amostras anteriormente analisadas. Por isso,

os picos cromatográficos anteriormente confirmados como sendo apenas acroleína, deverão ser agora considerados como sendo a soma de acroleína e furfural. Da mesma forma, os resultados de concentrações de acroleína até aqui apresentados, deverão ser entendidos como sendo possivelmente da soma dos dois carbonílicos, reportados como acroleína.

As dificuldades na separação de combinações de CC, como acroleína, propanona, propanal e furfural, têm sido relatadas na literatura (VAIRAVAMURTHY *et al*, 1992). Inicialmente a coluna cromatográfica foi substituída por uma outra C18, nova, a LICHROSPHER® 100 (RP 18), 25 cm x 4,6 mm DI x 5 µm. Testes realizados com o mesmo MÉTODO “0” em vazões de fase móvel de 0,6 a 1,1 mL min⁻¹ não obtiveram sucesso na separação desses dois CC. Várias fases móveis foram testadas, sendo que, muitas delas não obtiveram sucesso na separação, apresentaram baixa resolução ou produziram corridas muito longas. A relação dessas fases e as programações de gradiente encontram-se nos APÊNDICES F1 e F2.

Finalmente atingiu-se uma nova condição cromatográfica, a qual passou a ser denominada de MÉTODO “1”, utilizando-se como fases móveis uma mistura de acetonitrila e água, 75/25 (Fase A) e acetonitrila pura (Fase B), com a qual foi possível separar os pares acroleína-furfural e propanona-propanal na mistura padrão utilizada anteriormente. Os parâmetros do Método “1” já foram apresentados no item 2.10.2 - Método Cromatográfico. Esse método é mais rápido do que o anterior, permitindo quantificar 14 CC em menos de 16 minutos e estimar a soma das concentrações de isobutanal, butanal e butanona, que não puderam ser separados. A Figura 22 mostra um cromatograma típico de uma mistura padrão dos 17 CC, analisada pelo Método “1”. Na Tabela 39 estão apresentados os CC presentes na mistura padrão, os seus respectivos tempos de retenção médios (Tr) e os parâmetros da curva de calibração obtidos para o MÉTODO “1”, com o detector operando em sensibilidade de 0,05 AUFS.

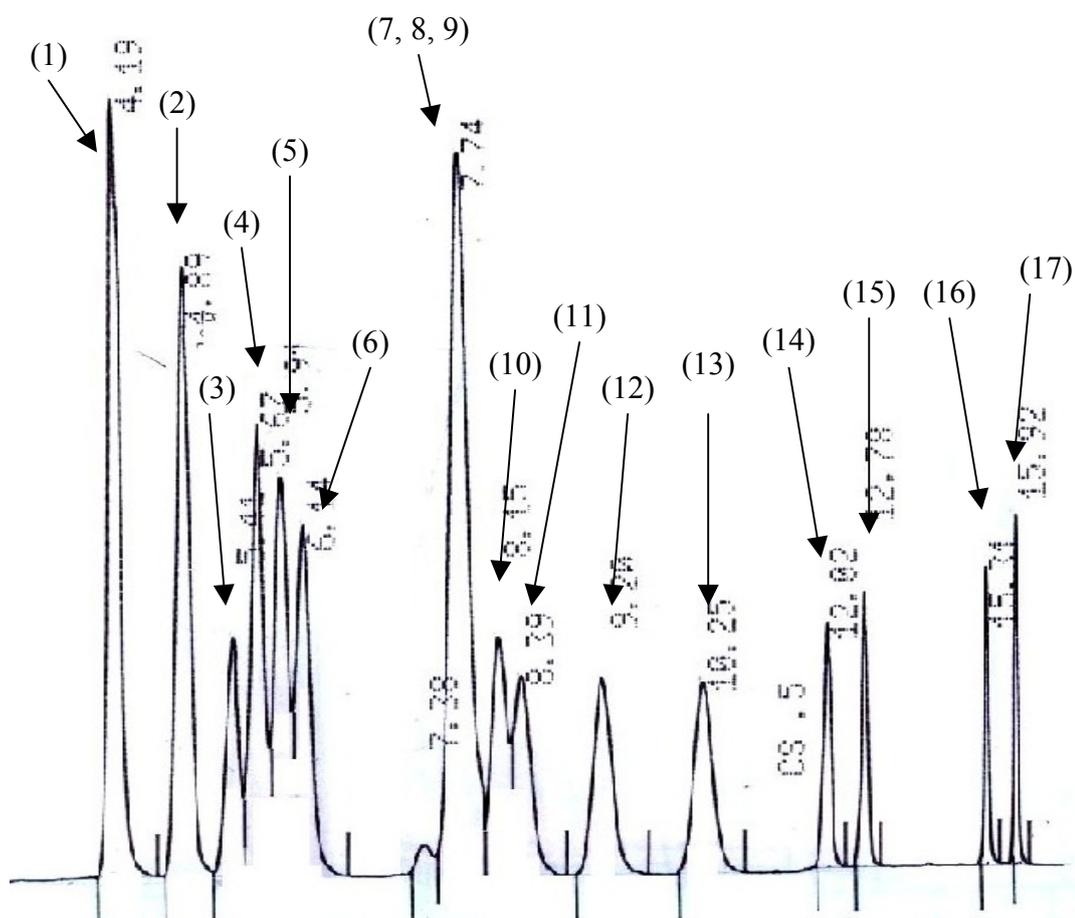


Figura 22. Cromatograma típico da mistura padrão de 17 CC obtido com o Método “1”.
 Formaldeído (1); Acetaldeído (2); Furfural (3); Acroleína (4); Propanona (5); Propanal (6);
 Isobutanal + Butanal + Butanona (7, 8, 9); Ciclopentanona (10); Benzaldeído (11); 2-Pental
 (12); Ciclohexanona (13); 2- Hexenal (14); Hexanal (15); 2-Etil hexanal (16); Octanal (17).

Tabela 39. Parâmetros de Eluição e da Curva de Calibração, Obtidos para os CC Determinados pelo Método “1” em Sensibilidade de 0,05 AUFS.

CC	Tr (min)	Curva de Calibração ^(a)		
		Faixa de concentração (ng mL ⁻¹)	Equação da Reta (5 pontos)	r
Formaldeído	4,09	16,0 a 608,2	$h = 17,02.C + 18,28$	1,000
Acetaldeído	4,75	15,7 a 597,4	$h = 13,72.C + 11,86$	1,000
Furfural	5,20	14,6 a 495,8	$h = 6,13.C - 6,05$	1,000
Acroleína	5,46	14,8 a 494,4	$h = 11,54.C + 17,38$	1,000
Propanona	5,70	15,6 a 593,0	$h = 9,13.C + 8,38$	1,000
Propanal	5,89	13,2 a 500,3	$h = 9,76.C + 14,56$	1,000
C4(soma)	7,39	46,3 a 586,7	$h = 5,45.C + 6,41$	1,000
Ciclopentanona	7,83	29,3 a 556,5	$h = 5,34.C + 5,91$	1,000
Benzaldeído	7,97	29,7 a 563,4	$h = 4,38.C + 7,22$	1,000
2-Pental	8,74	13,4 a 508,1	$h = 5,38.C + 1,18$	1,000
Ciclohexanona	9,73	16,2 a 616,6	$h = 4,34.C + 5,47$	1,000
2-Hexenal	11,46	14,8 a 562,8	$h = 4,34.C + 0,78$	1,000
Hexanal	12,31	15,7 a 597,4	$h = 4,48.C + 2,23$	1,000
2-Etil hexanal	15,09	15,8 a 600,4	$h = 5,62.C + 3,29$	1,000
Octanal	15,74	14,1 a 537,3	$h = 7,85.C + 0,44$	1,000

^(a) h = altura de pico (counts); C = concentração do CC em solução (ng mL⁻¹).

3.3.2. Desenvolvimento de um Segundo Método Cromatográfico para Auxiliar na Confirmação dos Picos

O segundo método cromatográfico utilizado como forma de dar maior segurança na confirmação dos CC presentes nas amostras coletadas foi uma derivação do Método “0”, considerando-se a nova coluna cromatográfica (Lichrospher[®] 100, RP 18, 25 cm, 5 µm) e a

vazão de fases móveis ($0,8 \text{ mL min}^{-1}$) adotadas. Este método passou a ser denominado de Método “2”, cujos parâmetros também já foram apresentados no item 2.10.2 - Método Cromatográfico. O Método “2”, apesar de mais demorado do que o Método “0” tem a vantagem de separar a butanona do isobutanal e butanal e a propanona do propanal, favorecendo o processo de confirmação dos picos. Como no Método “0”, a mistura furfural + acroleína não pode ser separada. A Figura 23 mostra um cromatograma típico da mistura de 17 CC analisada pelo Método “2”. Suas características já foram apresentadas durante as abordagens referentes ao Método “0”. Na Tabela 40 estão apresentados os parâmetros de eluição e da curva de calibração do Método “2”, com o detector operando na mesma sensibilidade que o Método “1” ($0,05 \text{ AUFS}$).

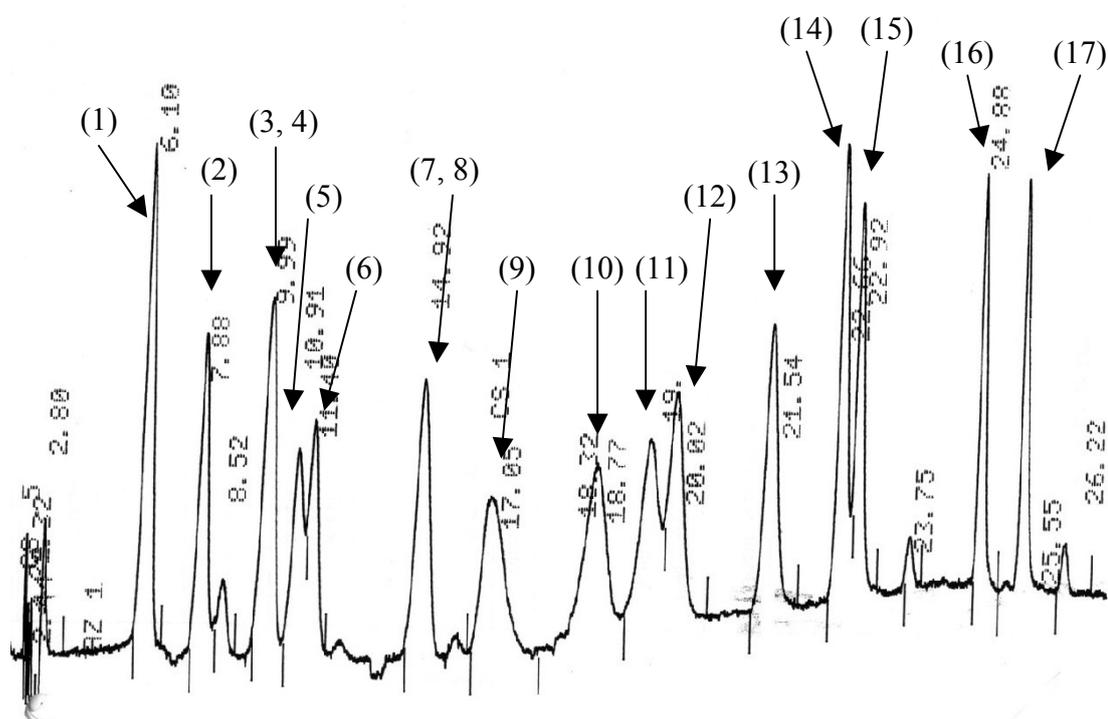


Figura 23. Cromatograma típico da mistura padrão de 17 CC, obtido com o Método “2”. Formaldeído (1); Acetaldeído (2); Furfural + Acroleína (3, 4); Propanal (5); Propanona (6); Isobutanal + Butanal (7, 8); Butanona (9); Ciclopentanona (10); Benzaldeído (11); 2-Pentenal (12); Ciclohexanona (13); 2- Hexenal (14); Hexenal (15); 2-Etil hexanal (16); Octanal (17).

Tabela 40. Parâmetros de Eluição e da Curva de Calibração para os CC Determinados pelo Método “2” em Sensibilidade do Detector igual a 0,05 AUFS.

CC	Tr (min)	Curva de Calibração ^(a)		
		Faixa de concentração (ng mL ⁻¹)	Equação da Retas (5 pontos)	r
Formaldeído	6,06	16,0 a 608,2	$h = 6,61.C + 9,95$	0,9998
Acetaldeído	7,82	15,7 a 597,4	$h = 4,62.C - 4,51$	1,000
Furfural + Acroleína	9,87	29,4 a 1005	$h = 3,08.C - 33,8$	0,9999
Propanal	10,78	13,2 a 500,3	$h = 3,56.C - 3,28$	1,000
Propanona	11,27	15,6 a 593,0	$h = 3,22.C - 3,56$	0,9999
C4(soma)	14,68	30,3 a 1151	$h_1 = 2,07.C + 0,940$ $h_2 = 0,037.C + 0,26$	0,9999 0,9999
Butanona	16,79	16,0 a 608,4	$h = 2,10.C - 5,15$	0,9999
Ciclopentanona	18,52	14,6 a 556,5	$h_1 = 2,44.C - 1,90$ $h_2 = 0,044.C + 0,058$	0,9999 0,9998
Benzaldeído	19,37	14,8 a 563,4	$h = 2,65.C + 1,05$	0,9998
2-Pental	19,79	13,4 a 508,1	$h = 3,72.C + 9,71$	0,9999
Ciclohexanona	21,41	16,2 a 616,6	$h_1 = 3,75.C - 5,31$ $h_2 = 0,067.C - 0,016$	0,9999 0,9999
2-Hexenal	22,59	14,8 a 562,8	$h_1 = 6,29.C - 11,1$ $h_2 = 0,113.C - 0,151$	0,9997 0,9997
Hexanal	22,85	15,7 a 597,4	$h = 5,64.C - 15,9$	0,9996
2-Etil hexanal	24,89	15,8 a 600,4	$h = 5,40.C - 0,510$	0,9998
Octanal	25,59	14,1 a 537,3	$h = 6,45.C + 7,36$	0,9999

^(a) h = altura de pico (counts ou cm); C = concentração do CC em solução (ng mL⁻¹).
h₁ = curva por altura integrada (counts); h₂ = curva por altura medida (cm).

Para alguns CC como a mistura C4 (isobutanal e butanal), a ciclopentanona, a ciclohexanona e o 2-hexenal houve problemas na integração dos picos de baixas concentrações. Para estas situações foram utilizadas as curvas de calibração correspondentes, elaboradas a partir da medida das alturas dos picos (em cm), utilizando um paquímetro.

3.3.3. Tempo de Retenção Versus Número de Carbonos dos CC

Alguns autores têm utilizado a relação entre os tempos de retenção e o número de carbonos dos CC de funções homólogas como uma ferramenta para auxiliar na identificação de CC presentes em amostras atmosféricas (GROSJEAN *et al.*, 1996; PIRES & CARVALHO, 1999). Neste estudo só foi possível determinar essa relação para os aldeídos saturados em razão do pequeno número de compostos de uma mesma função homóloga presente na mistura padrão utilizada. As Figuras 24 e 25 apresentam os gráficos dos tempos de retenção (Tr) em função do número de carbonos para os aldeídos saturados determinados pelos Métodos “1” e “2”. O comportamento polinomial de terceiro grau apresentado pelos aldeídos saturados nos dois métodos foi semelhante ao obtido por Grosjean e colaboradores (GROSJEAN *et al.*, 1996). Os dados utilizados na construção dos gráficos estão apresentados nos APÊNDICES G1 e G2.

Os gráficos construídos plotando-se os $\text{Log}_{10}\text{Tr} \times n^\circ$ de carbonos e os $\text{TRR} \times n^\circ$ de carbonos apresentaram comportamentos idênticos aos obtidos plotando-se os $\text{Tr} \times n^\circ$ de carbonos, mas com uma correlação ligeiramente superior aos obtidos com os valores naturais. Esses gráficos não foram mostrados aqui para evitar repetições desnecessárias, mas os dados necessários para a confecção dos mesmos encontram-se nos mesmos APÊNDICES G1 e G2.

Estes gráficos não foram de muita utilidade no processo de confirmação dos picos, pois em várias oportunidades em que o n° de carbonos calculado através do Tr do pico eluído na amostra indicava um determinado CC, a análise da mesma amostra pelo segundo método não apresentava o pico do CC suspeito no Tr do mesmo, indicando que tratava-se de eluição de picos desconhecidos no Tr do CC esperado. A adição do padrão do CC esperado à amostra confirmou tratar-se de outro pico desconhecido.

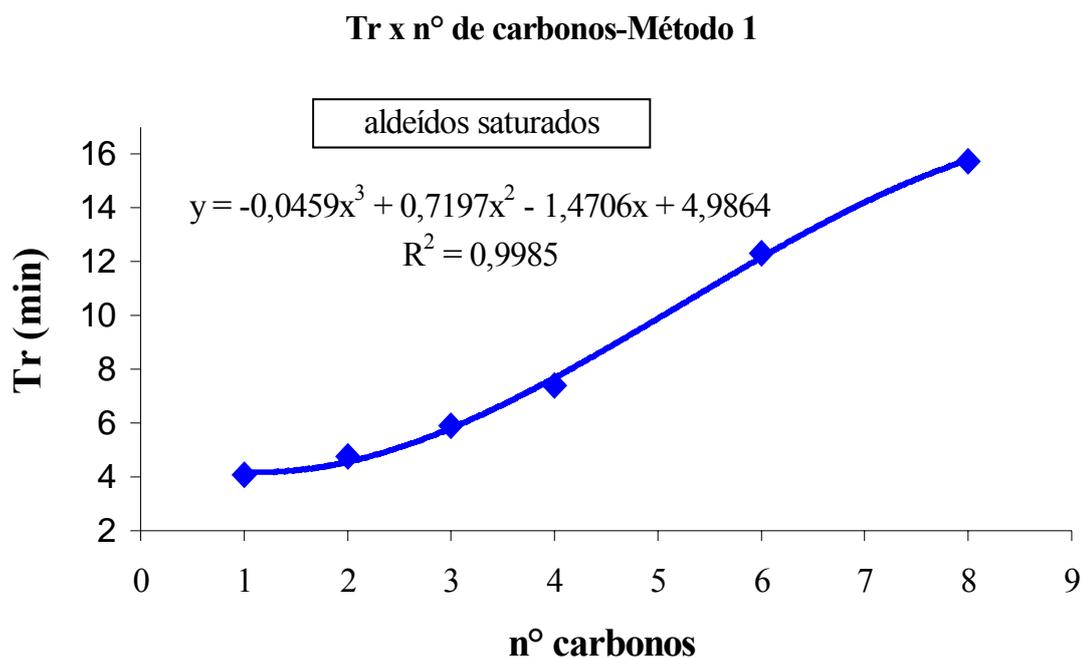


Figura 24. Variação do tempo de retenção com o número de carbonos para aldeídos saturados determinados pelo Método “1”.

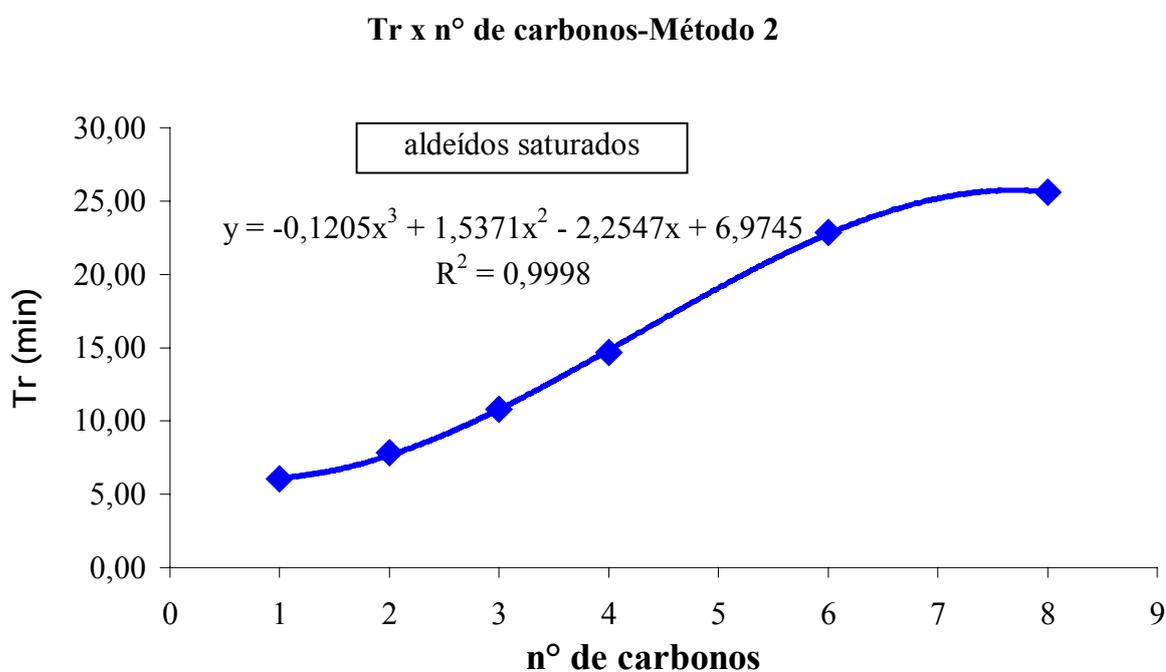


Figura 25. Variação do tempo de retenção com o número de carbonos para aldeídos saturados determinados pelo Método “2”.

3.3.4. Limites de Detecção (LD) e de Quantificação (LQ) dos Métodos “1” e “2”

Trabalhos anteriores têm abordado a importância dos cartuchos de brancos, os níveis de contaminação dos mesmos, principalmente por formaldeído, acetaldeído, propanona e isômeros C4 e a influência dessas contaminações nos limites de detecção dos métodos analíticos (GARCÍA-ALONSO & PÉREZ-PASTOR, 1998; GROSJEAN *et al.*, 1996; PIRES & CARVALHO, 1999). Os LD para o formaldeído, o acetaldeído e a propanona, para ambos os métodos, foram calculados a partir dos níveis desses carbonílicos encontrados nos brancos dos cartuchos impregnados com a solução ácida a 0,2% (m/v) de 2,4-DNPH e que não foram para campo, adotando-se o procedimento já descrito no item 3.1.3 (Limites de Detecção do Método “0”). Para os demais CC os LD e LQ foram extraídos dos APÊNDICES H1 e encontram-se na Tabela 41. Para o Método “1”, que foi utilizado na quantificação das amostras, optou-se por apresentar as concentrações dos LQ no ar para um volume de 24 litros, enquanto que, para o Método “2”, utilizado para confirmação, optou-se por apresentar as concentrações dos LD no ar para o mesmo volume. Para o formaldeído, o acetaldeído e a propanona os LQ foram os próprios LD. Os demais CC não foram detectados nos brancos e os seus valores de LD e LQ foram determinados conforme descrito no item 2.10.4 (Limites de Detecção e Quantificação).

O emprego de uma solução mais concentrada de 2,4-DNPH apresentou a desvantagem de aumentar o nível de contaminação dos brancos para formaldeído, acetaldeído e propanona, conforme se pode concluir pelos dados da Tabela 41, aumentando consideravelmente os LD e LQ dessas substâncias. Esse é um sério inconveniente para os dois métodos, já que os volumes de ar coletados neste estudo são bem menores do que os habitualmente empregados (cerca de 100 litros).

Tabela 41. Limites de Detecção (LD) e de Quantificação (LQ) dos CC Determinados pelos Métodos “1” e “2”, em Sensibilidade de 0,05 AUFS.

CC	Método “1”				Método “2”			
	LD ^(b) (ng/cartucho)	LQ ^(b) (ng/cartucho)	LQ p/24 L de ar		LD ^(b) (ng/cartucho)	LQ ^(b) (ng/cartucho)	LD p/24 L de ar	
			$\mu\text{g m}^{-3}$	ppbv			$\mu\text{g m}^{-3}$	ppbv
Formaldeído ^(a)	140	140	5,83	4,75	140	140	5,83	4,75
Acetaldeído ^(a)	161	161	6,71	3,73	161	161	6,71	3,73
Acroleína	9,8	32,6	1,36	0,59	-	-	-	-
Furfural	12,4	41,4	1,73	0,44	-	-	-	-
Acroleína+furfural	-	-	-	-	22,6	75,4	0,94	0,24
Propanona+propanal	-	-	-	-	-	-	-	-
Propanona ^(a)	187	187	7,81	3,29	187	187	7,81	3,29
Propanal	9,6	32,2	1,34	0,56	15,0	50,2	0,63	0,26
Isobutanal+butanal	-	-	-	-	16,0	53,4	0,67	0,23
Isobutanal+butanal+butanona	5,3	17,6	0,74	0,25	-	-	-	-
Butanona	-	-	-	-	34,3	114,3	1,43	0,48
Ciclopentanona	13,6	45,2	1,88	0,55	22,0	73,6	0,92	0,27
Benzaldeído	32,6	109	4,53	1,04	34,2	114,2	1,43	0,33
2-Pental	11,9	39,7	1,65	0,48	26,6	88,8	1,11	0,32
Ciclohexanona	12,6	42,0	1,75	0,44	23,6	78,4	0,98	0,24
2-Hexenal	14,4	48,2	2,01	0,50	22,6	75,3	0,94	0,23
Hexanal	14,1	47,0	1,96	0,48	23,4	78,1	0,98	0,24
2-Etil hexanal	6,1	20,2	0,84	0,16	23,2	77,4	0,97	0,18
Octanal	3,0	10,0	0,41	0,08	25,6	85,2	1,06	0,20

^(a) Valores determinados a partir dos brancos.^(b) Os LD e LQ analíticos encontram-se nos APÊNDICES H2 e H3.

3.4. AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES ATMOSFÉRICAS DOS CC EM CARVOARIAS UTILIZANDO AS NOVAS METODOLOGIAS DE COLETA E ANÁLISE

Após a otimização dos procedimentos de coleta, de análise e de confirmação dos CC, foram realizados novos testes de campo, desta vez nas carvoarias CARV "C" e CARV "D", ambas produzindo carvão a partir da queima de eucalipto. Nessas duas carvoarias foram coletadas amostras pessoais e estacionárias.

3.4.1. Avaliação das Concentrações Atmosféricas de CC em Amostras Estacionárias e Pessoais na CARV “C”

As coletas nessa carvoaria também serviram para avaliar a capacidade de coleta dos cartuchos Sep-Pak C18 impregnados com solução ácida a 0,2% (m/v) de 2,4-DNPH. Foram coletadas cinco amostras, sendo três amostras pessoais em um mesmo trabalhador que exercia a função de forneiro e duas amostras estacionárias, em uma zona de circulação em frente a dois fornos que estavam carbonizando há um e três dias. A temperatura média do ar foi 35 °C e a umidade relativa esteve entre 58 e 70%. As amostras coletadas e os parâmetros de coleta utilizados estão apresentados na Tabela 42.

O trabalhador passou o dia exercendo suas atividades (fechamento e enchimento de forno) junto a um forno que estava carbonizando há apenas um dia a partir do qual saia muita fumaça. A foto da Figura 26 ilustra bem de que forma o trabalhador se expõe à fumaça, mesmo não estando trabalhando diretamente em um forno em fase de carbonização.

Tabela 42. Relação das Amostras Coletadas na CARV "C" em 25/03/2004 e Parâmetros de Coleta.

Amostras	Duração (min)	Vazão (mL min⁻¹)	Local
C1-A/B	243	122	Trabalhador, forneiro, enchendo um forno ao lado de outro que estava carbonizando há um dia, na bateria B.
C2-A/B	243	140	
C3-A/B	243	137	
C4-A/B	307	120	Zona de circulação, a cerca de 2 m de dois fornos carbonizando há um e três dias, na bateria B.
C5-A/B	307	129	



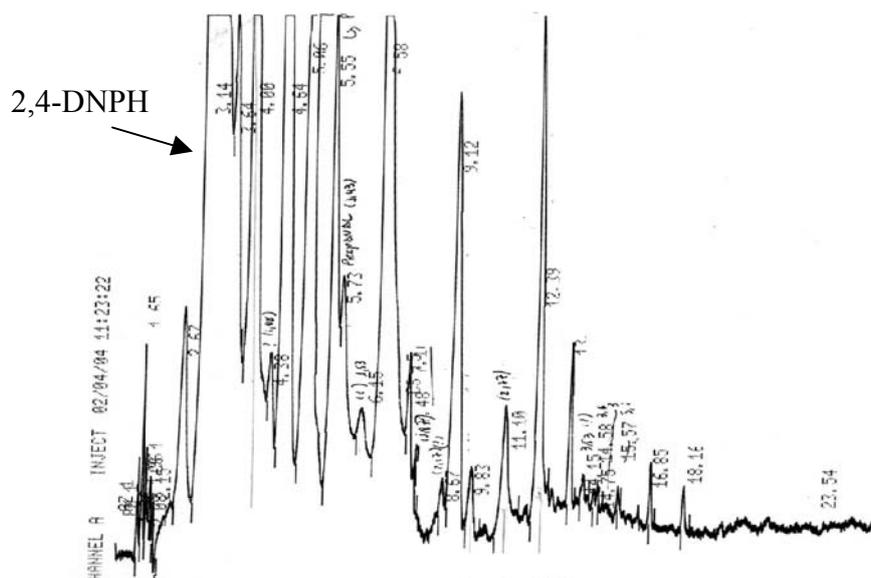
Figura 26. Trabalhador enchendo um forno e se expondo à fumaça proveniente de um forno vizinho.

3.4.1.1. Confirmação e Perfil dos CC Presentes nas Amostras

A estratégia adotada para a confirmação dos picos foi semelhante à apresentada no item 3.2.1.1 e desta vez, os picos só foram considerados confirmados quando a confirmação se deu também pelos dois métodos. As Tabelas contendo os parâmetros de tempos e índices de retenção (Tr e TRR) utilizados para os Métodos “1” e “2” encontram-se nos APÊNDICES II a I4.

As amostras pessoais apresentaram grande excesso de 2,4-DNPH nos dois cartuchos (84% e 97% das alturas de todos os picos nos cartuchos A e B, respectivamente), enquanto que nas amostras estacionárias a 2,4-DNPH foi praticamente toda consumida nos dois cartuchos (excesso máximo de 3%). As Figuras 27 e 28 mostram os cromatogramas do cartucho A, de uma amostra pessoal e B, de uma estacionária, a partir dos quais é possível visualizar a presença do excesso de 2,4-DNPH no cartucho A da amostra pessoal e a saturação do cartucho B da amostra estacionária, indicando que esta última não foi coletada quantitativamente. Os perfis desses cromatogramas foram semelhantes nas demais amostras. O gráfico da Figura 29 ilustra a abundância dos picos da 2,4-DNPH nas três amostras pessoais coletadas. Para possibilitar a visualização dos CC numa mesma escala, os valores da %HT da 2,4-DNPH foram divididos por dez.

A Tabela 43 apresenta a relação dos CC confirmados (C), suspeitos (S) e ausentes (A) nas amostras pessoais coletadas na CARV "C". Os compostos considerados como suspeitos tiveram as suas presenças confirmadas, mas apresentaram níveis de concentrações bastante diferentes, comparando-se os resultados obtidos pelos dois métodos, dando fortes indícios de co-eluição com CC desconhecidos.



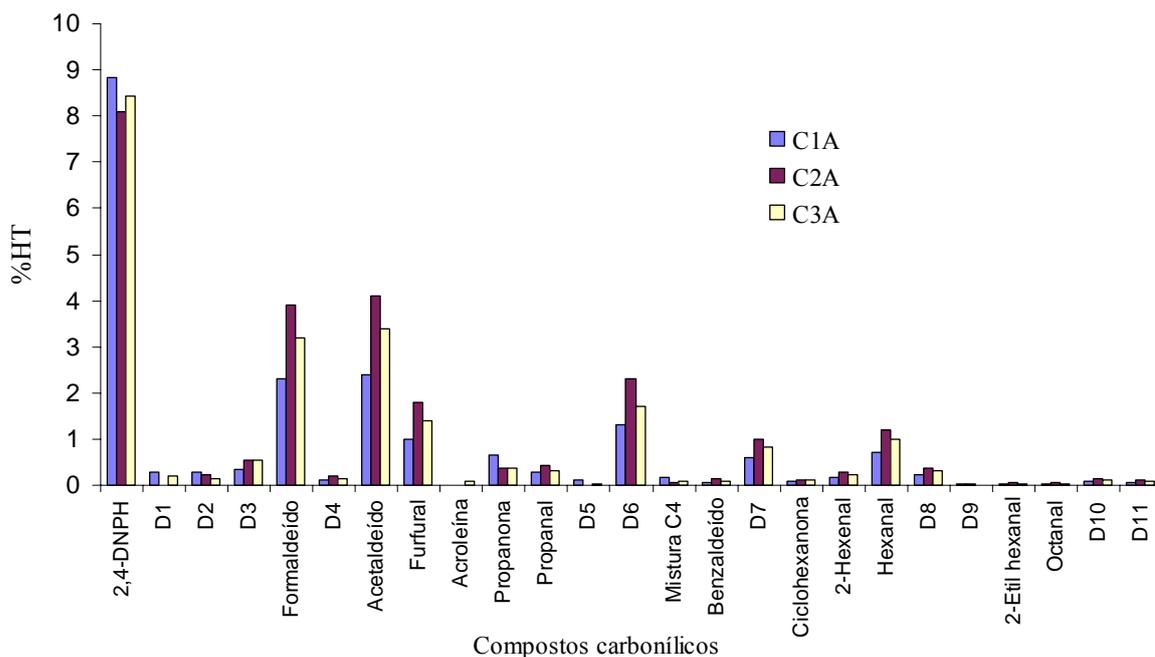


Figura 29. Abundância dos picos da 2,4-DNPH nas AP coletadas na CARV "C" e analisadas pelo Método "1" (Os valores de %HT da 2,4-DNPH estão divididos por dez).

As amostras estacionárias apresentaram elevado nível de saturação, conforme pode ser observado no cromatograma da Figura 28, com quase todos os picos extrapolando a escala do integrador eletrônico, inviabilizando, assim, o processo de confirmação dos CC. Realizar diluições das amostras, adicionar padrões de carbonílicos nas mesmas e analisá-las pelos dois métodos foi muito trabalhoso e a relação custo-benefício não se mostrou favorável, principalmente devido ao elevado risco de contaminação das amostras. Por essa razão, os dados sobre a confirmação de picos de CC nas amostras estacionárias não foram incluídos na Tabela 43.

Os CC que foram detectados nos cartuchos B das amostras pessoais e que estiveram presentes em níveis equivalentes nos brancos não foram considerados como confirmados e sim, como ausentes. Foram os casos do formaldeído e do acetaldeído. A propanona e a mistura C4 detectadas nos cartuchos B são, muito provavelmente, resultantes

de contaminação no próprio laboratório, durante a manipulação das amostras para a análise. Os níveis dessas substâncias nos cartuchos B foram iguais ou superiores aos níveis determinados nos cartuchos A. Com o grande excesso de 2,4-DNPH que permaneceu nos cartuchos A fica praticamente descartada a hipótese de *breakthrough*.

Tabela 43. Avaliação Qualitativa da Presença de Excesso de 2,4-DNPH nas AP Coletadas na CARV "C" em 25/03/2004 e Relação dos CC Confirmados (C) Suspeitos (S) e Ausentes (A).

Amostras	C1		C2		C3	
	C1A	C1B	C2A	C2B	C3A	C3B
2,4-DNPH	C	C	C	C	C	C
Formaldeído	C	A	C	A	C	A
Acetaldeído	C	A	C	A	C	A
Acroleína	A	A	A	A	A	A
Furfural	C	A	C	A	C	A
Propanal	C	A	C	A	C	A
Propanona	C	C	C	C	C	C
Mistura C4	S	S	S	S	S	S
Ciclopentanona	A	A	A	A	A	A
Benzaldeído	S	A	S	A	S	A
2-Pentenal	A	A	A	A	A	A
Ciclohexanona	C	A	C	A	C	A
2-Hexenal	S	A	S	A	S	A
Hexanal	C	A	C	A	C	A
2-Etil hexanal	S	A	S	A	S	A
Octanal	C	A	C	A	C	A

A ciclopentanona e o 2-pentenal não foram detectados, como aconteceu nos testes anteriores. A confirmação da presença do furfural em todas as amostras pessoais, associada à não detecção da acroleína nas mesmas, confirma as dúvidas levantadas sobre as concentrações de acroleína determinadas nos testes anteriores. As concentrações são, na realidade, representativas da soma dos dois carbonílicos. Uma prova disso é que nas amostras estacionárias (C4 e C5) coletadas junto aos fornos, a acroleína e o furfural foram, ambos, detectados, embora a acroleína tenha se apresentado em níveis bem mais baixos. Tal fato reforça a hipótese de que esses compostos estão presentes nas atmosferas das carvoarias que queimam pinho e eucalipto, concordando com o que foi demonstrado no estudo de Schauer e colaboradores (SCHAUER *et al.*, 2001) e mostrado na Tabela 6. Estudos futuros poderão ser realizados em carvoarias que queimam pinho para produção de carvão no sentido de quantificar adequadamente os níveis de acroleína e furfural presentes na atmosfera das mesmas.

Vários CC desconhecidos estiveram presentes, tanto nas amostras pessoais como nas estacionárias. A Tabela 44 apresenta a relação dos CC desconhecidos detectados nas amostras pessoais, acompanhados das respectivas abundâncias nos cromatogramas (em %HT), com e sem a contribuição do pico da 2,4-DNPH na amostra. Não foi possível incluir os compostos desconhecidos presentes nas amostras estacionárias em virtude da dificuldade no reconhecimento dos picos, causada pela saturação das amostras. A numeração adotada para os compostos desconhecidos, apesar de semelhante, não está relacionada com os compostos desconhecidos detectados nos testes realizados nas duas primeiras carvoarias (CARV "A" e CARV "B"), que queimava o pinho, pois foram utilizados métodos cromatográficos diferentes para a análise das amostras.

Tabela 44. Relação de CC Desconhecidos Presentes nas AP Coletadas na CARV "C" em 25/03/2004^(a).

Substância desconhecida	Tr (min)	Com a 2,4-DNPH	Sem a 2,4-DNPH
		%HT	%HT
D1	1,64	0,22	1,6
D2	2,67	0,16	1,8
D3	3,64	0,47	2,9
D4	4,38	0,15	0,91
D5	6,14	0,07	0,35
D6	6,58	1,8	11,2
D7	9,10	0,81	5,1
D8	13,61	0,30	1,8
D9	14,57	0,03	0,11
D10	16,82	0,11	0,70
D11	18,12	0,08	0,51

^(a) Tempos de retenção obtidos pelo Método "1".

O gráfico da Figura 30 apresenta o perfil de distribuição dos CC confirmados e desconhecidos (D) detectados nas amostras C1 a C3 da CARV "C", excluindo-se a contribuição da abundância dos picos da 2,4-DNPH. As percentagens de alturas de picos (%HT) foram obtidas utilizando-se o Método "1". Mais uma vez, os CC mais abundantes foram o formaldeído e o acetaldeído, seguidos pela propanona, pelo furfural e o desconhecido D6.

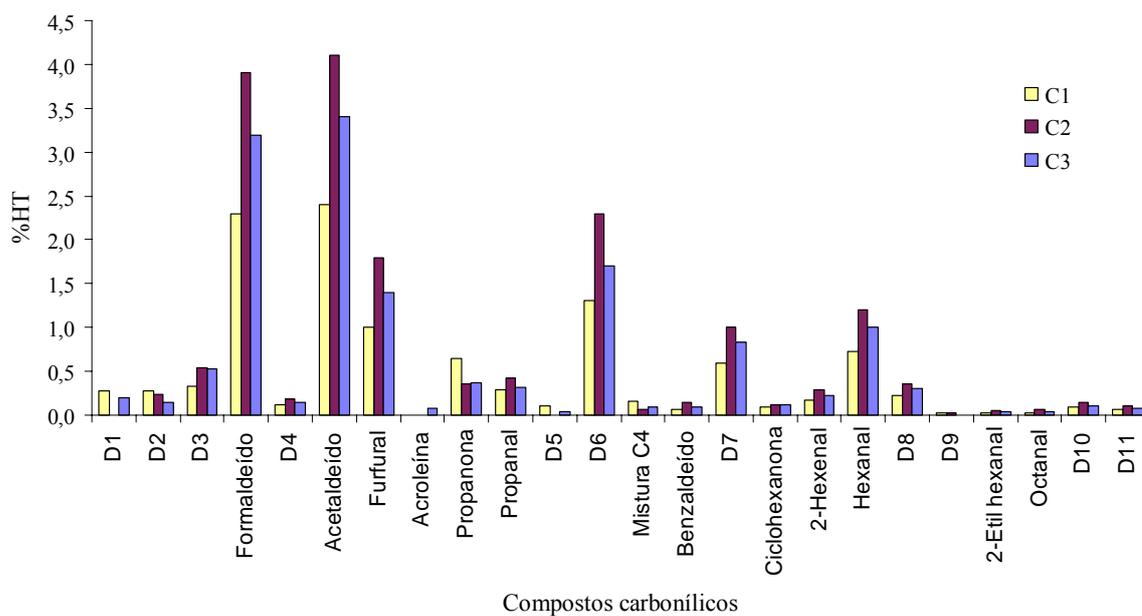


Figura 30. Perfil de distribuição dos picos dos CC nas AP coletadas na CARV "C", sem a 2,4-DNPH (As %HT foram determinadas pelo Método "1").

3.4.1.2. Eficiência das Coletas

Conforme já abordado na seção anterior, houve grande excesso de 2,4-DNPH nos cartuchos A das amostras pessoais, o que aumenta a confiabilidade na coleta eficiente dos CC nos mesmos. O formaldeído, o acetaldeído, a propanona e isômeros C4 foram detectados em todos os cartuchos B, mas a presença desses compostos foi atribuída a processos de contaminação, já que foram detectados também nos cartuchos brancos. Testes de significância estatística revelaram que os níveis de formaldeído e de acetaldeído nos cartuchos B e nos brancos foram equivalentes e por isso não foram considerados (APÊNDICES J1 e J2).

Os níveis de propanona e de isômeros C4 nos cartuchos B foram superiores aos dos brancos e foram atribuídos à contaminação proveniente do próprio laboratório do Instituto de Química, durante a estocagem e análise das amostras. Os níveis desses dois carbonílicos

nos cartuchos B também foram maiores ou equivalentes aos dos cartuchos A, como pode ser visto nos gráficos das Figuras 31 a 33 e as percentagens de *breakthrough* variaram de 146 a 425% para a propanona e 96 a 474% para os isômeros C4. Os níveis de isômeros C4 foram muito baixos, se comparados à maioria dos CC presente nas amostras, o que reduz ainda mais a hipótese de o *breakthrough* ter acontecido durante as coletas. Como também houve grande excesso de 2,4-DNPH nos cartuchos B, a coleta foi considerada quantitativa e os resultados dos dois carbonílicos foram calculados considerando-se a soma dos níveis nos cartuchos A e B, abatidos dos valores dos brancos.

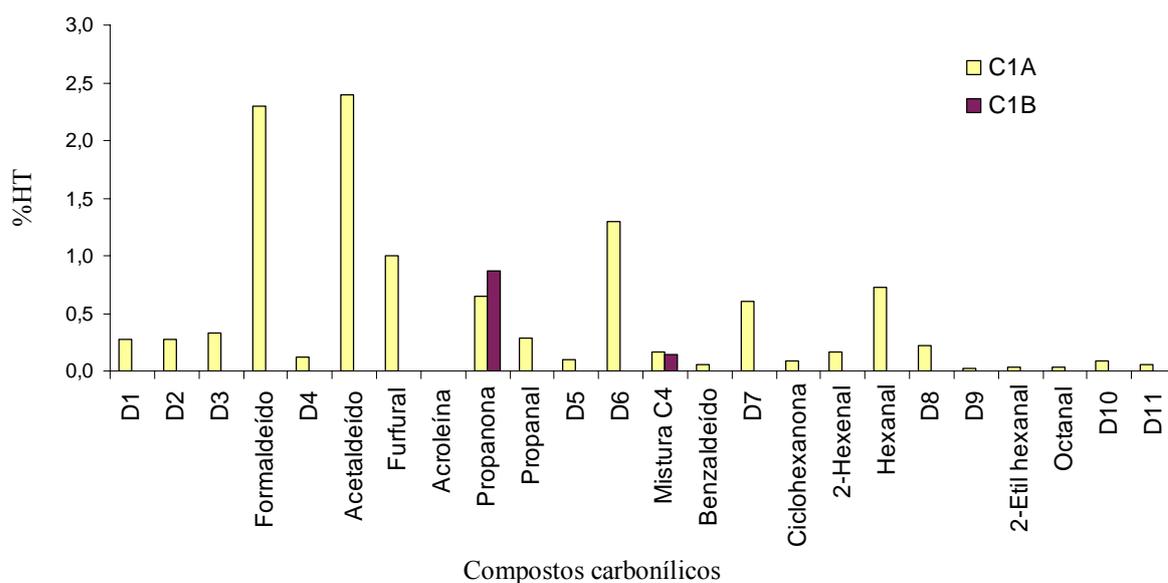


Figura 31. Compostos carbonílicos detectados nos cartuchos A e B da amostra C1.

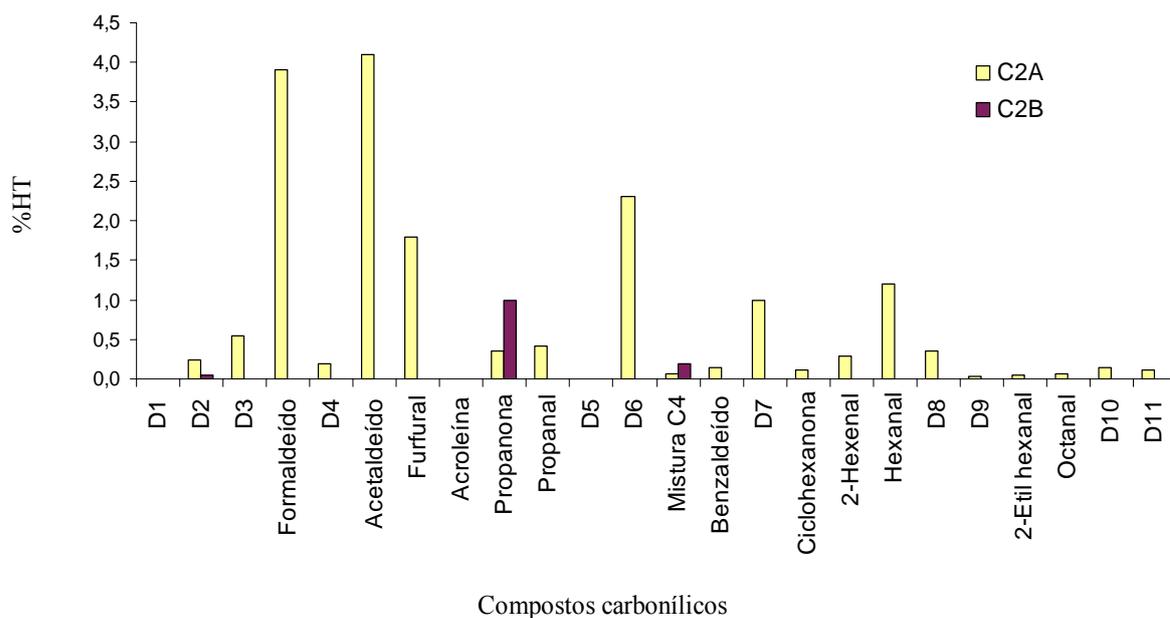


Figura 32. Compostos carbonílicos detectados nos cartuchos A e B da amostra C2.

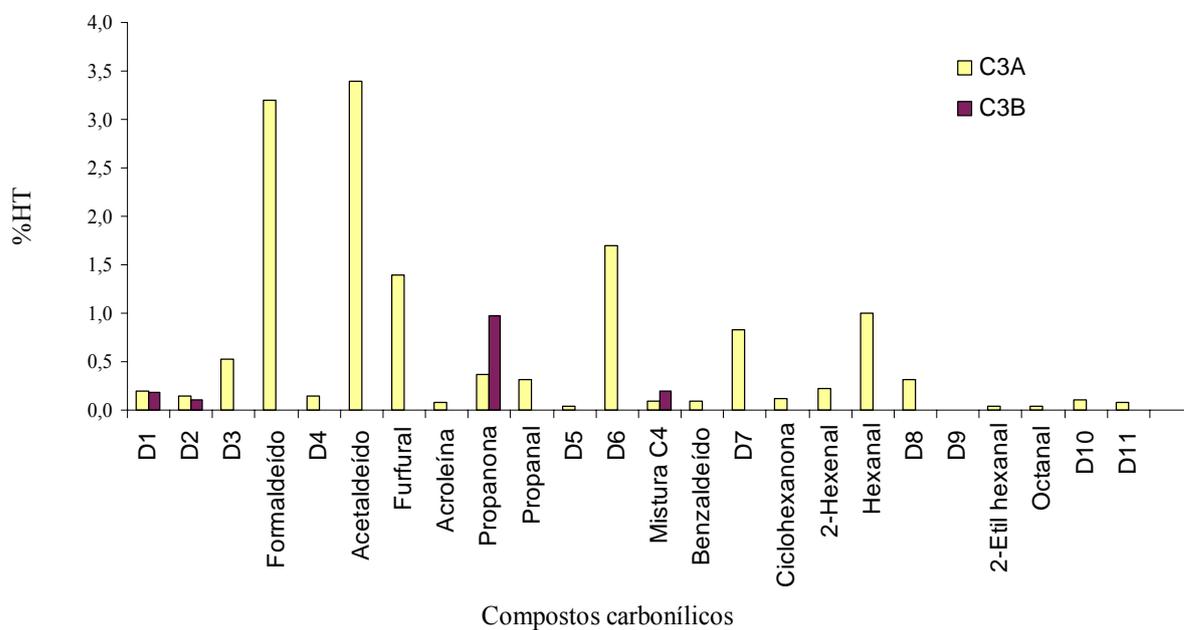


Figura 33. Compostos carbonílicos detectados nos cartuchos A e B da amostra C3.

As amostras estacionárias, por sua vez, apresentaram-se bastante saturadas e como a 2,4-DNPH foi quase toda consumida, ocorreu *breakthrough* para quase todos os compostos coletados, a exemplo do que aconteceu nos testes realizados na CARV "A". As Figuras 34 e 35 apresentam os CC detectados nos cartuchos A e B das amostras C4 e C5, respectivamente. A 2,4-DNPH foi incluída nas figuras para possibilitar a visualização dos níveis do reagente que restaram nos cartuchos em relação aos níveis dos CC presentes. Optou-se por registrar as %HT em função dos tempos de retenção nos gráficos, em virtude dos problemas que ocorreram na identificação e confirmação dos picos dos carbonílicos nessas amostras. Pode-se observar que os níveis de CC presentes nos cartuchos B foram semelhantes ou bem superiores aos níveis encontrados nos cartuchos A. Por razões óbvias essas amostras não foram quantificadas.

De qualquer modo os testes revelaram que as amostras estacionárias nas proximidades dos fornos devem ser coletadas por tempos bem menores do que cinco horas, mesmo utilizando-se dois cartuchos Sep-Pak C18 impregnados com solução ácida a 0,2% (m/v) de 2,4-DNPH. Caso contrário, o reagente derivatizante será totalmente consumido e ocorrerá *breakthrough* para grande parte dos CC coletados.

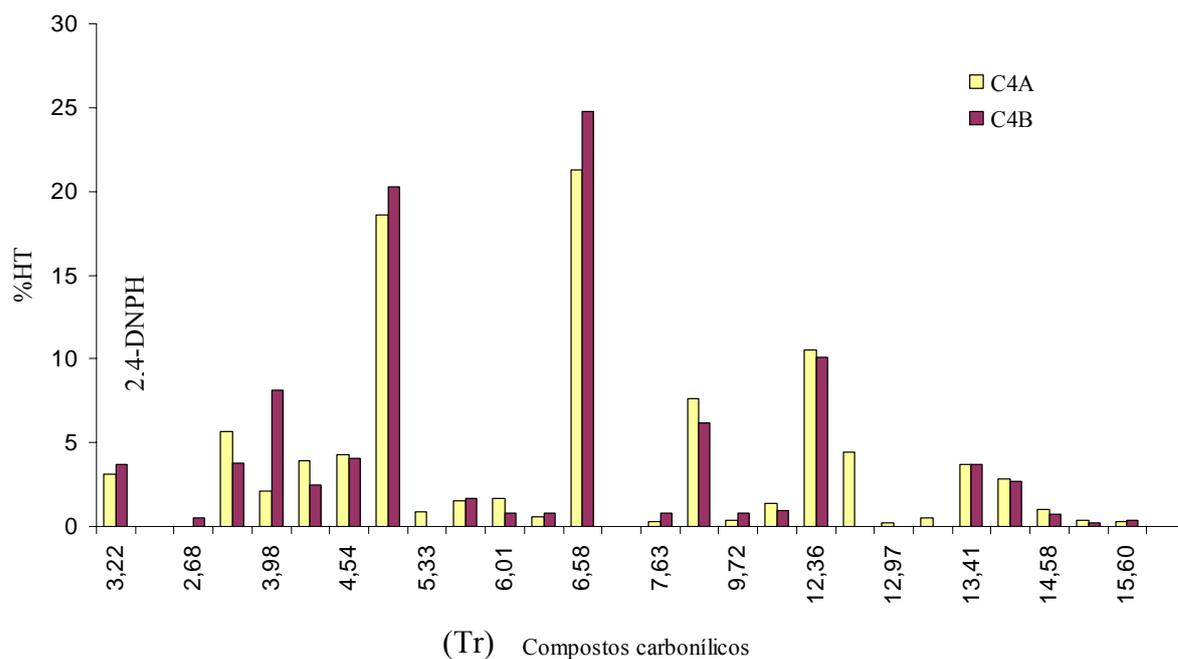


Figura 34. Compostos carbonílicos detectados nos cartuchos A e B da amostra C4.

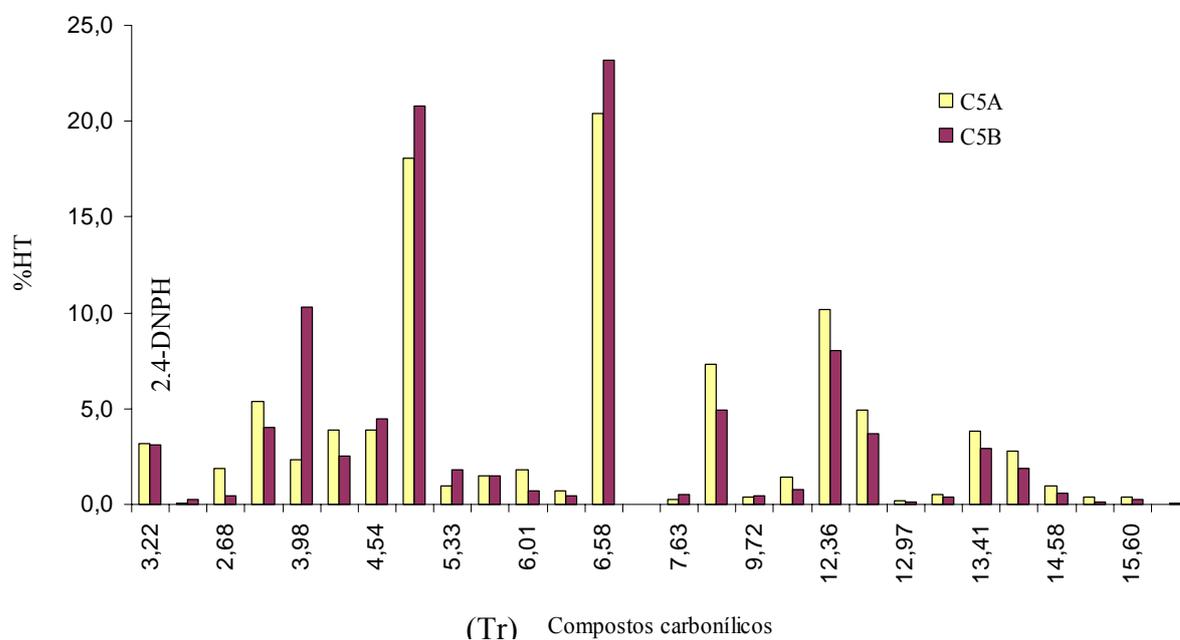


Figura 35. Compostos carbonílicos detectados nos cartuchos A e B da amostra C5.

3.4.1.3. Níveis de CC nos Brancos dos Cartuchos Impregnados com Solução 0,2% (m/v) de 2,4-DNPH

Os cartuchos de brancos de campo utilizados durante as avaliações na CARV "C", num total de quatro ($n = 4$), apresentaram níveis consideráveis de contaminação de formaldeído (217,4 ng) e acetaldeído (161,2 ng) e, em menor grau, de propanona (48,6 ng). Esses valores foram abatidos dos valores encontrados nos cartuchos A e também serviram de referência na avaliação da eficiência de coleta das amostras, pela aplicação de testes de significância estatística, conforme descrito no item anterior. Um dos principais fatores que contribuíram para o aumento na contaminação dos brancos em relação aos testes anteriores foi, certamente, o aumento da concentração da solução ácida de 2,4-DNPH de 0,05% para 0,2% (m/v).

Os resultados de formaldeído nos brancos apresentaram uma grande variação (APÊNDICE J1), demonstrando a necessidade de se ampliar o número de cartuchos de branco para uma avaliação mais fidedigna do nível de contaminação nestes.

3.4.1.4. Concentrações Atmosféricas dos CC no ar nas Amostras Pessoais

A Tabela 45 apresenta os resultados das concentrações no ar, em $\mu\text{g m}^{-3}$, médias ponderadas nos tempos, para os CC presentes nas amostras pessoais C1 a C3 da CARV "C", determinadas pelo Método "1". Os CC assinalados em negrito apresentam resultados de concentração suspeitos em razão de prováveis co-eluições ocorridas nas análises pelos dois métodos e também de contaminações, como será discutido a seguir.

Tabela 45. Concentrações no Ar, Médias Ponderadas nos Tempos, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para os CC Presentes nas AP Coletadas na CARV "C", em 25/03/2004, Determinadas pelo Método "1".

CC	Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)			Média ^(a)	(DP) ^(c)
	Amostra C1	Amostra C2	Amostra C3	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$
Formaldeído	22,3	22,8	26,2	23,8	2,1
Acetaldeído	37,9	38,1	42,2	39,4	2,4
Furfural	38,9	40,4	42,2	40,5	1,7
Acroleína ^(d)	<0,3	<0,3	<1,0	<1,0	-
Propanona	36,7	26,0	29,3	30,6	5,5
Propanal	6,9	5,7	6,3	6,3	0,6
C4 (como butanona)	13,5	9,8	11,3	11,5	1,9
Benzaldeído^(d)	<3,8	4,1	3,5	3,8^(b)	0,4^(b)
Ciclohexanona	4,5	4,2	4,7	4,5	0,3
2-Hexenal	10,0	9,3	9,8	9,7	0,4
Hexanal	38,8	38,3	41,6	39,6	1,7
2-Etil hexanal	1,2	1,2	1,3	1,2	0,1
Octanal	1,1	1,1	1,0	1,1	0,04

^(a) Resultados corrigidos para 25 °C e 760 mmHg; ^(b) Média de C2 e C3;

^(c) DP = desvio padrão; ^(d) O sinal "<" indica valores abaixo dos limites de detecção ou de quantificação para o volume de ar coletado na amostra.

O furfural, que ainda não havia sido quantificado nos testes anteriores, foi o carbonílico mais abundante nas três amostras. O formaldeído foi o quinto composto mais abundante, ao contrário dos testes anteriores, quando dividiu com o acetaldeído o primeiro lugar em concentrações mais elevadas.

As concentrações de acroleína foram menores do que os LD para as amostras C1 e C2 e do que o LQ para amostra C3. A partir dos dados obtidos por SCHAUER *et al.* (SCHAUER *et al.*, 2001), mostrados na Tabela 6, observa-se que, de fato, as emissões de acroleína na queima de pinho ou eucalipto foram bem menores do que as de furfural.

Os resultados de concentração da propanona, do benzaldeído e dos isômeros C4 (em negrito) apresentaram uma variação maior entre as amostras paralelas do que os demais carbonílicos (coeficiente de variação acima de 10%). Como foi visto anteriormente, a propanona e os isômeros C4 apresentaram elevada percentagem de *breakthrough*, que foi associada à contaminação das amostras no próprio laboratório. Esse fato pode justificar a variação ocorrida. Já para o benzaldeído, que apresentou uma variação de 11% no resultado da média, há a suspeita de ter havido co-eluição com algum CC desconhecido, dificultando a integração do pico e fazendo aumentar a incerteza na determinação das concentrações. O mesmo ocorreu com os resultados das análises realizadas pelo Método “2”, quando a concentração média de benzaldeído determinada foi de $28,7 \mu\text{g m}^{-3}$, aproximadamente sete vezes maior do que a concentração determinada pelo Método “1”, e o coeficiente de variação foi de 56%.

Pelo cromatograma da Figura 36, obtido com o Método “2”, é possível visualizar a presença de um grande pico na região do tempo de retenção do benzaldeído, o qual apresenta um pequeno “ombro”, indicativo de co-eluição. Esta mesma amostra quando foi analisada inicialmente pelo Método “1” só apresentou um pequeno pico na região do benzaldeído.

Para o 2-hexenal e o 2-etil hexanal a variação entre os resultados obtidos pelo Método “1” foi pequena (respectivamente 3,7 e 6,0%), mas as diferenças nas concentrações obtidas pelos dois métodos foram muito grandes, dando fortes indícios de que também houve co-eluição durante as análises, razão pela qual os resultados desses dois carbonílicos também foram classificados como suspeitos e destacados em negrito.

As diferenças nas concentrações obtidas pelos dois métodos estão demonstradas na Tabela 46, acompanhadas dos coeficientes de variação e dos testes estatísticos de comparação das médias. Os cálculos estatísticos foram feitos apenas para os CC considerados como confirmados e encontram-se no APÊNDICE K.

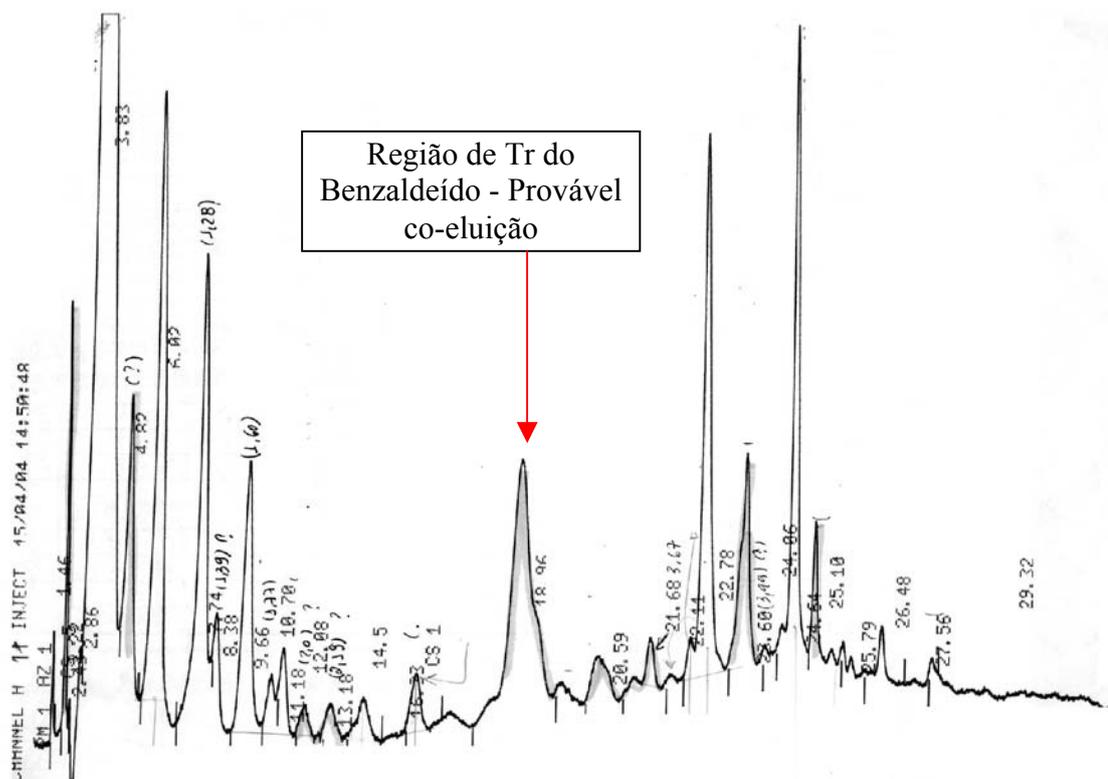


Figura 36. Cromatograma de uma AP coletada na CARV "C", em 23/05/2004, obtido com o Método "2", demonstrando provável co-eluição com o pico do benzaldeído.

Tabela 46. Resultados das Concentrações Médias dos CC Obtidos pelos Métodos “1” e “2” nas AP Coletadas na CARV "C" e Teste de Significância das Médias ("t" de Student).

CC	Método “1” (M1)”			Método “2”(M2)			Teste de Diferença da Média
	Média ^(a) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	DP ^(b)	CV ^(d) (%)	Média ^(a) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	DP ^(b)	CV ^(d) (%)	
Formaldeído	23,8	2,1	8,9	29,4	2,3	7,8	M2 > M1
Acetaldeído	39,4	2,4	6,2	34,8	1,7	4,9	M2 = M1
Furfural+acroleína	40,5 ^(e)	1,7	4,1	39,6	0,5	18,4	M1 = M2
Acroleína ^(c)	<1,01	-	-	-	-	-	-
Propanona	30,6	5,5	17,9	25,1	4,3	7,1	-
Propanal	6,3	0,6	9,5	6,8	0,7	10,4	M1 = M2
C4 (como butanal)	11,5^(f)	1,9	16,1	8,6^(g)	0,6	7,4	-
Butanona	-	-		15,7	6,2	39,6	-
Benzaldeído	3,8	0,4	11,2	28,7	16,2	56,4	-
Ciclohexanona	4,5	0,3	5,6	5,1	0,3	6,0	M2 > M1
2-Hexenal	9,7	0,4	3,7	2,8	0,4	12,8	-
Hexanal	39,6	1,7	4,5	40,1	1,2	2,9	M1 = M2
2-Etil hexanal	1,2	0,1	6,0	45,8	3,9	8,6	-
Octanal ^(c)	1,1	0,04	3,4	<2,7	-	-	-

^(a) Resultados corrigidos para 25 °C e 760 mmHg;

^(b) DP = desvio padrão;

^(c) O sinal “<” indica valores abaixo dos limites de detecção ou de quantificação para o volume de ar coletado na amostra;

^(d) CV = coeficiente de variação (%); ^(e) Resultado referente ao furfural apenas;

^(f) Resultado referente à soma dos isômeros C4 isobutanal + butanal + butanona;

^(g) Resultado referente à soma dos isômeros C4 isobutanal + butanal.

Os CC assinalados em negrito são aqueles classificados como suspeitos e foram os que apresentaram as grandes diferenças nos resultados das concentrações médias pelos dois métodos.

A concentração média da butanona, obtida pelo Método “2”, foi incluída na Tabela 46 apenas para facilitar a visualização da incerteza na determinação das concentrações dos

isômeros C4 pelos dois métodos e para auxiliar na elaboração do perfil dos CC presentes nas amostras pessoais coletadas, mas não foi considerada na avaliação quantitativa.

As concentrações médias de formaldeído e ciclohexanona, obtidas pelo Método “2” foram ligeiramente superiores às obtidas pelo Método “1”. Isso pode ser atribuído a problemas na integração dos picos em virtude da presença de outros picos muito próximos, ou mesmo do fato de ter havido contaminação da solução eluída dos cartuchos durante o tempo em que as mesmas ficaram armazenadas, aguardando serem analisadas pelo Método “2”.

As diferenças nos resultados das concentrações dos isômeros C4, da butanona, do benzaldeído, do 2-hexenal e do 2-etil hexenal apresentadas na Tabela 46, levantam dúvidas quanto aos resultados de concentrações destes CC obtidos nos testes anteriores quando se utilizava apenas o Método “0”, bastante similar ao Método “2”. Aqueles resultados devem, então, a ser considerados como suspeitos. Mesmo assim é possível afirmar que esses CC estão presentes nas atmosferas dos ambientes de trabalho das carvoarias que queimam pinho ou eucalipto, embora o conhecimento dos seus níveis de concentração no ar fique na dependência da realização de estudos futuros.

Da mesma forma que aconteceu nos testes anteriores, as concentrações do formaldeído nas três amostras pessoais (Tabela 45) também são superiores ao limite de exposição adotado pelo NIOSH ($REL-TWA = 20 \mu\text{g m}^{-3}$ - Tabela 16) para jornadas de trabalho de 8 horas. As concentrações do formaldeído e do acetaldeído também superaram os limites propostos pelo HBELC (Tabela 16), respectivamente, 0,41 e $2 \mu\text{g m}^{-3}$.

Apesar de as concentrações da propanona (suspeita), da ciclohexanona, do propanal, do furfural e da butanona (suspeita) se apresentarem bem abaixo dos seus respectivos VRQA-AT para todas as instituições relacionadas na Tabela 16, os resultados apresentados acima para o formaldeído e o acetaldeído, caracterizam uma situação de risco para a saúde dos trabalhadores dessas carvoarias, demandando medidas urgentes de

engenharia que minimizem ou eliminem as emissões de fumaça para o ambiente. Isso sem considerar o fato de que outros CC como o 2-hexenal, o hexanal, o 2-etil hexanal e o octanal, não possuem, até a presente data, VRQA-AT estabelecidos por qualquer das instituições citadas na Tabela 16.

Para a acroleína, os resultados da Tabela 45 demonstram que o Método “1” não apresentou sensibilidade suficiente para determinar concentrações no nível do VRQA-AT estabelecido pelo HBELC, isto é, $0,07 \mu\text{g m}^{-3}$ (Tabela 16), para o volume de ar coletado nas amostras C1 a C3. Infelizmente, com o sistema de coleta utilizado neste estudo, não é possível melhorar os limites de detecção e de quantificação para a acroleína, já que a bomba de amostragem pessoal utilizada não suporta a perda de carga imposta pelo sistema em vazões acima de $0,1 \text{ L min}^{-1}$. Para estudos envolvendo a acroleína será necessário utilizar outro tipo de bomba de amostragem ou substituir o cartucho Sep-Pak C18 por outro tipo de suporte sólido que não imprima grande perda de carga para as bombas de amostragem quando estas operarem em vazões mais elevadas.

3.4.2. Avaliação das Concentrações Atmosféricas de CC em Amostras Estacionárias e Pessoais na CARV “D”

Nessa carvoaria, que como a CARV "C" estava produzindo o carvão vegetal a partir da queima de eucalipto, também foram realizadas coletas de amostras pessoais e estacionárias, durante uma jornada de trabalho, em dois diferentes dias. Para evitar problemas nas eficiências das coletas, principalmente das amostras estacionárias, optou-se por coletar amostras consecutivas de no máximo 130 minutos cada. A duração total das coletas cobriu cerca de 70% das jornadas de trabalho de 8 horas. A temperatura média do ar foi 29 °C e a umidade relativa esteve entre 62 e 86% nos dois dias de avaliação. A relação das amostras coletadas e os parâmetros de coleta das mesmas encontram-se na Tabela 47.

3.4.2.1. Confirmação e Perfil dos CC Presentes nas Amostras

Seguindo-se a mesma metodologia de identificação e confirmação dos CC adotada para as amostras coletadas na CARV "C", observou-se o mesmo perfil de CC presentes nas amostras da CARV "D". Como os tempos de coleta utilizados na CARV "D" foram menores do que os adotados na CARV "C", alguns dos CC confirmados nessa última, não foram detectados nas novas amostras. Foram os casos do propanal em todas as amostras pessoais e estacionárias e do 2-hexenal, que só foi detectado, mesmo assim como suspeito, nas amostras estacionárias coletadas por 2 horas. Acroleína, ciclopentanona e 2-pentenal não foram detectadas em nenhuma das amostras.

Julgou-se desnecessária apresentar a tabela contendo a avaliação qualitativa da presença do excesso de 2,4-DNPH e a relação dos CC confirmados, suspeitos e ausentes por se tratar de um procedimento já visto e bastante discutido nas seções anteriores.

Tabela 47. Amostras Coletadas na CARV "D", em 01 e 15/04/2004 e Parâmetros de Coleta.

DATA	Amostras	Duração (min)	Vazão (mL min ⁻¹)	Local da coleta
01/04	C1-A/B	65	111,4	Amostras Pessoais (AP) Em trabalhador com cargo de carbonizador, responsável por acompanhar o processo de carbonização dos fornos ativos em toda a bateria. Realizava rondas periódicas pelos fornos em diferentes etapas de carbonização, fechando os orifícios por onde só estava saindo fumaça azul. O trabalhador dormia na bateria e continuava a inspeção durante toda à noite. O trabalhador não usava máscara de proteção.
	C5-A/B	116	111,4	
	C10-A/B	73	111,4	
	C12-A/B	56	111,4	
	C16-A/B	74	111,4	
15/04	C2-A/B	121	109,1	
	C7-A/B	132	109,1	
	C13-A/B	130	109,1	
	TOTAL	384	-	
01/04	C3-A/B	68	111,4	Amostras Estacionárias (AE) Na zona de circulação de veículos e de trabalhadores, a cerca de 10 m de dois fornos que estavam em fase inicial de carbonização (um a três dias). O sistema de coleta foi posicionado em frente aos fornos, para onde o vento estava levando a fumaça.
	C6-A/B	64	111,4	
	C9-A/B	67	111,4	
	C11-A/B	56	111,4	
	C15-A/B	71	111,4	
15/04	C4-A/B	124	111,6	
	C8-A/B	131	111,6	
	C14-A/B	71	111,6	
	TOTAL	326	-	

Juntamente com o 2-hexenal, o benzaldeído, a ciclohexanona, o hexanal, o 2-etil hexanal e o octanal também foram classificados como suspeitos, tanto nas amostras pessoais como nas estacionárias. As quantidades desses carbonílicos determinadas pelo Método “2”, ainda que de forma semi-quantitativa, foram totalmente desproporcionais às obtidas pelo

Método “1”, suscitando dúvidas quanto as concentrações dos mesmos. Já para os isômeros C4, esse fato não se repetiu.

A 2,4-DNPH esteve presente em grande excesso em todos os cartuchos A das amostras coletadas, inclusive das amostras estacionárias coletadas por duas horas, facilitando assim a confirmação dos demais picos. A Figura 37 mostra o cromatograma do cartucho A de uma amostra estacionária, no qual é possível visualizar a presença do excesso de 2,4-DNPH, dos carbonílicos com presença confirmada (1 a 7) e dos carbonílicos desconhecidos mais abundantes (D1, D2, D6, D7, D11, e D12). Os perfis desses cromatogramas foram semelhantes nas demais amostras.

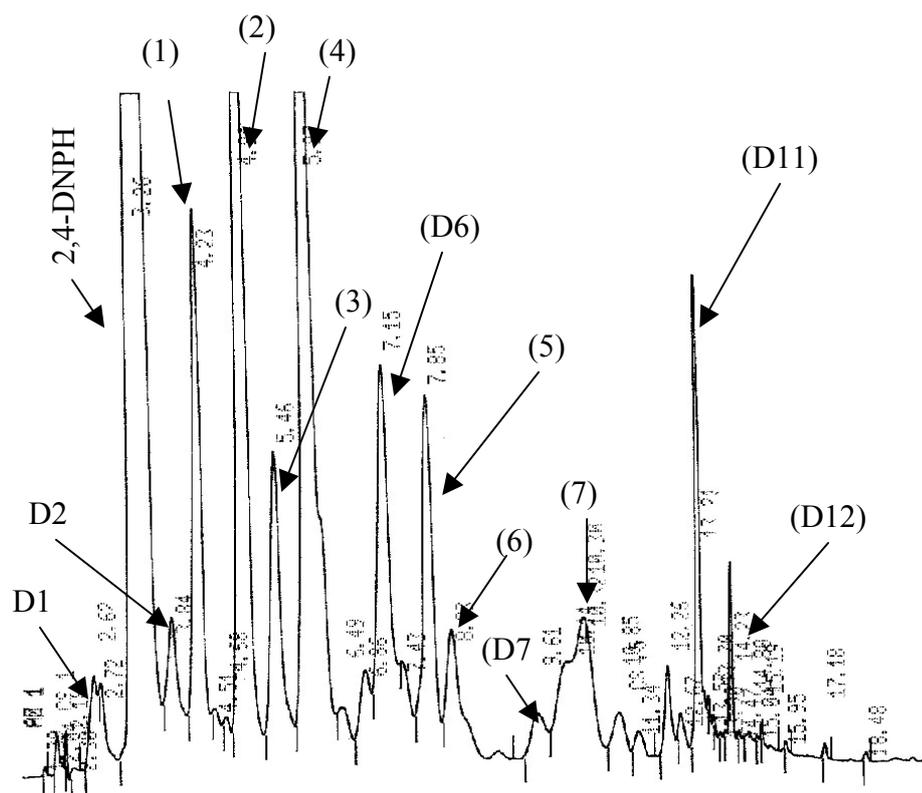


Figura 37. Cromatograma do cartucho A da AE C4, obtido pelo Método “1”. Em ordem de eluição: D1, D2, formaldeído (1), acetaldeído (2), furfural (3), propanona (4), D6, isômeros C4 (5), benzaldeído (6), D7, ciclohexanona (7), D11 e D12.

O gráfico da Figura 38 apresenta a abundância do pico da 2,4-DNPH em relação aos dos demais CC presentes nas amostras estacionárias coletadas. Os valores de %HT da 2,4-DNPH também foram divididos por cinco para permitir que a maioria dos CC ficasse visível numa mesma escala.

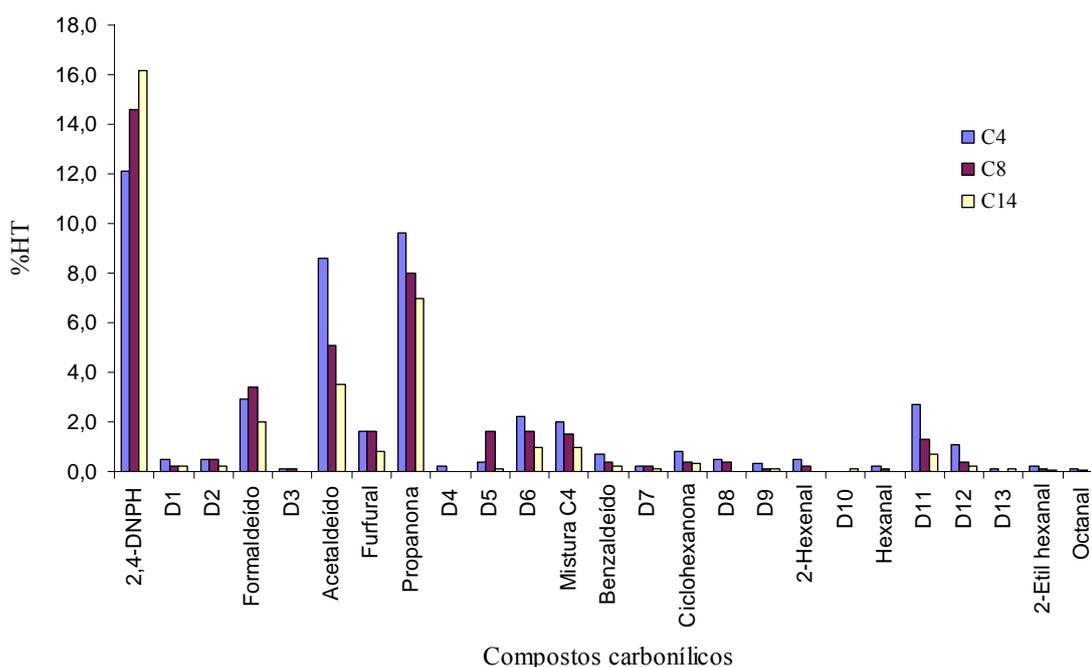


Figura 38. Abundância da 2,4-DNPH nas AE, C4, C8 e C14, coletadas na CARV "D" e analisadas pelo Método "1" (Os valores para a 2,4-DNPH estão divididos por cinco).

A Tabela 48 apresenta a relação dos CC desconhecidos detectados nas amostras estacionárias coletadas na CARV "D", acompanhados das respectivas abundâncias nos cromatogramas (em %HT) considerando a contribuição do pico da 2,4-DNPH. Por comparação desses dados com os da Tabela 44, pode-se constatar que vários compostos desconhecidos apareceram nas amostras coletadas nas duas carvoarias, eluindo nos mesmos tempos de retenção, devendo tratar-se, portanto, das mesmas substâncias, muito embora os dados da CARV "C" sejam referentes a amostras pessoais. Esses compostos eluíram nos

seguintes tempos de retenção: 2,67 e 2,69 min, 3,64 e 3,73 min, 4,38 e 4,49 min, 6,14 e 6,36 min, 6,58 e 6,54 min, 9,10 e 9,35 min e 14,57 e 14,55 min, respectivamente. Ainda que os tempos de coleta das amostras pessoais tenham sido superiores aos das amostras estacionárias da CARV "D", essas últimas foram coletadas próximas dos fornos, o que pode justificar a presença dos desconhecidos nas amostras estacionárias eluindo na faixa de 10 a 12 minutos (D8 a D10, na Tabela 48), que não foram detectados nas amostras pessoais.

Tabela 48. Relação de CC Desconhecidos Presentes nas AE Coletadas na CARV "D", em 01 e 15/04/2004 (Tempos de retenção obtidos pelo Método "1").

Substância desconhecida	Tr (min)	Com a 2,4-DNPH
		%HT
D1	2,69	0,40
D2	3,73	0,30
D3	4,49	0,10
D4	6,36	0,20
D5	6,54	0,40
D6	6,92	1,2
D7	9,35	0,20
D8	10,04	0,50
D9	10,44	0,10
D10	11,78	0,10
D11	13,04	1,1
D12	14,04	0,40
D13	14,55	0,10

O gráfico da Figura 38 apresenta o perfil de distribuição dos CC confirmados, suspeitos e desconhecidos, presentes nas amostras pessoais e estacionárias da CARV "D", excluindo a contribuição da abundância dos picos da 2,4-DNPH. As percentagens de alturas de picos (%HT) representam os valores médios das amostras pessoais e estacionárias para os dois dias de avaliação, obtidos utilizando-se o Método "1". Dessa vez o CC mais abundante foi a propanona, seguida pelo acetaldeído, pelo formaldeído, pelos desconhecidos D6, D11 e D5 e pelo furfural.

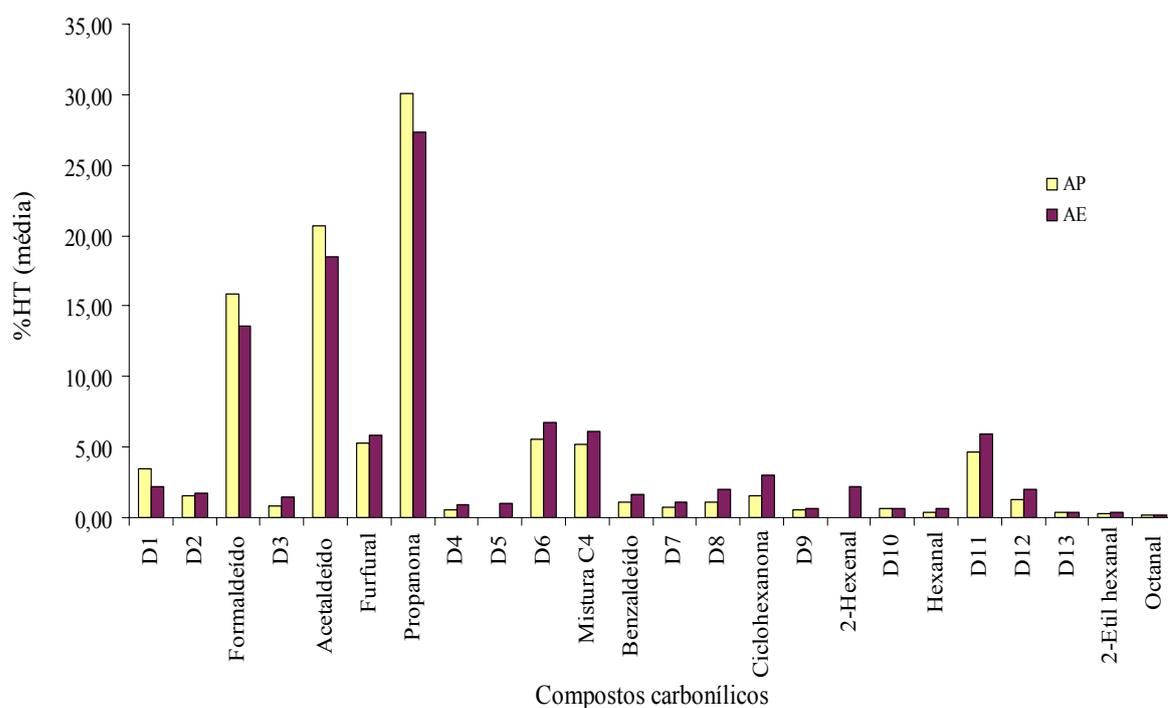


Figura 39. Perfil de distribuição dos picos dos CC nas AP e AE coletadas na CARV "D" (As %HT foram determinadas pelo Método "1").

3.4.2.2. Eficiência das Coletas

O excesso de 2,4-DNPH em todos os cartuchos A, tanto das amostras pessoais quanto das estacionárias, coletadas nos dois dias de avaliação, garantiu a coleta eficiente de todos os CC detectados. O formaldeído, o acetaldeído e a propanona foram detectados em todos os cartuchos B, mas os seus níveis não foram significativamente diferentes daqueles encontrados nos cartuchos brancos e por isso não foram considerados como decorrentes de *breakthrough*. As Figuras 40 e 41 apresentam os cromatogramas de um cartucho branco e de um cartucho B de uma amostra pessoal nos quais se podem perceber as contaminações por formaldeído, por acetaldeído e por propanona em ambos.

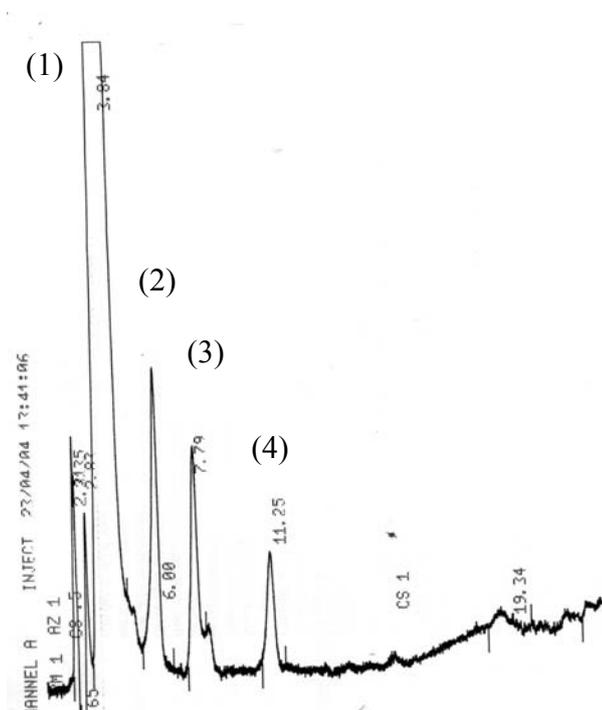


Figura 40. Cromatograma de um cartucho branco apresentando os picos da 2,4-DNPH (1), do formaldeído (2), do acetaldeído (3) e da propanona (4).

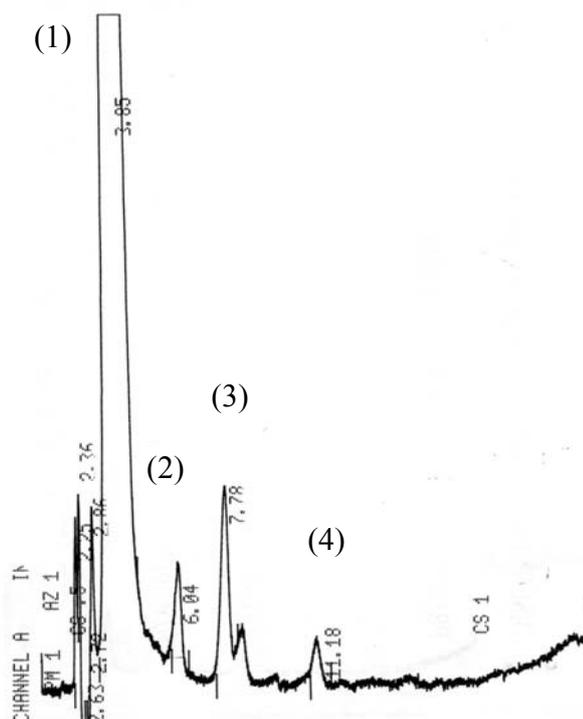


Figura 41. Cromatograma de um cartucho B de uma AP apresentando os picos da 2,4-DNPH (1), do formaldeído (2), do acetaldeído (3) e da propanona (4).

Os testes de significância estatística da diferença das médias dos brancos e dos cartuchos B para todas as amostras coletadas nos dois dias de avaliação encontram-se nos APÊNDICES L1 a L3.

3.4.2.3. Níveis de CC Presentes nos Brancos dos Cartuchos

Como os resultados de formaldeído nos cartuchos brancos utilizados nos testes realizados na CARV "C" apresentaram grande variação, dessa vez foram preparados, simultaneamente, 12 cartuchos brancos, que foram utilizados da maneira descrita a seguir. Um lote de quatro cartuchos brancos foi utilizado para cada dia de avaliação. Um outro lote de quatro cartuchos foi deixado no laboratório. Os lotes foram analisados nesta mesma ordem, na mesma campanha de análises. Os resultados dos brancos dos três lotes não apresentaram

diferença significativa para nenhum dos CC detectados e foram juntados para os testes de significância realizados nas avaliações das eficiências de coleta. Os cálculos estão apresentados nos APÊNDICES L1 a L3.

Os níveis médios de formaldeído, de acetaldeído e de propanona determinados nos cartuchos brancos foram, respectivamente, 362,2 ng, 270,6 ng e 188 ng. Estes valores foram abatidos dos resultados determinados para os cartuchos A. Alguns resultados muito discrepantes dos cartuchos brancos, principalmente para propanona, foram descartados mediante aplicação do teste de rejeição de Dixon (Teste Q) e não entraram no cálculo final da média. Por isso a diferença no número de resultados dos brancos para os três carbonílicos.

Os níveis de contaminação dos brancos utilizados na CARV "D" foram bastante superiores aos da CARV "C". A razão para isso pode estar associada ao número de fornos da carvoaria D, muito superior ao da carvoaria C e à grande diferença nos arranjos físico (*layout*) dos mesmos nas duas carvoarias. O maior número de fornos e a distribuição dos mesmos na CARV "D" (três baterias de fornos em linhas paralelas e duas em diagonais), tornaram a sua atmosfera bem mais contaminada. Esse fato, associado às grandes distâncias que se tinha que percorrer com as amostras ainda dentro do veículo e a quantidade de fumaça que o atingia, pode ter contribuído significativamente para o elevado nível de contaminação dos brancos de campo. Foi observado, inclusive, que um forte odor, típico da fumaça, impregnava todos os cartuchos, recipientes de armazenagem e acessórios de coleta.

Conclusivamente, a quantidade maior de brancos adotada tornou possível uma avaliação mais fidedigna dos níveis de contaminação dos mesmos. Sugere-se, portanto, que essa seja uma estratégia a ser adotada para futuros estudos a serem realizados nos ambientes das carvoarias.

3.4.2.4. Concentrações Atmosféricas dos CC nas AP Coletadas na CARV "D", nos Dias 01 e 15/04/2004

As Tabelas 49 e 50 apresentam os resultados das concentrações atmosféricas dos CC confirmados e suspeitos determinadas nas amostras consecutivas coletadas nos dois trabalhadores com cargo de carbonizador, na CARV "D". Nas mesmas tabelas encontram-se os resultados finais das concentrações médias ponderadas nos tempos para as respectivas jornadas de trabalho, referentes aos dois dias de avaliação. As concentrações médias ponderadas no tempo (C_{MPT}) para cada CC foram calculadas utilizando-se a Equação 5.

Tabela 49. Concentrações de CC no Ar nas AP coletadas na CARV "D", em 01/04/2004.

	Concentrações nas Amostras Consecutivas ($\mu\text{g m}^{-3}$)					C_{MPT} ($\mu\text{g m}^{-3}$)
	C1	C5	C10	C12	C16	
Tempo (min)	65	116	73	56	74	384
Formaldeído	<19,6*	52,0	139,1	62,9	66,5	66,2
Acetaldeído	90,8	113,0	94,4	52,8	164,8	106,9
Furfural	82,9	77,6	43,6	81,0	107,1	78,2
Propanona	135,8	289,1	308,1	180,6	483,0	288,3
C4 (butanona)	62,8	80,6	68,8	67,8	132,4	83,5
Benzaldeído	34,2	29,4	19,4	28,9	54,6	33,1
Ciclohexanona	22,4	32,1	18,3	32,0	49,5	31,2
Hexanal	<2,0**	<3,6*	<1,8**	<2,3**	<1,7**	<2,4
2-Etil hexanal	3,2	2,3	2,6	3,3	5,0	3,2
Octanal	<0,4**	1,0	<0,4**	<0,5**	<0,4**	<0,6

*Concentrações do LQ; **Concentrações do LD

Tabela 50. Concentrações de CC no ar nas AP coletadas na CARV "D", em 15/04/2004.

	Concentrações nas Amostras Consecutivas ($\mu\text{g m}^{-3}$)			C_{MPT} ($\mu\text{g m}^{-3}$)
	C2	C7	C13	
Tempo (min)	121	132	130	383
Formaldeído	24,8	15,0	65,0	35,1
Acetaldeído	121,5	92,0	145,5	119,5
Furfural	74,1	52,7	113,7	80,2
Propanona	300,6	231,5	363,3	298,1
C4 (butanona)	82,5	65,9	115,0	87,8
Benzaldeído	34,8	20,4	39,6	31,4
Ciclohexanona	34,4	31,0	45,6	37,0
Hexanal	3,5	2,7	3,2	3,1
2-Etil hexanal	3,2	2,1	3,4	2,9
Octanal	<0,2*	<0,7**	1,3	<0,7

*Concentrações do LQ; **Concentrações do LD

Os carbonílicos assinalados em negrito foram aqueles considerados como suspeitos, para os quais não é possível dar garantias sobre as concentrações medidas e, por isso, os seus resultados não serão aqui discutidos.

Para os carbonílicos não detectados nas amostras os resultados foram expressos utilizando-se as concentrações dos seus respectivos limites de detecção para o volume de ar coletado na amostra correspondente. Para os carbonílicos detectados e cujos níveis estiveram abaixo dos mínimos quantificáveis, os resultados foram expressos utilizando-se as concentrações dos limites de quantificação, de modo análogo como foi feito para os não detectados. Esses resultados estão expressos nas duas tabelas anteceditos pelo símbolo “<”. Para essas substâncias, as concentrações, médias ponderadas nos tempos, foram calculadas utilizando-se as próprias concentrações dos limites de detecção ou de quantificação, em lugar

de considerar a concentração como sendo nula. Foram os casos do formaldeído, com um resultado menor do que o LQ na amostra C1; do suposto hexanal, com todos os resultados da Tabela 49 menores do que o LQ ou o LD; e do suposto octanal, que só apresentou dois resultados acima do LQ nos dois dias de avaliação.

Os resultados das concentrações nas amostras consecutivas apresentaram comportamentos completamente diferentes, conforme pode ser visto nos gráficos dos gradientes de concentrações por amostra, nas Figuras 42 e 43. O gráfico da Figura 43 permite, por exemplo, afirmar que o trabalhador esteve claramente mais exposto no início da manhã e no final da tarde. Já o gráfico da Figura 42 mostra uma complexidade maior do processo que envolveu a exposição do carbonizador naquele dia, demandando uma investigação mais aprofundada da situação. Estas diferenças, além de refletirem a complexidade dos mecanismos e formas de exposição dos trabalhadores ao longo de suas jornadas de trabalho, podem ter sido influenciadas por processos não identificados de contaminação das amostras durante as coletas, provocados, por exemplo, pela movimentação dos próprios trabalhadores durante o exercício de suas atividades.

As coletas de amostras pessoais de duas horas mostraram-se mais eficazes do que as de uma hora por apresentaram um maior número de CC em quantidades quantificáveis nos cartuchos. Os dois métodos cromatográficos utilizados mostraram-se adequados para a quantificação dos CC estudados, já que a variabilidade nos resultados das amostras consecutivas pareceu ter sido mais influenciada pela complexidade do processo de introdução e remoção dos CC na atmosfera do que por problemas com a metodologia de quantificação.

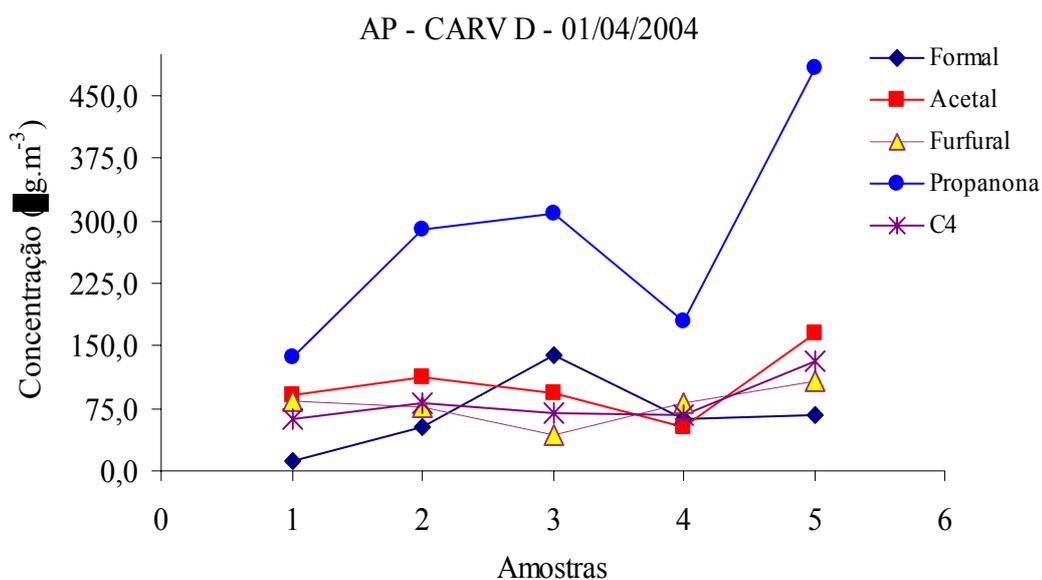


Figura 42. Gradiente das concentrações dos CC confirmados nas AP consecutivas coletadas na CARV "D" no dia 01/04/2004.

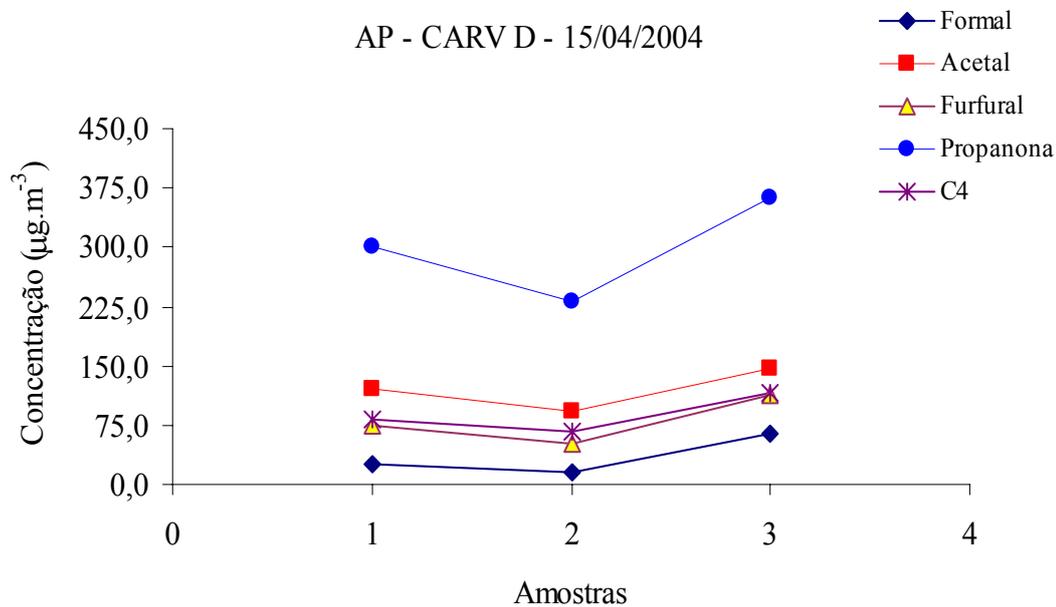


Figura 43. Gradiente das concentrações dos CC confirmados nas AP consecutivas coletadas na CARV "D" no dia 15/04/2004.

Os resultados das C_{MPT} dos CC das Tabelas 49 e 50 demonstraram uma similaridade nos níveis de exposição dos dois trabalhadores, nas duas jornadas de trabalho avaliadas. A única exceção foi o formaldeído, cuja concentração média no primeiro dia foi cerca de duas vezes maior do que a do segundo dia de avaliação. Mesmo assim, os resultados das C_{MPT} do formaldeído dos dois dias avaliados foram bastante superiores ao limite de exposição recomendado pelo NIOSH ($REL = 20 \mu\text{g m}^{-3}$; Tabela 16). Os limites propostos pelo HBELC (Tabela 16) também foram superados pelas concentrações médias do formaldeído, do acetaldeído e do furfural, nos dois dias avaliados. Trata-se, portanto, de situação inaceitável de risco para a saúde, indicando a necessidade de se estabelecer medidas imediatas que reduzam ou eliminem a exposição dos carbonizadores, principalmente considerando-se o fato de que aqueles trabalhadores estão expostos a uma mistura extremamente complexa de substâncias químicas tóxicas, irritantes e cancerígenas, a maioria delas não contempladas neste estudo.

As exposições a picos de concentração elevados também são motivos de preocupação dentro dos programas de higiene ocupacional, pois podem provocar danos à saúde dos trabalhadores expostos, relacionados com os efeitos agudos das substâncias. As concentrações de picos, por sua vez, são mais apropriadamente avaliadas através da coleta de amostras de curto tempo (instantâneas, de preferência), geralmente com duração máxima de 15 minutos. Resultados de concentrações médias ponderadas no tempo, de duração prolongada, escondem, muitas vezes, por simples diluição no tempo, exposições ocorridas a picos de concentrações extremamente elevados. Uma das amostras consecutivas coletadas no primeiro dia (amostra C10, Tabela 49), por exemplo, apresentou uma concentração de formaldeído, média ponderada de 73 minutos, igual a $139,1 \mu\text{g m}^{-3}$. Tanto o NIOSH como a ACGIH propõem limites de exposição, valores tetos, para o formaldeído, que não podem ser ultrapassados em momento algum da jornada de trabalho. Esses limites, respectivamente 200

$\mu\text{g m}^{-3}$ e $370 \mu\text{g m}^{-3}$ (Tabela 16), visam proteger os trabalhadores dos efeitos agudos dessas substâncias decorrentes de exposições a picos de concentrações. Considerando-se que a maior contribuição para a concentração de formaldeído na amostra C10 tenha sido proveniente de uma única exposição a uma concentração elevada, de curto tempo e cuja duração tenha sido em torno de 15 minutos, ocorrida dentro do intervalo dos 73 minutos da coleta da amostra, a concentração de formaldeído no ápice desse pico hipotético pode ter atingido valores cerca de cinco vezes mais elevados do que a média dos 73 minutos, ou seja, algum valor em torno de $700 \mu\text{g m}^{-3}$. Esse valor estaria acima dos limites de exposição, valor teto, estabelecidos pelo NIOSH e pela ACGIH, caracterizando uma situação de risco inaceitável para os trabalhadores carbonizadores, relativos aos efeitos agudos do formaldeído. Esta é uma hipótese admissível considerando-se o fato de que os carbonizadores freqüentemente se aproximam dos fornos durante as suas atividades de controle do processo de carbonização. Os métodos analíticos aqui apresentados, por sua vez, não foram testados para coletas de amostras com durações menores do que uma hora.

3.4.2.5. Concentrações Atmosféricas dos CC nas AE Coletadas na CARV "D", nos Dias 01 e 15/04/2004

As Tabelas 51 e 52 apresentam os resultados das concentrações atmosféricas dos CC confirmados e suspeitos determinadas nas amostras estacionárias coletadas na CARV "D", nos dois dias de avaliação. Para estas tabelas valem os mesmos comentários feitos nos três primeiros parágrafos do subitem anterior (3.4.2.4), a saber: nas mesmas tabelas encontram-se os resultados finais das concentrações médias ponderadas nos tempos, calculadas utilizando-se a Equação 5, para as respectivas jornadas de trabalho, referentes aos dois dias de avaliação; os carbonílicos assinalados em negrito foram aqueles considerados

como suspeitos, para os quais não é possível dar garantias sobre as concentrações medidas e, por isso, os seus resultados também não serão aqui discutidos; para os carbonílicos não detectados nas amostras os resultados foram expressos utilizando-se as concentrações dos LD para o volume de ar coletado na amostra correspondente. Para os carbonílicos detectados e cujos níveis estiveram abaixo dos mínimos quantificáveis, os resultados foram expressos utilizando-se as concentrações dos LQ, de modo análogo como foi feito para os não detectados. Esses resultados também estão expressos nas duas tabelas anteceditos pelo símbolo “<”. Para essas substâncias, as concentrações, médias ponderadas nos tempos, foram calculadas utilizando-se as próprias concentrações dos limites de detecção ou de quantificação, em lugar de considerar a concentração como sendo nula.

Tabela 51. Concentrações de CC no ar nas AE coletadas na CARV "D", em 01/04/2004.

	Concentrações nas Amostras Consecutivas ($\mu\text{g m}^{-3}$)					C_{MPT} ($\mu\text{g m}^{-3}$)
	C3	C6	C09	C11	C15	
Tempo (min)	68	64	67	56	71	326
Formaldeído	159,5	20,4	40,9	27,4	43,1	59,8
Acetaldeído	152,7	203,2	170,0	141,6	118,6	156,8
Furfural	125,2	133,1	134,5	136,9	81,1	121,1
Propanona	327,5	496,6	384,9	350,7	436,1	400,1
C4 (butanona)	124,6	176,1	137,5	124,1	120,5	136,4
Benzaldeído	41,7	58,5	41,7	37,3	25,4	40,7
Ciclohexanona	47,4	66,8	63,4	37,3	25,4	40,7
Hexanal	<6,2	10,6	7,4	<2,3	<5,9	<6,6
2-Etil hexanal	4,8	7,6	6,1	6,1	<2,6	<5,2
Octanal	1,4	<1,4	<1,3	<1,6	<1,3	<1,4

*Concentrações do LQ; **Concentrações do LD

Tabela 52. Concentrações de CC no Ar nas AE Coletadas na CARV "D", em 15/04/2004.

	Concentrações nas Amostras Consecutivas ($\mu\text{g m}^{-3}$)			C_{MPT} ($\mu\text{g m}^{-3}$)
	C4	C8	C14	
Tempo (min)	124	131	71	326
Formaldeído	42,4	104,8	23,6	63,1
Acetaldeído	283,6	261,9	110,8	237,2
Furfural	108,3	162,9	69,9	121,9
Propanona	643,6	560,7	408,9	559,2
C4 (butanona)	148,9	164,2	100,0	144,4
Benzaldeído	61,0	46,5	23,6	47,1
Ciclohexanona	80,7	63,0	43,0	65,4
2-Hexenal	35,5	25,0	<6,1	<24,9
Hexanal	14,8	8,8	<5,9	<10,4
2-Etil hexanal	8,2	6,1	<2,6	<6,1
Octanal	2,0	2,4	<1,3	<2,0

*Concentrações do LQ; **Concentrações do LD

Da mesma forma que para as amostras pessoais, o formaldeído foi o carbonílico menos abundante nas amostras estacionárias coletadas nos dois dias avaliados, enquanto que, a propanona foi o mais abundante, seguido pelo acetaldeído, pelos isômeros C4 e pelo furfural, em ordem decrescente das concentrações médias.

Com exceção do acetaldeído e da propanona, as concentrações médias ponderadas no tempo dos demais carbonílicos, referentes aos dois dias avaliados, foram bastante similares.

Mais uma vez as concentrações médias ponderadas de formaldeído, C_{MPT}, nos dois dias avaliados, foram bastante superiores ao limite proposto pelo NIOSH para esta substância. Os resultados de concentração de formaldeído das amostras C3 e C8 (159,5 e 104,8 $\mu\text{g m}^{-3}$,

respectivamente), dão uma forte indicação de que pode ter ocorrido picos de concentrações superiores aos limites teto estabelecidos, tanto pelo NIOSH como pela ACGIH ($200 \mu\text{g m}^{-3}$ e $370 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente - Tabela 16).

Os resultados das Tabelas 51 e 52 demonstram também que, da mesma forma que para as amostras pessoais, as concentrações médias do formaldeído, do acetaldeído e do furfural, nos dois dias avaliados, foram superiores aos limites de exposição com base nos efeitos à saúde (HBELS) propostos pelo HBELC (Tabela 16) para esses carbonílicos.

Os resultados individuais das amostras consecutivas revelaram, também, comportamentos bastante diferentes nos gradientes de concentrações nos dois dias, conforme ilustrado nos gráficos das Figuras 44 e 45. Os perfis dos CC determinados, no entanto, foram muito semelhantes.

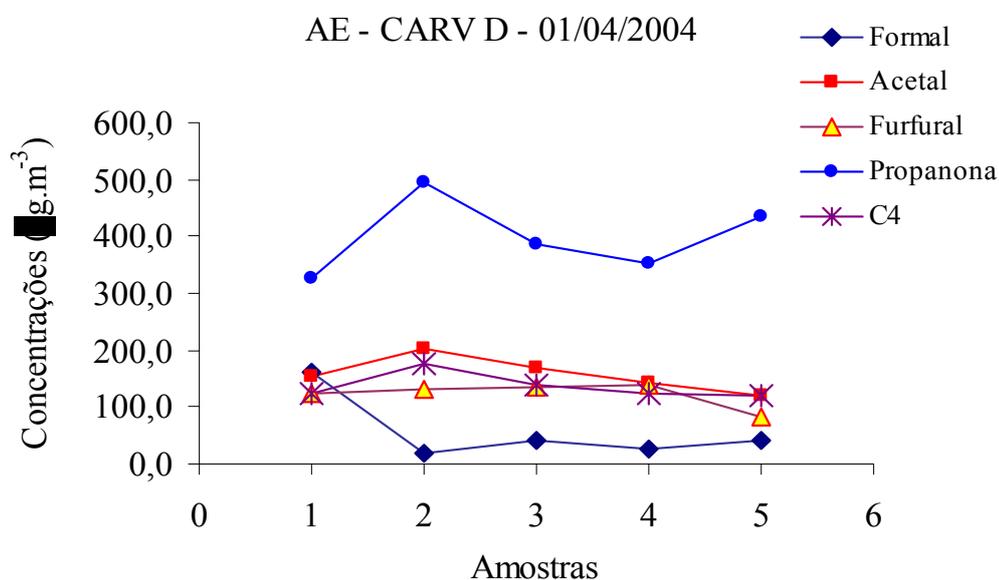


Figura 44. Gradiente das concentrações dos CC confirmados nas AE consecutivas coletadas na CARV "D" no dia 01/04/2004.

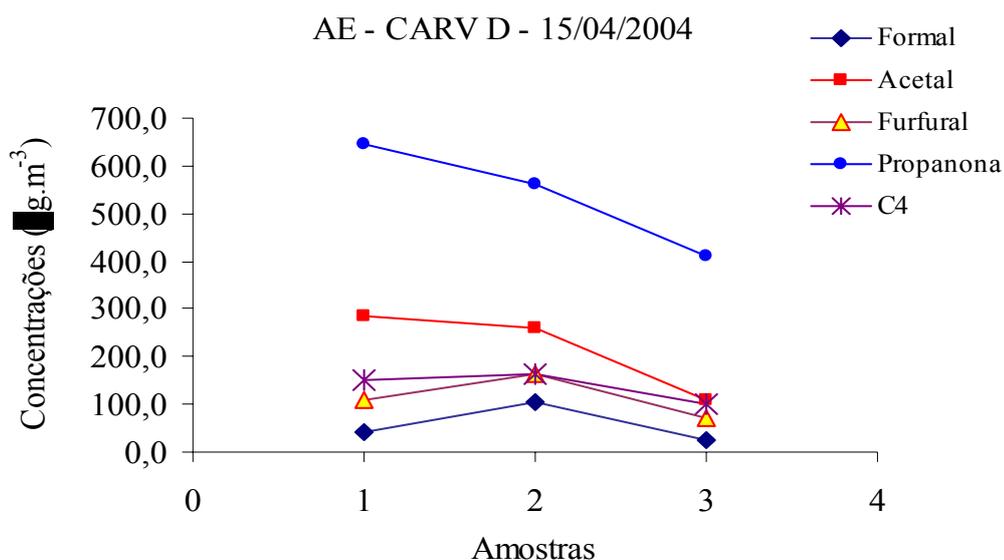


Figura 45. Gradiente das concentrações dos CC confirmados nas amostras estacionárias consecutivas coletadas na CARV "D" no dia 15/04/2004.

O gráfico da Figura 45 demonstra um comportamento mais uniforme nos gradientes das concentrações do formaldeído, do acetaldeído, do furfural, da propanona e dos isômeros C4, durante o segundo dia de coletas, apresentando uma clara redução das concentrações nas amostras coletadas no período final da jornada de trabalho.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

As metodologias analíticas de determinação de substâncias químicas na atmosfera sejam de ambientes internos, urbanos ou de trabalho, necessitam ser reavaliadas e validadas para cada novo ambiente onde serão aplicadas. Metodologias que têm a sua aplicabilidade voltada para ambientes internos ou urbanos, dificilmente são aplicáveis para ambientes de trabalho, principalmente quando se tratam de atmosferas industriais, geralmente contaminadas e extremamente complexas, em razão da proximidade das fontes de emissões, sem que algumas modificações sejam implementadas.

No presente trabalho, o método convencional para a determinação de CC no ar, em fase vapor, que envolve a coleta ativa dos CC em cartuchos Sep-Pak C18 impregnados com solução ácida de 2,4-DNPH, seguido da extração das 2,4-DNPH₀ com acetonitrila e quantificação por sistema de CLAE-UV com eluição por gradiente de solventes, foi otimizado de modo a ser aplicável à determinação dos CC no ar, em amostras pessoais e estacionárias coletadas em ambientes de trabalho de carvoarias que queimam pinho ou eucalipto para a produção de carvão vegetal. Neste sentido, três métodos cromatográficos, Métodos “0”, “1” e “2”, foram utilizados. Com o Método “0”, foram realizados os testes iniciais de campo, em carvoarias que queimavam pinho, para a avaliação do perfil dos CC e para a avaliação da capacidade de coleta dos cartuchos impregnados com solução ácida a 0,05% (m/v) de 2,4-DNPH. Os resultados demonstraram que a concentração da 2,4-DNPH utilizada na impregnação dos cartuchos era insuficiente e que havia a necessidade de uma maior segurança na confirmação dos picos dos CC coletados e de se obter a separação dos pares acroleína e furfural e propanona e propanal. Em razão disso, foram desenvolvidos os Métodos “1” e “2”, com o

Método “2” sendo uma pequena derivação do Método “0”. O Método “1” passou a ser utilizado na quantificação das amostras e o Método “2”, como uma das ferramentas para a confirmação dos picos.

Com os Métodos “1” e “2” propostos e com as modificações no sistema e parâmetros de amostragem, foram realizadas novas coletas de amostras estacionárias e pessoais em carvoarias maiores, que queimavam eucalipto, em lugar do pinho. Vários CC foram confirmados nas amostras, mas apenas o formaldeído, o acetaldeído, a propanona, o furfural e os isômeros C4 (como butanona) apresentaram coerência nos resultados obtidos pelos dois métodos, na maioria das amostras coletadas e, por isso, foram considerados como quantitativos. Outros CC, como propanal, benzaldeído, butanona, ciclohexanona, 2-hexenal, hexanal, 2-etil hexanal e octanal, tiveram suas presenças confirmadas em várias amostras, mas os resultados obtidos pelos dois métodos foram bastante incoerentes, razão pela qual foram classificados como suspeitos e não foram alvos de discussão.

As concentrações reportadas como sendo da acroleína nos testes realizados com o Método “0”, muito provavelmente são referentes à soma da acroleína com o furfural, pois, a partir do Método “1”, constatou-se que o furfural esteve presente em todas as amostras e que a acroleína não foi detectada na maioria delas, embora não se tenha utilizado o Método “1” nos testes realizados nas carvoarias que queimavam pinho, para confirmação desta hipótese.

Os dois métodos propostos possibilitaram o conhecimento do perfil e dos níveis dos CC presentes no ar inalado pelos trabalhadores da produção de carvão vegetal na Bahia, constituindo-se estes, nos primeiros resultados obtidos em ambientes de carvoarias, que se tem conhecimento na atualidade.

Finalmente, a partir dos resultados obtidos e das considerações apresentadas, pode-se concluir que:

1. O Método cromatográfico “1” proposto permitiu a quantificação, em menos de 16 minutos, de formaldeído, acetaldeído, acroleína, furfural, propanona, propanal, ciclopentanona, benzaldeído, 2-pentenal, ciclohexanona, 2-hexenal, hexanal, 2-etil hexanal e octanal. Além disso, permitiu estimar a soma das concentrações de isômeros C4 (isobutanal + butanal + butanona). O destaque fica para a separação conseguida dos pares acroleína-furfural e propanona-propanal.
2. O Método cromatográfico “2” permitiu quantificar, em menos de 30 minutos, os mesmos CC que o Método “1” e estimar a soma das concentrações de isobutanal e butanal. Esse método, apesar de mais demorado, tem a vantagem de separar a butanona da mistura dos isômeros C4.
3. Os dois métodos cromatográficos utilizados mostraram-se adequados para a quantificação de formaldeído, acetaldeído, propanona, furfural e isômeros C4 (isobutanal - butanal - butanona) em amostras de ar (pessoais e estacionárias) coletadas em ambientes de trabalho de carvoarias. Os demais CC estudados apresentaram dificuldades de quantificação em razão de co-eluições com CC desconhecidos presentes nas amostras.
4. Cartuchos impregnados com solução a 0,2% (m/v) de 2,4-DNPH apresentaram maiores níveis de contaminação de formaldeído, acetaldeído e propanona nos brancos do que aqueles impregnados com a mesma solução a 0,05% (m/v), influenciando negativamente os LD e LQ dessas substâncias. Por esta razão, sugere-se que amostras pessoais não sejam coletadas por tempos menores do que 120 minutos, em vazões menores ou iguais a $0,1 \text{ L min}^{-1}$.

5. A utilização de um número maior de brancos nas avaliações realizadas na CARV "D" ($n = 12$) foi de extrema importância para a quantificação das amostras e para a avaliação da eficiência de coleta, em razão da grande variação ocorrida nos níveis de contaminação dos brancos e dos cartuchos controles.
6. Cartuchos Sep-Pak C18 impregnados com solução a 0,2% (m/v) de 2,4-DNPH demonstraram coletar eficientemente os CC nas atmosferas das carvoarias, desde que a duração das coletas não ultrapasse 240 minutos para as amostras pessoais e 120 minutos para as estacionárias, em vazões em torno de $0,1 \text{ L min}^{-1}$.
7. As faixas e intervalos de confiança (com 95% de confiança) dos índices de retenção relativos (TRR) e dos tempos de retenção, associados ao emprego de dois métodos cromatográficos de análises e à adição de padrões às amostras, são ferramentas úteis na confirmação dos picos dos CC detectados nas amostras coletadas, quando não se dispõe de técnicas mais avançadas, como por exemplo, a espectrometria de massas acoplada a sistemas de CLAE.
8. Formaldeído, acetaldeído, furfural e propanona e isômeros C4, foram os únicos CC confirmados em quase todas as amostras coletadas, tanto pessoais como estacionárias, e cujos resultados de concentrações mostraram-se coerentes, quando obtidos pelos dois métodos. Para os demais CC existem fortes indicações de ter havido co-eluições com carbonílicos desconhecidos, já que as concentrações medidas pelos dois métodos foram bastante diferentes e, além disso, ocorreram várias discordâncias nos processos de confirmações.

9. Foram detectados vários CC desconhecidos nas amostras coletadas, tanto nas carvoarias que queimavam pinho, quanto nas que queimavam eucalipto e em níveis razoavelmente elevados, considerando as abundâncias dos mesmos nos cromatogramas. Pelos dois métodos, os compostos mais abundantes eluíram nas regiões de tempos de retenção dos isômeros C4, da ciclopentanona e benzaldeído, da ciclohexanona, do 2-hexenal e hexanal e do 2-etil hexanal. Estes compostos devem ser identificados e quantificados em estudos posteriores, pois representam um acréscimo significativo nos níveis de contaminação atmosférica das carvoarias e de exposição dos trabalhadores das mesmas.
10. Ciclopentanona, 2-pentenal e compostos carbonílicos acima de C8 não foram detectados em nenhuma das amostras coletadas ou apareceram em níveis pouco acima do ruído de fundo.
11. São apresentados os primeiros resultados de concentrações atmosféricas de CC em amostras pessoais e estacionárias, coletadas em ambientes de trabalho de carvoarias, que se tem conhecimento até o momento.
12. Os resultados das amostras pessoais e estacionárias revelaram que os trabalhadores se expõem a concentrações de formaldeído acima dos limites sugeridos pelo NIOSH/EUA, representando um risco para a saúde dos mesmos, relativo ao efeito cancerígeno dessa substância. As concentrações de formaldeído, acetaldeído e furfural nas amostras pessoais e estacionárias, também foram superiores aos limites de exposição baseados nos efeitos à saúde sugeridos pelo HBELC, dos EUA.

SUGESTÕES PARA FUTUROS ESTUDOS

- 1) Identificar e quantificar os CC desconhecidos detectados nas amostras de ar coletadas neste estudo, utilizando metodologias analíticas reconhecidamente mais apropriadas para as etapas de identificação, como CLAE-EM e CLAE-DA.
- 2) Propor novo sistema de coleta que permita coletar volumes maiores de amostras de ar para reduzir os limites de detecção e quantificação dos métodos cromatográficos.
- 3) Estudar os perfis de CC emitidos nas diferentes fases da carbonização da madeira, em fase gasosa e no material particulado e determinar os níveis de exposição dos trabalhadores dos diferentes cargos existentes nas carvoarias.
- 4) Determinar o perfil e os níveis de concentração de outros compostos presentes na fumaça (metóxi fenóis, HPAs, nitro-HPAs, ácidos carboxílicos, álcoois), em fase gasosa e no material particulado, em amostras coletadas em atmosferas de carvoarias.
- 5) Estudar formas de reduzir ou eliminar as fontes de contaminação de amostras e brancos, em campo e em laboratório, de modo a reduzir os limites de detecção e de quantificação dos métodos.
- 6) Estudar mecanismos que visem minimizar ou eliminar a contaminação dos ambientes de trabalho e dos trabalhadores das carvoarias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological Profile for Acrolein**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp124.html>> Acesso em: 13 abr. 2005.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **ToxFAQsTM para Crotonaldehide**. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts180.html> Acesso em: 13 abr. 2005.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological Profile for Formaldehyde**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp111.html>> Acesso em: 11 Abr. 2005.
- ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química Orgânica** 2 ed. Rio de Janeiro, Brasil: Guanabara Dois S.A., 1978. 961 p. (Tradução de: Organic Chemistry.)
- ALLINGER, N.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N.; STEVENS, C. Grupos Funcionais que Contêm Oxigênio Ligado Duplamente a um Átomo de Carbono: o Grupo Carbonila. In: _____ **Química Orgânica**. 2 ed. Rio de Janeiro, Brasil: Guanabara Dois., 1978. Cap. 8. p. 155-182.
- AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS (ACGIH®). **2003 TLVs[®] e BEIs[®]. Baseados na Documentação dos Limites de Exposição (TLVs[®]) para Substâncias Químicas e Agentes Físicos & Índices Biológicos de Exposição (BEIs[®])**. São Paulo: ABHO-Associação Brasileira de Higienistas Ocupacionais (Trad.), 2003. 219 p. (Edição em Português. Original em Inglês.)
- ANDERSON, L. G.; LANNING, J. A.; BARRELL, R.; MIYAGISHIMA, J.; JONES, R. H.; WOLFE, P. Sources and Sinks of Formaldehyde and Acetaldehyde: an Analysis of Denver's Ambient Concentration Data. **Atmospheric Environment**, Great Britain, v. 30, n. 12, p. 2113-2123, 1996.
- ANDERSON, L. G.; LANNING, J. A.; WOLFE, P. Acetone in the Urban Atmosphere: A Study in Denver, Colorado. **Israel Journal of Chemistry**, [S.I.], v. 34, p. 341-353, 1994.
- ANDRADE, M. V. A. S. DE. **Oxidantes Fotoquímicos no Ar: Compostos Carbonílicos, Ozônio e PAN** Salvador, Bahia - Brasil, 2001. 194 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia - UFBA.
- ANDRADE, M. V. A. S. DE; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Compostos Carbonílicos Atmosféricos: Fontes, Reatividade, Níveis de Concentração e Efeitos Toxicológicos **Quím. Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1117 - 1131, 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FLORESTAS RENOVÁVEIS - ABRACAVE. **Anuário ABRACAVE, Ano base 2000** Disponível em: <<http://www.abracave.com.br/anuario/ctCV.htm>> Acesso em: 08/08/2002.

ASTM INTERNATIONAL. **D5197-03 Standard Test Method for Determination of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds in Air (Active Sampler Methodology)**. In: _____. **Document Summary**. [S.I.]: ASTM International, 2005. v. 11.03. <http://www.astm.org>. Acesso em: 16 abr. 2005.

ASTM INTERNATIONAL. **D5014-94(2000)e1 Standard Test Method for Measurement of Formaldehyde in Indoor Air (Passive Sampler Methodology)**. In: _____. **Document Summary**. [S.I.]: ASTM International, 2000. Vol. 11.03. <http://www.astm.org>. Acesso em: 17 abr. 2005.

BARBOSA, J. M. S.. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Emitidos na Combustão da Madeira Durante a Produção de Carvão**. Campo Grande - MS, 2002. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química, área de concentração Química Analítica Ambiental) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia - CCET, Departamento de Química - DQI, Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

BOLEIJ, J.; BURINGH, E.; HELDERIK, D.; KROMHOUT, H. Evaluation Based on Occupational Exposure Limits. In: _____. **Occupational Hygiene of Chemical and Biological Agents**. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1995. Cap. 5. p. 137 - 146.

BRICKUS, L. S. R.; NETO, F. R. A. A Qualidade do Ar de Interiores e a Química. **Química Nova**, [S.I.], v. 22, n. 1, p. 65-74, 1999.

CALABRESE, E. J.; KENYON, E. M.. **Air Toxics and Risk Assessment**. Chelsea, Michigan: Lewis Publishers, Inc., 1991. 2 - 78 p. (Part 1.)

CHEMFINDER.COM. **Database Internet Search** Disponível em: <<http://chemfinder.cambridgesoft.com>> Acesso em: 20 Nov. 2003.

CHRISTENSEN, C. S.; SKOV, H.; NIELSEN, T.; LOHSE, C. Temporal Variation of Carbonyl Compound Concentrations at a Semi-rural Site in Denmark. **Atmospheric Environment**, [S.I.], v. 34, p. 287-296, 2000.

CORRÊA, S. M. **Qualidade do Ar na Cidade do Rio de Janeiro: Sinergia entre Simulação e Monitoramento**. Rio de Janeiro, Brasil, 2003. 174 f. Tese (Doutorado em Física Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

DE ANDRADE, J. B.; ANDRADE, M. V. A. S. DE; PINHEIRO, H. L. Atmospheric Levels of Formaldehyde and Acetaldehyde and their Relationship with the Vehicular Fleet Composition in Salvador, Bahia, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 3, p. 219-223, 1998.

DE ANDRADE, J. B.; PINHEIRO, H. L. C.; ANDRADE, M. V. A. S. DE. The Formaldehyde and Acetaldehyde Content of Atmospheric Aerosol. **J. Braz. Chem. Soc.**, [S.I.], v. 3, n. 6, p. 287-290, 1995.

DEPARTMENT OF HEALTH AND AGEING (DHA); ENHEALTH COUNCIL (ENHC). **Environmental Health Risk Assessment . Guidelines for Assessing Human Health Risks from Environmental Hazards**. Disponível em: <http://www.health.gov.au/pubhlth/publicat/document/env_hra.pdf> Acesso: 15 abr. 2005.

DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (DFG). **List of MAK and BAT Values 1996**. Germany.: VCH Verlagsgesellschaft, 1996. 202 - 202 p. (Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area. Report N° 32.)

DIAS, E. C.; ASSUNÇÃO, A. A.; GUERRA, C. B.; PRAIS, H. A. C. Processo de Trabalho e Saúde dos Trabalhadores na Produção Artesanal de Carvão Vegetal em Minas Gerais, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, Brasil, v. 18, n. 1, p. 01 - 14, 2002.

FERREIRA, O. C. Emissões de Gases de Efeito Estufa na Produção e no Uso do Carvão Vegetal. **Economia & Energia**, Brasil, v. Maio - Junho, n. 20, 2000.
<http://ecen.com/eee20/emiscarv.htm>. Acesso em: 10/01/2002.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION - FAO. **Statistic Databases on the FAO** Disponível em: <<http://www.fao.org>> Acesso em: 07/04/2005.

FUNDAÇÃO JORGE DUPRAT FIGUEIREDO DE SEGURANÇA E MEDICINA DO TRABALHO (FUNDACENTRO). **Acordo e Legislação sobre Benzeno**. 1 ed. São Paulo: Fundacentro, 1996. 60 p.

GARCÍA-ALONSO, S.; PÉREZ-PASTOR, R. M. Use of C₁₈ and Silica-gel Coated Sep-Pak Cartridges for the Determination of Carbonyls in Air by Liquid Chromatography. **Analytica Chimica Acta**, [S.I.], v. 367, p. 93-99, 1998.

GIODA, A.. Poluição Química Relacionada ao Ar de Interiores do Brasil. **Química Nova**, [S.I.], v. 26, n. 3, p. 359-365, 2003.

GOMES, R.; MEEK, M. E.; EGGLETON, M. **Concise International Chemical Assessment Document 43. Acrolein**. Geneva: WHO, 2002. 52 p. First Draft.

GROSJEAN, D.; GROSJEAN, E. **Airborne Carbonyls from Motor Vehicle Emissions in Two Highway Tunnels**. Boston, USA: Health Effects Institute, 2002. 57-70 p. Research Report 107.

GROSJEAN, D.; GROSJEAN, E.; MOREIRA, L. F. R. Speciated Ambient Carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil. **Environ. Sci. Technol**, [S.I.], v. 36, n. 7, p. 1389-1395, 2002.

GROSJEAN, D.; MIGUEL, A. H.; TAVARES, T. M. Urban Air Pollution in Brazil: Acetaldehyde and Other Carbonyls. **Atmospheric Environment**, [S.I.], v. 24, n. 1, p. 101-106, 1990.

GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D. Liquid Chromatographic Analysis of C₁-C₁₀ Carbonyls. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, [S.I.], v. 61, p. 47-64, 1995.

GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D. Liquid Chromatographic Analysis of C₁-C₁₀ Carbonyls. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, [S.I.], v. 61, p. 47-64, 1995.

GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D.; FRASER, M. P.; CASS, G. R. Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 2. C₁-C₁₄ Carbonyls in Los Angeles Air. **Environ. Sci. Technol.**, [S.I.], v. 30, p. 2687-2703, 1996.

GUTSCHE, C. D. **Química dos Compostos Carbonílicos** São Paulo, Brasil: Edgard Blücher, 1969. 148 p. (Tradução de: The Chemistry of Carbonyl Compounds.)

HAWKINS, N. C; NORWOOD, S. K.; ROCK, J. C. **A Strategy for Occupational Exposure Assessment**. Akron, OH: American Industrial Hygiene Association (AIHA), 1991.

HEALTH AND SAFETY EXECUTIVE (HSE). **Fume Emissions from Resistance Welding Through Adhesives and Sealants**. Cambridge, UK: [S.n], 2002. 34 p. (Contract Research Report 388/2001.) <http://www.hse.gov.uk/research/>. Acesso em: 12 abr. 2005.

HEALTH BASED EXPOSURE LIMITS COMMITTEE (HBELC). **Chemical Exposure Guidelines**. Internet ed. San Jose, CA: Santa Clara Center for Occupational Safety and Health (SCCOSH), 1995. 122 p. (version 2.1.) <http://dmi-www.mc.duke.edu/oem/chem-exp.htm>. Acesso em: 13 abr. 2005.

HO, S. S. H.; YU, H. H. Determination of Airborne Carbonyls: Comparison of a Thermal Desorption/GC Method with the Standard DNPH/HPLC Method. **Environ. Sci. Technol.**, [S.I.], v. 38, p. 862-870, 2004.

INSTITUTO DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO (INSHT). **Valores Límites: Documentación**. España: Ministério de Trabajo y Assuntos Sociales., 1999. <http://www.mtas.es/insht/practice/vlas.htm#4>. Acesso em: 13 abr. 2005.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). **IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Overall Evaluations of Carcinogenicity to Humans**. Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/monoeval/crthall.html>> Acesso em: 12 abr. 2005.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). **IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans and their Supplements: A complete list**. Disponível em: <http://www-cie.iarc.fr/monoeval/allmonos.html>> Acesso em: 20/10/2004.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). **Crotonaldehyde, Summarie & Evaluation**. Disponível em: <http://www-cie.iarc.fr/htdocs/monographs/vol63/crotonaldehyde.htm>> Acesso em: 13 abr. 2005.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Physical Quantities: general chemistry**. Disponível em: <http://www.iupac.org/reports/1993/homann/physical/43.html>> Acesso em: 22 abr. 2005.

IPCS/INCHEM. **Furfural**. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0276.htm>> Acesso em: 13 abr. 2005.

IPCS/INCHEM. **Formaldehyde**. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0275.htm>> Acesso em: 13 abr. 2005.

IPCS/INCHEM. **Crotonaldehyde**. Disponível em:

<<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0241.htm>> Acesso em: 13 abr. 2005.

IPCS/INCHEM. **Butyraldehyde**. Disponível em:

<<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0403.htm>> Acesso em: 13 abr. 2005.

JURVELIN, J.; VARTIAINEN, M.; JANTUNEN, M. Personal Exposure Levels and Microenvironmental Concentrations of Formaldehyde and Acetaldehyde in the Helsinki Metropolitan Area, Finland. **Air and Waste Management Association Journal**, [S.I.], v. 51, n. 1, p. 1, 11 abr. 2005. <http://www.awma.org/journal/search.asp>. Acesso em: 11 abr. 2005. (Abstract).

JURVELIN, J; EDWARDS, R. D.; VARTIAINEN, M.; PASANEN, P.; JANTUNEN, M. J. Residencial Indoor, Outdoor, and Workplace Concentrations of Carbonyl Compounds: Relationships with Personal Exposure Concentrations and Correlation with Sources. **J. Air & Waste Manage. Assoc.**, [S.I.], v. 53, n. 5, p. 560-573, may 2003.

KATO, M. **Charcoal Workers in Bahia, Brazil: Occupational Hazards and Urinary Biomarkers of Exposure To Wood Smoke**. Chapel Hill, North Carolina, USA., 2003. 101 f. Tese (Doctor of Philosophy) - Department of Epidemiology of the School of Public Health, University of North Carolina (UNC).

KATO, M.; DEMARINI, D. M; DE CARVALHO, A. B.; REGO. M. A. V.; DE ANDRADE, A. V.; BOMFIM, A. S. V; LOOMIS, D. World at work: Charcoal producing industries in northeastern Brazil. **Occup Environ Med**, [S.I.], v. 62, p. 128-132, 2005.

KATO, M.; LOOMIS, D.; BROKS, L. M.; GATTAS, G. F. J.; GOMES, L.; DE CARVALHO, A. B.; REGO. M. A. V.; DEMARINI, D. M. Urinary Biomarkers in Charcoal Workers Exposed to Wood Smoke in Bahia State, Brazil. **Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention**, [S.I.], v. 13, n. 6, p. 1005-1012, june 2004.

LARSON, T. V.; KOENIG, J. Q. Wood Smoke: emissions and non-cancer respiratory effects **Annu. Rev. Public Health**, n. 15, p. 133 - 156, 1994.

LEIDEL, N. A.; BUSH, K. A.; LINCH, J. R. **Occupational Exposure Sampling Strategy Manual**. Cincinnati, Ohio: National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), 1977. 150 p. (DHEW Publication n° 77-173.)

LEMIEUX, P. M.; KARIHER, P. H.; FAIRLESS, B. J. & TAPP, J. A. **Emissions of Air Toxics from a Simulated Charcoal Kiln** USA: United States Environmental Protection Agency Research and Development, 1999. EPA-600/R-99-054.

LEVART, A.; VEBER, M. Determination of Aldehydes and Ketones in Air Samples Using Cryotrapping Sampling. **Chemosphere**, [S.I.], v. 44, p. 701-708, 2001.

LITEPLO, R. G.; BEAUCHAMP, R.; MEEK, M. E.; CHÉNIER, R. **Formaldehyde**. Geneva: World Health Organization (WHO), 2002. 73 p. Concise International Chemical Assessment Document 40 (CICAD 40).

LODGE JR., J. P.(ED.). **Methods of Air Sampling and Analysis**. 3 ed. Michigan: Lewis

Publishers Inc., 1988. 763 p. (Intersociety Committee AWMA ACS AIChE APWA ASME AOAC HPS ISA.)

MCCLENNY, W. A.; COLÓN, M.; OLIVER, K. D. Ozone Reaction with n-Aldehydes (n=4-10), Benzaldehyde, Ethanol, Isopropanol, and n-Propanol Adsorbed on a Dual-Bed Graphitized Carbon-Carbon Molecular Sieve Adsorbent Cartridge. **J. Chromatogr. A**, v. 929, p. 89-100, 2001.

MCCRILLIS, R. C. **Wood stove emissions: particle size and chemical composition USA**: United States Environmental Protection Agency, 2000. EPA-600/R-00-050.

MEDEIROS, J. X. Charcoal-fueled steel production in Brazil: an exercise in environmental evaluation. In: MAY PH (ED.) (Natural resource valuation and policy in Brazil: methods and cases). **Methods and Cases in Conservation Science**. New York: Columbia University Press, 1999.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Brasil Visto do Espaço. Bahia. Consulta por Município**. In: _____. **Cidades do Estado da Bahia**. 2004. <http://www.cdbrasil.cnpm.embrapa.br/ba/index.htm>. Acesso em: 23 abr. 2005.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). **Resolução/CONAMA/Nº 008 de 06 de Dezembro de 1990. Diário Oficial da União (DOU), Seção I**, Brasília, p. 25.539, 28 Dez. 1990. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0890.html>. Acesso: 10 Nov. 2003.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). **Resolução/conama/Nº 003 de 28 de Junho de 1990. Diário Oficial da União (DOU)**, Brasília, p. 15.937 - 15.939, 22 Ago. 1990. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>. Acesso em: 10 Nov. 2003.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). **Resolução/conama/Nº 005 de 15 de Junho de 1989. Diário Oficial da União (DOU)**, Brasília, p. 15048, 30 Ago. 1989. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res89/res0589.html>. Acesso em: 10 Nov. 2003.

MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO (MTE). **Projeto: Inspeção dos Ambientes e Condições do Trabalho. Sub-Projeto: Diagnóstico e Melhoria das Condições de Trabalho na Área do Reflorestamento e das Carvoarias Pertencentes à Jurisdição da Sub-Delegacia de Camaçari. Delegacia Regional do Trabalho Camaçari, Bahia - Brasil: Sub-Delegacia Regional do Trabalho de Camaçari**, 2000. 25 p.

MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. **NR - 9 - Programa de Prevenção de Riscos Ambientais (109.000-3)**. Disponível em: < <http://www.mte.gov.br/> > Acesso: 11 Abr. 2005.

MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. **Normas Regulamentadoras de Segurança e Saúde no Trabalho**. Disponível em: <http://www.mte.gov.br/> Acesso: 11 Abr. 2005 .

MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. **NR - 15 - Atividades e Operações Insalubres, Anexos 11, 12, 13 e 13-A**. Disponível em: <http://www.mte.gov.br/Empregador/segsau/Legislacao/Normas/> > Acesso: 11 Abr. 2005.

MINISTRY FOR THE ENVIRONMENT (MFE). **Health-based Guidelines Values**. In: _____. **Ambient Air Quality Guidelines - 2002 Update**. Wellington, New Zealand: Ministry

for the Environment, 2002. Air Quality Report N° 32, Cap. 2. p. 8 - 26.
<http://www.mfe.govt.nz/publications/air/ambient-guide-may02.pdf>. Acesso em: 13 abr. 2005.

MONTERO, L.; VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, S. R.; PIRES, M. A. F.; SANCHEZ-CCOYLLO, O. R.; ANDRADE, M. F.; CARVALHO, L. R. F. Measurements of Atmospheric Carboxylic Acids and Carbonyl Compounds in São Paulo City, Brazil. **Environ. Sci. Technol**, [S.I.], v. 35, n. 15, p. 3071-3081, 2001.

NAEHER L. P.; LEADERER, B. P; SMITH, K. R. Particulate Matter and Carbon Monoxide in Highland Guatemala: indoor and outdoor levels from traditional and improved stoves and gas stoves **Indoor Air**, [S.I.], v. 10, n. 3, p. 200 - 203, 2000.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **Ketones I**. In: _____. **Manual of Analytical Methods (NMAM)**. 4 ed. Cincinnati, OH: DHHS (NIOSH), 1994. Method 1300. <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/1300.pdf>. Acesso em: 05 dez. 2005.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **NIOSH Recommendations for Occupational Safety and Health**. : Compendium of Policy Documents and Statements. , 1992. (DHHS (NIOSH) Publication N°. 92-100.) <http://www.cdc.gov/niosh/92-100.html>. Acesso em: 13 abr. 2005.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **Volatile Organic Compounds (Screening)**. In: _____. **Manual of Analytical Methods**. 4 ed. Cincinnati, OH: DHHS (NIOSH), 1994. Method 2549. <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/2549.pdf>. Acesso em: 05 dez. 2003.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **General Considerations for Sampling Airborne Contaminants**. In: _____. **Manual of Analytical Methods (NMAM)**. 4 ed. Cincinnati, OH: DHHS (NIOSH), 1994. <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/chaps.html>. Acesso em: 22 abr. 2005.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **NIOSH Carcinogen List**. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/npotocca.html>> Acesso em: 12/04/2005.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **Formaldehyde on Dust (Textile or Wood)**. In: _____. **Manual of Analytical Methods (NMAM)**. . 4 ed. Cincinnati, OH: DHHS (NIOSH), 1994. Method 5700. <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/5700.pdf>. Acesso em: 05 dez. 2003.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **Furfural**. In: _____. **NISOH Manual of Analytical Methods (NMAM)**. 4 ed. Cincinnati, OH: DHHS (NIOSH), 1994. Método 2529. <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/2529.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2005.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **Aldehydes, Screening**. In: _____. **Manual of Analytical Methods (NMAM)**. 4 ed. Cincinnati, OH: DHHS (NIOSH), 1994. Method 2539. <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/2539.pdf>. Acesso em: 05 dez. 2003.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **Crotonaldehyde**. In: _____. **Manual of Analytical Methods (NMAM)**. 4 ed. Cincinnati, OH: DHHS (NIOSH), 1994. Method 3516. <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/3516.pdf>. Acesso em: 05 dez. 2003.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **Formaldehyde by GC**. In: _____. **Manual of Analytical Methods (NMAM)**. 4 ed. Cincinnati, OH: DHHS (NIOSH), 1994. Method 2541. <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/2541.pdf>. Acesso em: 05 dez. 2003.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **Acetaldehyde by GC**. In: _____. **Manual of Analytical Methods (NMAM)**. 4 ed. Cincinnati, OH: DHHS (NIOSH), 1994. Method 2538. <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/2538.pdf>. Acesso em: 07 dez. 2003.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **Formaldehyde by VIS**. In: _____. **Manual of Analytical Methods (NMAM)**. 4 ed. Cincinnati, OH: DHHS (NIOSH), 1994. Method 3500. <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/3500.pdf>. Acesso em: 05 dez. 2003.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **Formaldehyde**. In: _____. **Manual of Analytical Methods (NMAM)**. 4 ed. Cincinnati, OH: DHHS (NIOSH), 2003. Method 2016. <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/2016.pdf>. Acesso em: 05 dez. 2003.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **Aliphatic Aldehydes**. In: _____. **Manual of Analytical Methods (NMAM)**. 4 ed. Cincinnati, OH: DHHS (NIOSH), 2003. Method 2018. <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/2018.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2005.

NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM (NTP). **Carcinogens Listed in the Eleventh Report**. Research Triangle Park, NC, 2005. (11th Report on Carcinogens (RoC).) <http://ntp.niehs.nih.gov/>. Acesso em: 12 abr. 2005.

OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION (OSHA). **Evaluation Guidelines for Air Sampling Methods Utilizing Chromatographic Analysis**. In: _____. **Sampling and Analytical Methods**. Salt Lake City, UT, USA: OSHA Salt Lake Technical Center, 1999. <http://www.osha-slc.gov/dts/sltc/methods/chromguide/index.html>. Acesso em: 22 abr. 2005.

OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION (OSHA). **Acrolein and/or Formaldehyde**. In: _____. **Index of Sampling and Analytical Methods**. Washington, DC: OSHA, 1989. Method 052. <http://www.osha-slc.gov/dts/sltc/methods/organic/org052/org052.html>. Acesso em: 16 abr. 2005.

OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION (OSHA). **Acetaldehyde**. In: _____. **Index of Sampling and Analytical Methods**. Washington, DC: OSHA, 1988. Method 068. <http://www.osha-slc.gov/dts/sltc/methods/organic/org068/org068.html>. Acesso em: 07 dez. 2003.

OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION - (OSHA). **Safety and Health Topics: Permissible Exposure Limits (PELs)**. Disponível em: <<http://www.osha.gov/SLTC/pel/index.html>> Acesso em: 13 abr. 2005.

OFFICE OF ENVIRONMENTAL HEALTH HAZARD ASSESSMENT (OEHHA). **Priorization of Toxic Air Contaminants - Children's Environmental Health Protection Act - Acrolein**. Disponível em: <http://www.oehha.org/air/toxic_contaminants/pdf_zip/Acrolein_final.pdf> Acesso em: 12 abr. 2005.

OLIVA, S. T.; BOTELHO, M. L.; PEREZ, H. R.; AMARAL, C. M.; TAVARES, T. M. **Determinação da Concentração de Formaldeído e Acetaldeído na Floresta Amazônica**. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 23., 2000, Poços de Caldas. **Resumo**. [S.I.]: [S.n]<http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/0563/>. Acesso em: 15 abr. 2005.

PAUSTENBACH, D. J. **Límites de Exposición Profesional**. In: MINISTERIO DE TRABAJO Y ASUNTOS SOCIALES. **Enciclopedia de la OIT**. 3 ed. España: OIT (edición electrónica), 2001. Tomo 1, Parte 4, Cap.30. p. 30.31-30.38. <http://www.mtas.es/insht/EncOIT/tomo1.htm#p4>. Acesso em: 14 abr. 2005.

PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Fontes, Reatividade e Quantificação de Metanol e Etanol na Atmosfera. **Química Nova**, [S.I.], v. 21, n. 6, p. 744-754, 1998.

PIMENTA, A. S.; BAYONA, J. M.; GARCÍA, T. M.; SOLANAS, A. M. Evaluation of Acute Toxicity and Genotoxicity of Liquid Products from Pyrolysis of Eucalyptus Grandis Wood. **Arch Environ Contam Toxicol**, [S.I.], v. 38, p. 167 - 175, 2000.

PIRES, M.; CARVALHO, L. R. F. DE. Presença de Compostos Carbonílicos no Ar em Ambientes Internos na Cidade de São Paulo. **Química Nova**, [S.I.], v. 22, n. 4, p. 487-496, Jul./Aug. 1999.

POSSANZINI, M.; PALO, V. DI; CECINATO, A. Field Evaluation of N-Methyl-4-hydrazino-7-nitrobenzofurazan (MNBDH) Coated Silica Gel Cartridges for the Measurement of Lower Carbonyls in Air. **Chromatographia**, [S.I.], v. 60, n. 11-12, p. 715-719, dez. 2004. <http://www.springerlink.com/app/home/main.asp>. Acesso em: 16 abr. 2005. (Abstract).

RÉ-POPPI, N.; SILVA, M. R. S. Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Methoxylated Phenols in Wood Smoke Emitted During Production of Charcoal. **Chromatographia**, v. 55, n. 78, p. 475 - 481, 2002.

RÉ-POPPI, N.; SILVA, M. R. S. **Estimativa da Dose de HPAs Inalada por Carvoeiros**. In: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 11°, 2001, São Paulo. **Livro de Resumos**. São Paulo: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2001. p. AB-83.

REZENDE, M. E.; LESSA, A; CARAZZA, F. **Questões Ambientais e a Carbonização em Fornos de Alvenaria** In: SEMINÁRIO MEIO AMBIENTE E SIDERURGIA A CARVÃO VEGETAL, 1994, Belo Horizonte - MG. : Secretaria de Estado de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente - SECTMA, 1994.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Quím. Nova**, [S.I.], v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SAKURAGAWA, A.; YONENO, T.; INOUE, K.; OKUTANI, T. Trace Analysis of Carbonyl Compounds by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry after Collection as 2,4-dinitrophenylhydrazine Derivates. **J. Chromatogr. A.**, [S.I.], v. 844, p. 403-408, 1995.

SANDNER, F.; DOTT, W.; HOLLENDER, J.. Sensitive Indoor Air Monitoring of Formaldehyde and other Carbonyl Compounds using the 2,4-dinitrophenylhydrazine Method. **Int. J. Hyg. Environ. Health**, [S.I.], v. 203, p. 275-279, 2001.

SCHAUER, J. J.; KLEEMAN, M. J.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources.3. C₁ - C₂₉ Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, n. 9, p. 1716-1728, Mar. 2001.

SHRINER, R. L.; FUSON, R. C.; CURTIN, D. Y.; MORRIL, T. C. **Identificação Sistemática de Compostos Orgânicos: Manual de Laboratório**. 6 ed. Rio de Janeiro, Brasil: Guanabara Dois S.A., 1983. 517 p. (Tradução de: The Systematic Identification of Organic Compounds: a laboratory manual.)

SKC INC. **Silica Gel Sorbent Tubes**. Disponível em: <<http://www.skcinc.com/tubes/silicagel.asp>> Acesso em: 19 abr. 2005.

SMITH K; PENNISE D; KHUMMONGKOL P; CHAIWONG V; RITGEEN K; ZHANG J; PANYATHANYA W; RASMUSSEM R & KAHLIL M. **Greenhouse gases forms small-scale combustion devices in developing countries: charcoal-making kilns in Thailand**. United States Environmental Protection Agency Research and Development EPA-600/R-99-109, Dec, 1999.

TANNER, R. L.; MIGUEL, A. H.; DE ANDRADE, J. B.; GAFFNEY, J. S.; STREIT, G. E.. Atmospheric Chemistry of Aldehydes: Enhanced Peroxyacetyl Nitrate Formation from Ethanol-Fueled Vehicular Emissions. **Environ. Sci. Technol.**, [S.I.], v. 22, n. 9, p. 1026-1034, 1988.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). **Chemical Summary for Acetaldehyde**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/chemfact/>> Acesso em: 12 abr. 2005.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Narrative # 2**. In: _____ **Proposed Guidelines for Carcinogen Risk Assessment**. 1996 ed. Washington, DC: Office of Research and Development, 1996. EPA/600/P-92/003C. p. 137. http://cfpub.epa.gov/ncea/raf/cra_prop.cfm?PrintVersion=True. Acesso em: 12 abr. 2005.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). **Butyraldehyde Fact Sheet: Support Document** Disponível em: <<http://www.epa.gov/chemfact/butyrd-sd.txt>> Acesso em: 13 abr 2005.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). **Furfural**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0317.htm>> Acesso em: 13 abr. 2005.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). **Formaldehído**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0419.htm>> Acesso em: 13 abr. 2005.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). **Propionaldehído**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/propiona.html>> Acesso em: 13 abr. 2005.

UCHIYAMA, S.; ANDO, M.; AOYAGI, S. Isomerization of Aldehyde-2,4-Dinitrophenylhydrazone Derivatives and Validation of High-Performance Liquid Chromatographic Analysis. **J. Chromatogr. A.**, [S.I.], v. 996, p. 95-102, 2003.

UCHIYAMA, S.; MATSUSHIMA, E.; AOYAGI, S.; ANDO, M. Simultaneous Determination of C1-C4 Carboxylic Acids and Aldehydes Using 2,4-Dinitrophenylhydrazine-Impregnated Silica Gel and High-Performance Liquid Chromatography. **Anal. Chem.**, [S.I.], v. 76, n. 19, p. 5849-5854, 2004 (Abstract).

VAIRAVAMURTHY, A.; ROBERTS, J. M.; NEWMAN, L. Methods for Determination of Low Molecular Weight Carbonyl Compounds in the Atmosphere: a Review. **Atmospheric Environment.**, Great Britain, v. 26A, n. 11, p. 1965-1993, 1992.

WATERS CORPORATION (WATERS CO). Cartridges and Accessories. In: _____. **Chromatography Columns and Supplies Catalog**. Milford, USA: Waters Co, 2003-2004. Sample Preparation. p. 39-54.

WINBERRY JR., W. T. J.; TEJADA, S.; LONNEMAN, B.; KLEINDIENST, T. Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) - Active Sampling Methodology. In: UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY RESEARCH AND DEVELOPMENT (US EPA). **Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air**. 2 ed. USA: US-EPA, 1999. Compendium Method TO-11A.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for Air Quality**. Geneva: Department of the Protection of the Human Environment (PHE), 1999. 186 p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Formaldehído** In: _____. (Ed.). **Air Quality Guidelines for Europe**. Copenhagen: WHO Regional Publications, European Series, nº 23, 1987. Sessão 3. p. 91-104.

WU, L. J.; HEE, S. S. Q. A Solid Sorbent Personal Air Sampling Method for Aldehydes. **Am. Ind. Hyg. Assoc. J.**, [S.I.], v. 56, p. 362-367, 1995.

ZHANG, L.; CHUNG, F. L.; BOCCIA, L.; COLOSIMO, S.; LIU, W.; ZHANG, J. Effects of Garage Employment and Tobacco Smoking on Breathing-zone Concentrations of Carbonyl Compounds. **Am. Ind. Hyg. Assoc. J.**, [S.I.], v. 64, p. 388-393, 2003.

ZUCHI, P. S. Das Carvoarias às Plantas de Carbonização: O que Mudou na Segurança e Saúde dos Trabalhadores? In: SALIM, C. A. & CARVALHO, L. F. **Saúde e Segurança no Ambiente de Trabalho: contextos e vertentes**. Belo Horizonte-MG, Brasil: SEGRAC Editora e Gráfica Limitada, 2002. p. 111 - 123.

APÊNDICE A1 - Resultados de tempos de retenção e alturas de picos dos compostos carbonílicos determinados nas amostras C1 a C3, pelo Método “0”.

Substância	Tr (CC coletados)						Média	Alturas (counts)						Média
	1A	1B	2A	2B	3A	3B		1A	1B	2A	2B	3A	3B	
D1	3,20		3,25	3,24	3,26	3,24	3,24	447		355	57	333	71	421
D2	3,74	3,82	3,84	3,81	3,85	3,82	3,81	674	475	484	459	425	508	1008
D3	4,24	4,38	4,40	4,38	4,42	4,37	4,37	1757	1293	1546	1977	1499	1455	3176
Formaldeído	4,84	4,78	5,08	4,80	5,09	4,78	4,90	766	1688		1691	652	1173	1990
D4	5,22	5,41	5,45	5,42	5,48	5,40	5,40	1049	517	1007	812	897	738	1673
Acetaldeído	5,53	5,76	5,78	5,74	5,80	5,73	5,72	769	806	655	1349	680	889	1716
Acroleína	6,75	6,99	7,04	6,96	7,07	6,94	6,96	1452	1910	1524	2292	1112	1707	3332
Propanona+propanal	7,47	7,71	7,79	7,68	7,79	7,68	7,69	305	284	292	417	288	289	625
D5	8,84		9,18	9,02	9,18	8,99	9,04	108		170	94	95	108	192
D6	9,36	9,61	9,74	9,58		9,55	9,57	104	200	147	287		242	327
D7	9,87	9,87					9,87							
C4 (como butanal)			10,22	10,06		10,03	10,10	81		104	176		137	166
Butanona	10,80	11,02	11,20	10,99	11,20	10,94	11,03	1482	1707	1652	1888	1207	1749	3228
Benzaldeído	12,54	12,78	13,12	12,76	13,10	12,70	12,83	240	317	252	374	214	382	593
Ciclohexanona		15,90	16,16			15,84	15,97		106	91			111	103
2-Hexenal	17,46	17,50	17,74	17,49	17,70	17,46	17,56	589	96	758	169	630	253	832
Hexanal	18,44	18,49	18,67	18,46	18,62	18,44	18,52	2948	2347	3649	2591	2939	2716	5730
D8		19,65		19,60			19,63		87		63			50
D9	20,15	20,16	20,28	20,11	20,21	20,14	20,18	672	444	854	472	643	527	1204
D10	21,05	21,06	21,14	21,02	21,08	21,03	21,06	2909	2992	3101	2825	2493	2944	5755
2-Etil hexanal	21,90	21,92	21,97	21,90	21,92	21,90	21,92	856	909	963	767	753	899	1716
Octanal			22,62				22,62			58				19
D11	22,90	22,89	22,92		22,88	22,88	22,89	69	64	89		68	70	120
Amostra	1A	1B	2A	2B	3A	3B		1A	1B	2A	2B	3A	3B	

APÊNDICE A2 - Resultados de tempos de retenção e alturas de picos dos compostos carbonílicos determinados nas amostras C4 e C5, pelo Método “0”.

Substância	Tr (CC coletados)				Média	Alturas (counts)				Média
	4A	4B	5A	5B		4A	4B	5A	5B	
D1	3,26		3,25		3,26	131		240		186
D2	3,84	3,79	3,83	3,82	3,82	320	430	524	389	832
D3	4,36		4,38	4,41	4,38	1630		1462	684	1888
Formaldeído	4,99	4,78	5,00	4,76	4,88	454	3980	607	3968	4505
D4	5,40		5,42	5,36	5,39	827		780	241	924
Acetaldeído	5,71	5,74	5,74	5,74	5,73	1318	715	793	542	1684
Acroleína	6,96	7,06	6,98	7,02	7,01	1503	2271	1484	1928	3593
Propanona+propanal	7,68	7,78	7,70	7,74	7,73	316	287	294	221	559
D5	9,05		9,07		9,06	165		179		172
D6	9,62	9,70	9,62	9,62	9,64	101	227	154	244	363
D7										
C4 (como butanal)			10,06		10,06			149		149
Butanona	11,03	11,13	11,04	11,04	11,06	1326	1704	1456	1622	3054
Benzaldeído	12,79	12,88	12,83	12,76	12,82	236	369	364	413	691
Ciclohexanona				15,95	15,95				74	74
2-Hexenal	17,52	17,66	17,54	17,50	17,56	629	77	768	131	803
Hexanal	18,50	18,62	18,51	18,49	18,53	2494	1866	3414	1616	4695
D8		19,71	19,69	19,61	19,67		235	101	195	266
D9	20,16	20,22	20,20	20,14	20,18	428	396	711	321	928
D10	21,14	21,10	21,12	21,10	21,12	1011	2369	2812	2362	4277
2-Etil hexanal	22,00	21,95	22,00	21,92	21,97	216	729	802	695	1221
Octanal		22,62	22,65	22,60	22,62		89	138	76	152
D11										
Amostra	4A	4B	5A	5B		4A	4B	5A	5B	

APÊNDICE A3 - Resultados de concentrações mínimas dos CC no ar, médias ponderadas nos tempos, em $\mu\text{g m}^{-3}$, para as amostras estacionárias, C1 a C5, coletadas na CARV A, em 11/09/2003.

Forno carbonizando há um dia.						Forno carbonizando há quatro dias.			
Amostra:	C1A+C1B	C2A+C2B	C3A+C3B			C4A+C4B	C5A+C5B		
Tempo de coleta:	323 min	323 min	323 min			305 min	305 min		
Vazão de coleta:	138 mL min ⁻¹	140 mL min ⁻¹	142 mL min ⁻¹			118 mL min ⁻¹	109 min		
CC	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	Média ($\mu\text{g m}^{-3}$)	DP ^(a) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	Média ($\mu\text{g m}^{-3}$)	DP ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Formaldeído	>77,7	>72,9	>42,9	>64	19	>182,9	>179,7	>181	2
Acetaldeído	>65,3	>81,9	>63,2	>70	10	>104,4	>74,2	>89	21
Acetona+Propanal	>19,2	>22,8	>16,4	>19	3	>24,4	>25,8	>25	1
Butanona	>291,4	>318,9	>262,5	>291	28	>342,9	>377,1	>360	24
Benzaldeído	>75,5	>83,7	>78,5	>79	4	>101,6	>146,6	>124	32
2-Hexenal	>45,8	>61,0	>16,4	>41	23	>58,4	>80,5	>69	16
Hexanal	>408,7	>474,6	>424,2	>436	34	>416,8	>520,6	>469	73
2-Etil hexanal	>113,4	>109,5	>103,1	>109	5	>75,2	>129,0	>102	38
Octanal	>5,5	>5,2	>5,0	>5	0,2	>8,7	>15,3	>12	5

(a) DP = desvio padrão

APÊNDICE B - Resultados de tempos de retenção e alturas de picos dos compostos carbonílicos determinados nas amostras pessoais C1, C2 e C6, coletadas na CARV A, em 18/09/2003 - Método “0”.

CC	Tr (min)	Alturas (counts)			Média	Inclui a 2,4-DNPH			Média	Não inclui a 2,4-DNPH			Média
		C1A	C2A	C6A		C1A	C2A	C6A		C1A	C2A	C6A	
2,4DNPH^(*)	3,60	13842	12243	12857	12981	14,8	13,3	14,0	14,0				
D3	4,29	436	427	409	424	2,3	2,1	2,3	2,2	8,9	7,1	7,7	7,9
Formaldeído	4,81	878	1390	1354	1207	4,7	7,6	7,4	6,5	18,0	23,2	25,4	22,2
Acetaldeído	5,89	1088	1382	1293	1254	5,8	7,6	7,0	6,8	22,3	23,1	24,2	23,2
Acroleína	7,10	196	234	138	189	1,1	1,3	0,8	1,0	4,0	3,9	2,6	3,5
Propanona+propanal	7,80	226	434	630	430	1,2	2,4	3,4	2,3	4,6	7,2	11,8	7,9
D7	9,83	71	56	62	63	0,4	0,3	0,3	0,3	1,5	0,9	1,2	1,2
C4 (como butanal)	10,47	130	152	158	147	0,7	0,8	0,9	0,8	2,7	2,5	3,0	2,7
Butanona	11,18	201	264	224	230	1,1	1,5	1,2	1,3	4,1	4,4	4,2	4,2
Benzaldeído	12,91	84			84	0,4			0,4	1,7	0,0	0,0	0,6
2-Hexenal	17,65	124	109	115	116	0,7	0,6	0,6	0,6	2,5	1,8	2,2	2,2
Hexanal	18,53	720	699	296	572	3,8	3,9	1,6	3,1	14,8	11,7	5,5	10,7
D9	20,19	188	203	118	170	1,0	1,1	0,6	0,9	3,9	3,4	2,2	3,2
D10	21,14	326	390	310	342	1,7	2,1	2,1	2,0	6,7	6,5	5,8	6,3
2-Etil hexanal	21,94	112	133	134	126	0,6	0,7	0,7	0,7	2,3	2,2	2,5	2,3
Octanal	22,28	63			63	0,3			0,3	1,3	0,0	0,0	0,4
Soma		4878	5990	5337						100,0	100,0	100,0	

^(*) Os valores de %HT da 2,4-DNPH estão divididos por cinco, para facilitar a visualização gráfica.

APÊNDICE C - Resultados de tempos de retenção e percentagens de alturas de pico (%HT) para os compostos carbonílicos determinados nas amostras pessoais C1, C2 e C3, coletadas na CARV B, em 09/10/2003 - Método "0".

Substância	Tr (média) (min)	C1		C2		C3	
		C1A (%HT)	C1B (%HT)	C2A (%HT)	C2B (%HT)	C3A (%HT)	C3B (%HT)
2,4-DNPH	3,60	3,6	25,5	1,6	44,2	0,3	12,7
D2	3,72					2,2	
D3	4,31	4,5	1,4	5,2		6,4	1,4
Formaldeído	4,71	32,6	5,5	26,7	3,3	36,8	6,0
D4	5,32					2,9	
Acetaldeído	5,74	21,7	19,8	17,1	22,6	7,8	43,7
Acroleína	6,88	5,0		6,7		8,2	1,3
Propanona+propanal	7,56	5,8	9,2	4,6	9,4	2,3	10,7
D5	9,15					1,4	0,4
D6	9,36	1,8		0,9		NI	
C4 (como butanal)	10,21	2,0		1,2		NI	1,5
Butanona	10,74	1,5	1,0	4,0	1,7	4,4	0,9
Benzaldeído	12,66			0,4		0,6	
Ciclohexanona	15,59			0,7	1,7	0,3	1,6
2-Hexenal	18,31	1,5		3,2		3,9	
Hexanal	18,44						
D9	20,07			1,2		1,0	
D10	21,09			7,0	0,8	4,5	3,5
2-Etil hexanal	21,92			2,2		1,1	0,8
Octanal	22,63					0,2	

- C Branco = Cartucho branco

APÊNDICE D - Resultados de percentagens de *Breakthrough* (%Bt) para os compostos carbonílicos determinados nas amostras estacionárias C1, C2 e C3, coletadas na CARV B, em 09/10/2003 - Método “0”.

Substância	C1			C2			C3		
	C1A Altura	C1B Altura	%Bt	C2A Altura	C2B Altura	%Bt	C3A Altura	C3B Altura	%Bt
D2							165		0
D3	245	55	22	373		0	487	98	20
Formaldeído	1736	225	13	1974	84	4,2	2679	301	11
D4							217		0
Acetaldeído	1228	860	70	1392	1228	88	592	2982	504
Acroleína	284		0	476		0	619	88	14
Propanona+propanal	368	402	109	468	544	116	177	730	412
D5							104	30	29
D6	94		0	67		0	NI ^a		0
C4 (como butanal)	112		0	177		0	NI	104	ND ^b
Butanona	84	27	32	338	100	30	332	67	20
Benzaldeído				38		0	49		0
Ciclohexanona				73	97	133	24	104	433
2-Hexenal	86		0	246		0	298		0
D9				85		0,0	73		0
D10				501	44	8,8	343	240	70
2-Etil hexanal				179		0	85	56	66
Octanal							15		0

^aNI = não integrado;

^bND = não determinado.

APÊNDICE E - Parâmetros de coleta, massas determinadas e excesso de 2,4-DNPH por cartucho e concentrações dos compostos carbonílicos no ar, médias ponderadas nos tempos, para as amostras coletadas na CARV B, em 09/10/2003^(a).

CC	C1 Vazão = 52,7 mL min ⁻¹ Tempo de coleta = 147 min Volume de ar = 7,62 x 10 ⁻³ m ³				C2 Vazão = 80,1 mL min ⁻¹ Tempo de coleta = 147 min Volume de ar = 11,57 x 10 ⁻³ m ³				C3 Vazão = 98,6 mL min ⁻¹ Tempo de coleta = 147 min Volume de ar = 14,25 x 10 ⁻³ m ³			
	C1A (ng)	C1B (ng)	ng total	µg m ⁻³	C2A (ng)	C2B (ng)	ng total	µg m ⁻³	C3A (ng)	C3B (ng)	ng total	µg m ⁻³
Formaldeído	1080,35	140,0	1220,4	160,2	1228,5	52,0	1280,4	110,6	1667,2	187,3	2005,9	140,8
Acetaldeído	1071,35	757,1	1228,4	240,1	1211,5	1071,4	2282,8	197,2	527,8	2568,6	3096,4	>217
Acroleína	178,85	(b)	178,9	23,5	415,2		415,2	35,9	456,2		456,2	32,0
Propanona+propanal	263,3	288,2	551,5	>72	335,2	388,6	1229,4	>106	127,8	520,9	1190,0	>84
C4 (como butanal)	83,2		83,2	10,9	149,6		149,6	12,9	43,0	74,4	117,5	>8
Butanona	152,5	93,8	246,3	32,3	711,4	188,5	900,3	77,8	698,2	115,1	870,1	61,1
Benzaldeído					106,7		106,7	9,2	138,0		138,0	9,7
Ciclohexanona					214,2	280,8	495,0	>42	78,1	300,3	378,4	>26
2-Hexenal	150		150,0	19,7	393,1		393,1	34,0	472,3		472,3	33,2
2-Etil hexanal					254,4		254,4	22,0	119,8		119,8	13,9
Excesso de 2,4-DNPH (%HT) ^(c)	3,6	25,5			1,6	44,2			0,3	12,7		

^(a) Volumes de ar corrigidos para a condição normal de 25 °C e 760 mmHg.

^(b) Os espaços em branco significam que o pico do CC não foi detectado na amostra.

^(c) %HT = percentagem de altura de pico no cromatograma.

APÊNDICE F1 - Relação das fases móveis testadas para a separação dos pares acroleína/furfural e propanona/propanal.

Nº	FASE A	FASE B	Referência
1	CH ₃ CN/H ₂ O - 60/40%	CH ₃ CN 100%	Adaptado de GARCIA-ALONSO e PÉREZ-PASTOR, 1998; WINBERRY, Jr <i>et al</i> , 1999
2	CH ₃ CN/H ₂ O - 70/30%	CH ₃ CN 100%	
3	CH ₃ CN/H ₂ O - 75/25%	CH ₃ OH 100%	
4	CH ₃ CN/H ₂ O - 80/20%	CH ₃ CN 100%	Adaptado de GROSJEAN <i>et al</i> , 1996
5	CH ₃ CN/THF/H ₂ O - 75/5/20%	CH ₃ CN 100%	
6	CH ₃ CN/THF/H ₂ O - 54/10/36%	CH ₃ CN 100%	Adaptado de GROSJEAN <i>et al</i> , 1996
7	CH ₃ CN/THF/H ₂ O - 30/10/60%	CH ₃ CN/H ₂ O 60/40%	WATERS CO., 2003-2004
8	CH ₃ CN/H ₂ O - 75/25%	CH ₃ OH/ CH ₃ CN/H ₂ O - 74,5/0,5/25%	
9	CH ₃ CN/H ₂ O - 75/25%	CH ₃ CN/H ₂ O - 60/40%	

APÊNDICE F2 - Programações de gradiente testadas visando à separação dos pares acroleína/furfural e propanona/propanal.

Fase		Programações de Tempo	Vazões (mL min ⁻¹)	Fase		Programações de Tempo	Vazões (mL min ⁻¹)
1	a)	0 a 10 min em 100% de A 10 a 20 min até 95% de B 20 a 26 min em 95% de B 26 a 32 min até 100% de A	1,0	3	d)	0 a 6 min em 100% de A 6 a 21 min até 95% de B 21 a 26 min em 95% de B 26 a 29 min até 100% de A	0,8
	b)	0 a 0,5 min em 100% de A 0,5 a 20 min até 90% de B 20 a 32 min em 90% de B	1,0				
2	a)	0 a 0,5 min em 100% de A 0,5 a 20 min até 90% de B 20 a 32 min em 90% de B	1,0	4	a)	0 a 0,5 min em 100% de A 0,5 a 20 min até 90% de B 20 a 32 min em 90% de B	0,8 e 1,0
	b)	0 a 2 min em 100% de A 2 a 20 min até 90% de B 20 a 32 min em 90% de B	0,8 e 1,0				
	c)	0 a 3 min em 100% de A 3 a 25 min até 90% de B 25 a 32 min em 90% de B	0,8	5		0 a 3 min em 100% de A 3 a 25 min até 90% de B 25 a 32 min em 90% de B	1,0
3	a)	0 a 0,5 min em 100% de A 0,5 a 20 min até 90% de B 20 a 32 min em 90% de B	1,0	6	a)	0 a 0,5 min em 100% de A 0,5 a 20 min até 90% de B 20 a 32 min em 90% de B	0,8 e 1,0
	b)	0 a 3 min em 100% de A 3 a 25 min até 90% de B 25 a 32 min em 90% de B	0,8 e 1,0	7		0 a 1 min em 100% de A 1 a 10 min até 100% de B 10 a 32 min em 100% de B	0,8 e 1,0
	c)	0 a 3 min em 100% de A 3 a 25 min até 90% de B 25 a 30 min até 100% de A	0,8 1,0 1,0	8		0 a 6 min em 100% de A 6 a 11 min até 95% de B 11 a 20 min em 95% de B 20 a 25 min até 100% de A	1,0
				9		0 a 4 min em 100% de A 4 a 12 min até 90% de B 12 a 22 min em 90% de B 22 a 26 min até 100% de A 26 a 32 min em 100% de A	0,8

APÊNDICE G1 - Tempos e índices de retenção de CC em função do número de carbonos para o Método “1”.

CC	Nº de Carbonos	Tr médio (min)	log ₁₀ Tr	DP _(n-1)	TRR (médio)	DP _(n-1)	log ₁₀ TRR	n	Função homóloga
Formaldeído	1	4,09	0,61	0,09	1,00	0,00	0,00	36	aldeídos saturados
Acetaldeído	2	4,75	0,68	0,12	1,16	0,01	0,06	36	aldeídos saturados
Propanal	3	5,89	0,77	0,20	1,44	0,02	0,16	34	aldeídos saturados
Butanal	4	7,39	0,87	0,30	1,81	0,04	0,26	36	aldeídos saturados
Hexanal	6	12,31	1,09	0,41	3,01	0,04	0,48	36	aldeídos saturados
Octanal	8	15,74	1,20	0,20	3,85	0,04	0,59	36	aldeídos saturados
Acroleína	3	5,46	0,74	0,17	1,34	0,02	0,13	34	aldeídos insaturados
2-Pentenal	5	8,74	0,94	0,40	2,14	0,06	0,33	36	aldeídos insaturados
2-Hexenal	6	11,46	1,06	0,50	2,80	0,07	0,45	36	aldeídos insaturados
Acetona	3	5,70	0,76	0,17	1,40	0,01	0,15	34	cetonas saturadas
Butanona	4	7,39	0,87	0,30	1,81	0,04	0,26	36	cetonas saturadas
Isobutanal	4	7,39	0,87	0,30	1,81	0,04	0,26	36	aldeídos ramificados
2-Etil hexanal	8	15,09	1,18	0,22	3,69	0,03	0,57	36	aldeídos ramificados
Ciclopentanona	5	7,83	0,89	0,31	1,91	0,04	0,28	26	cetonas cíclicas
Ciclohexanona	6	9,73	0,99	0,44	2,38	0,06	0,38	36	cetonas cíclicas
Benzaldeído	7	7,97	0,90	0,41	1,95	0,06	0,29	25	aldeído aromático
Furfural	5	5,20	0,72	0,17	1,27	0,02	0,10	34	aldeído cíclico

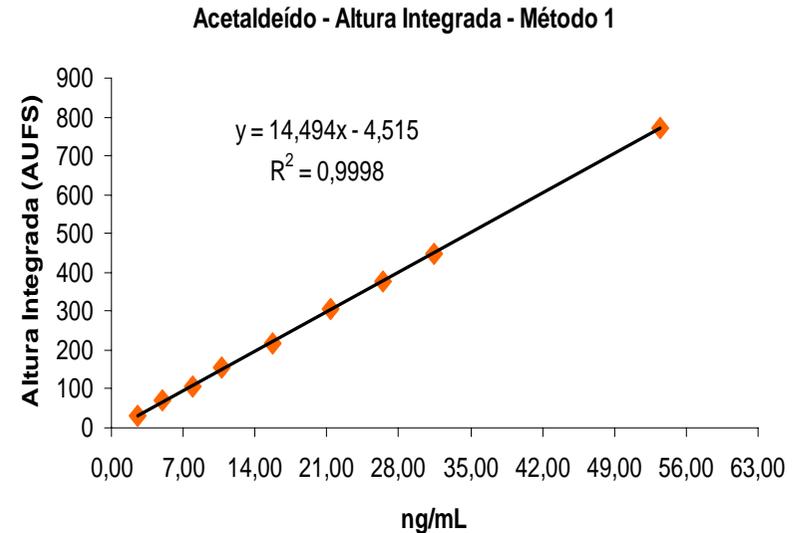
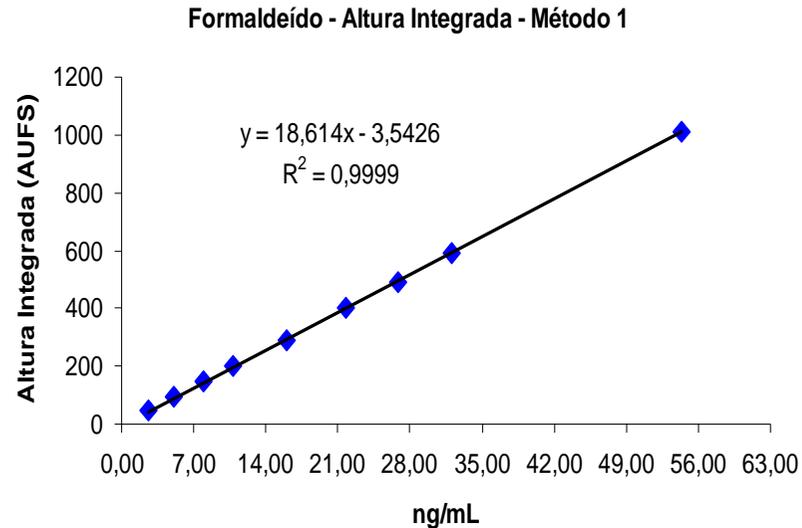
APÊNDICE G2 - Tempos e índices de retenção de CC em função do número de carbonos para o Método “2”.

CC	Nº de Carbonos	Tr médio (min)	log ₁₀ Tr	DP _(n-1)	TRR (médio)	DP _(n-1)	log ₁₀ TRR	n	Função homóloga
Formaldeído	1	6,06	0,78	0,10	1,00	0,00	0,00	46	aldeídos saturados
Acetaldeído	2	7,82	0,89	0,14	1,30	0,02	0,11	46	aldeídos saturados
Propanal	3	10,78	1,03	0,22	1,78	0,04	0,25	42	aldeídos saturados
Butanal	4	14,68	1,17	0,30	2,43	0,05	0,39	46	aldeídos saturados
Hexanal	6	22,85	1,36	0,14	3,77	0,04	0,58	45	aldeídos saturados
Octanal	8	25,59	1,41	0,12	4,22	0,05	0,63	46	aldeídos saturados
Acroleína	3	9,87	0,99	0,19	1,64	0,03	0,21	46	aldeídos insaturados
2-Pentalal	5	19,79	1,30	0,26	3,27	0,02	0,51	43	aldeídos insaturados
2-Hexenal	6	22,59	1,35	0,16	3,72	0,04	0,57	45	aldeídos insaturados
Acetona	3	11,27	1,05	0,22	1,87	0,04	0,27	42	cetonas saturadas
Butanona	4	16,79	1,23	0,36	2,78	0,06	0,44	45	cetonas saturadas
Isobutanal	4	14,68	1,17	0,30	2,43	0,05	0,39	46	aldeídos ramificados
2-Etil hexanal	8	24,89	1,40	0,10	4,10	0,05	0,61	46	aldeídos ramificados
Ciclopentanona	5	18,52	1,27	0,33	3,05	0,02	0,48	45	cetonas cíclicas
Ciclohexanona	6	21,41	1,33	0,19	3,53	0,03	0,55	45	cetonas cíclicas
Benzaldeído	7	19,37	1,29	0,30	3,20	0,02	0,51	43	aldeído aromático
Furfural	5	9,87	0,99	0,19	1,64	0,03	0,21	46	aldeído cíclico

APÊNDICE H1 - Concentrações das soluções padrões dos CC (P1 a P11), em ng mL⁻¹, utilizadas na determinação dos LD e LQ dos Métodos “1” e “2”.

CC	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
Formaldeído	2,56	5,12	8,00	10,88	16,01	21,77	26,89	32,01	38,41	41,61	54,42
Acetaldeído	2,52	5,03	7,86	10,69	15,72	21,38	26,41	31,44	37,73	40,87	53,45
Acetona	2,50	4,99	7,80	10,61	15,61	21,22	26,22	31,21	37,45	40,57	53,06
Acroleína	2,47	4,94	7,42	9,89	14,83	19,78	24,72	29,66	35,02	41,20	49,44
Propanal	2,11	4,21	6,58	8,95	13,17	17,90	22,12	26,33	31,60	34,23	44,76
Furfural	2,92	4,38	7,30	10,22	14,60	20,44	24,82	29,20	36,50	40,15	51,10
Isobutanal	2,38	4,76	7,43	10,11	14,87	20,22	24,97	29,73	35,68	38,65	50,54
Butanal	2,47	4,94	7,72	10,50	15,44	21,00	25,94	30,88	37,06	40,14	52,50
Butanona	2,56	5,12	8,01	10,89	16,01	21,77	26,90	32,02	38,42	41,63	54,43
Ciclopentanona	2,34	4,69	7,32	9,96	14,65	19,92	24,60	29,29	35,15	38,08	49,79
Benzaldeído	2,37	4,75	7,42	10,08	14,83	20,17	24,91	29,66	35,59	38,56	50,42
2-Pentenal	2,14	4,28	6,69	9,09	13,37	18,18	22,46	26,74	32,09	34,76	45,46
Ciclohexanona	2,60	5,19	8,11	11,03	16,23	22,07	27,26	32,45	38,94	42,19	55,17
2-Hexenal	2,37	4,74	7,41	10,07	14,82	20,15	24,89	29,63	35,56	38,52	50,37
Hexanal	2,52	5,03	7,86	10,69	15,73	21,39	26,42	31,45	37,74	40,89	53,47
2-Etil hexanal	2,53	5,06	7,90	10,74	15,80	21,49	26,54	31,60	37,92	41,08	53,72
Octanal	2,26	4,52	7,07	9,62	14,14	19,23	23,76	28,28	33,94	36,76	48,08

APÊNDICE H2 - Curvas de calibração e análises de regressão para os cálculos de LD e LQ para o Método “1”.



RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9999
R-Quadrado	0,9998
R-quadrado ajustado	0,8748
Erro padrão	3,9120
Observações	9

LQ real = 28,0ng mL⁻¹

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹)= **0,63**

LQ (ng mL⁻¹) = **2,10**

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9998
R-Quadrado	0,9996
R-quadrado ajustado	0,8746
Erro padrão	4,3673
Observações	9

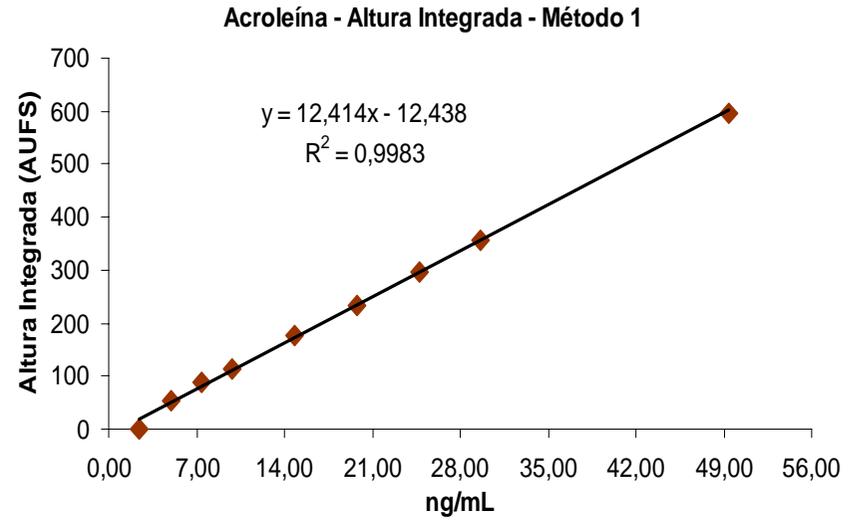
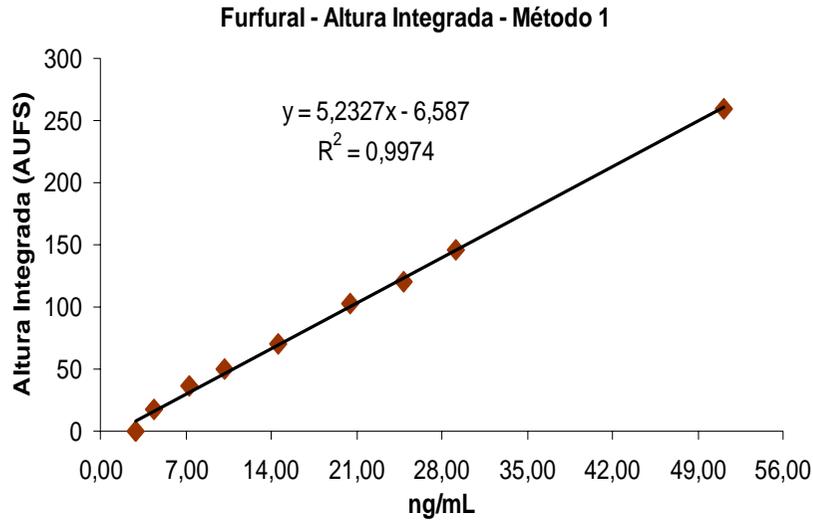
LQ real = 32,2ng mL⁻¹

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹)= **0,90**

LQ (ng mL⁻¹) = **3,01**

APÊNDICE H2 - Curvas de calibração e análises de regressão para os cálculos de LD e LQ para o Método “1” (continuação).



RESUMO DOS RESULTADOS

ALTURA INTEGRADA

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,998716
R-Quadrado	0,997434
R-quadrado ajustado	0,997067
Erro padrão	4,340283
Observações	9

LD (ng mL⁻¹) = 2,49
LQ (ng mL⁻¹) = 8,29

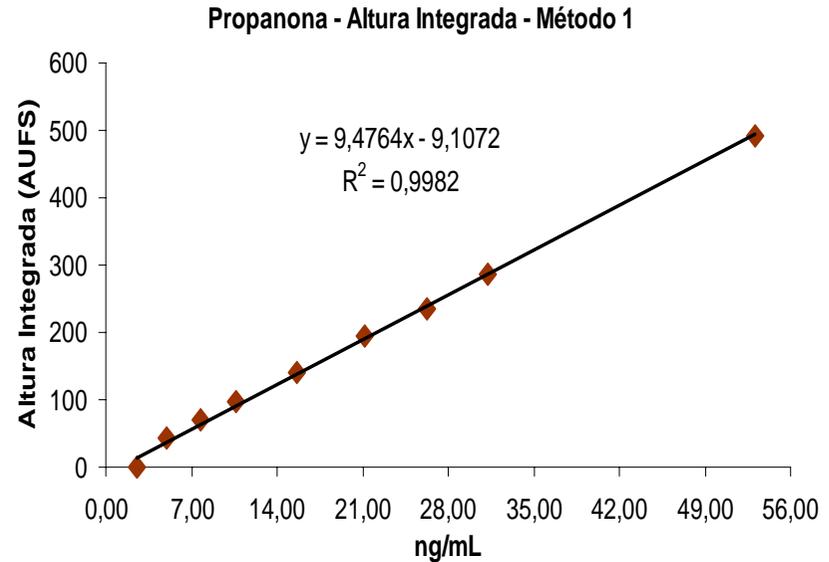
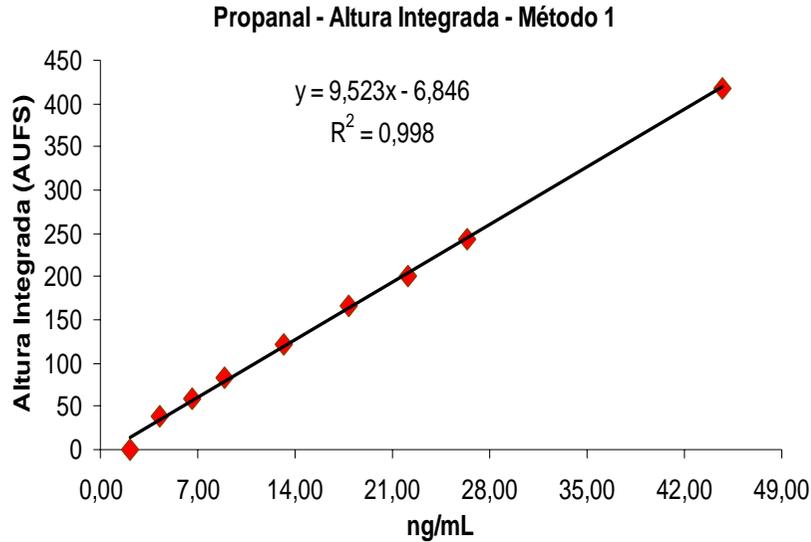
RESUMO DOS RESULTADOS

ALTURA INTEGRADA

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,999163
R-Quadrado	0,998326
R-quadrado ajustado	0,998087
Erro padrão	8,088062
Observações	9

LD (ng mL⁻¹) = 1,95
LQ (ng mL⁻¹) = 6,52

APÊNDICE H2 - Curvas de calibração e análises de regressão para os cálculos de LD e LQ para o Método “1” (continuação).



RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,999006
R-Quadrado	0,998014
R-quadrado ajustado	0,99773
Erro padrão	6,120662
Observações	9

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹)=	1,93
LQ (ng mL⁻¹) =	6,43

RESUMO DOS RESULTADOS

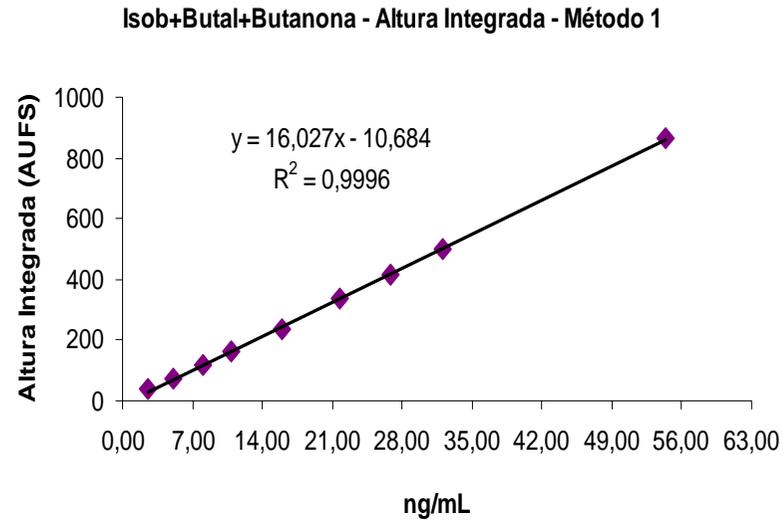
<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,999119
R-Quadrado	0,998239
R-quadrado ajustado	0,997987
Erro padrão	6,796748
Observações	9

LQ real = 37,5ng mL⁻¹

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL)=	2,15
LQ (ng mL⁻¹) =	7,17

APÊNDICE H2 - Curvas de calibração e análises de regressão para os cálculos de LD e LQ para o Método “1” (continuação).

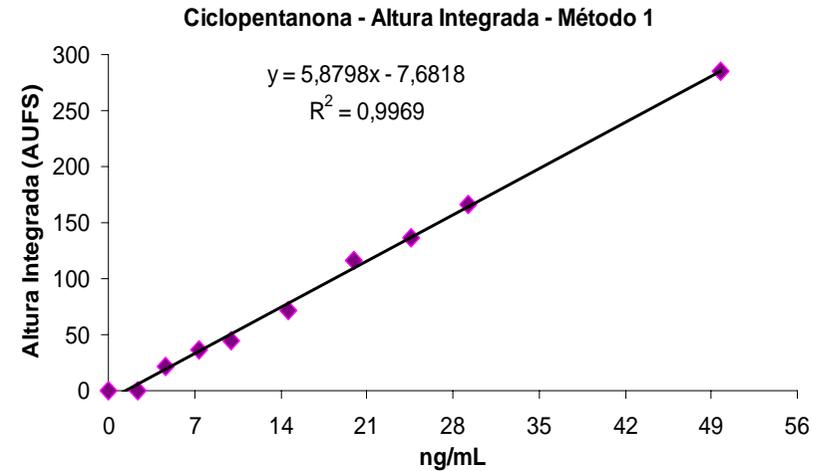


RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,999797
R-Quadrado	0,999594
R-quadrado ajustado	0,999536
Erro padrão	5,658153
Observações	9

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹)=	1,06
LQ (ng mL⁻¹) =	3,53



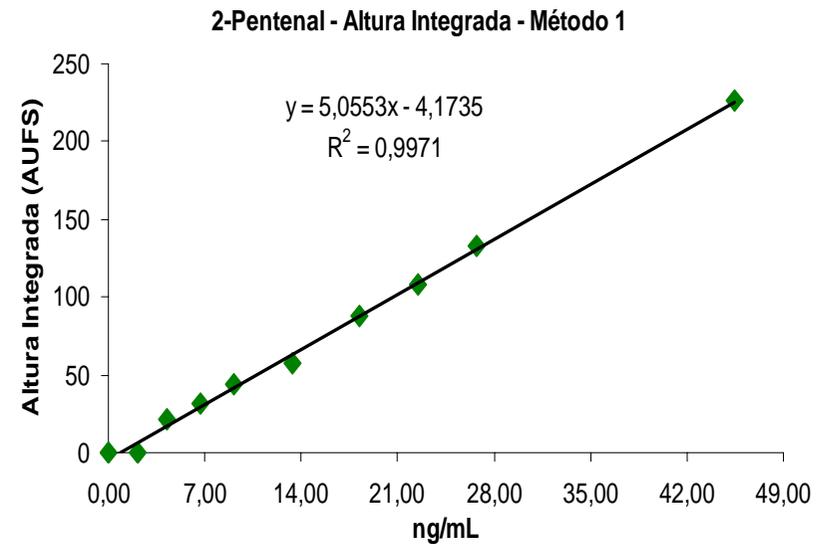
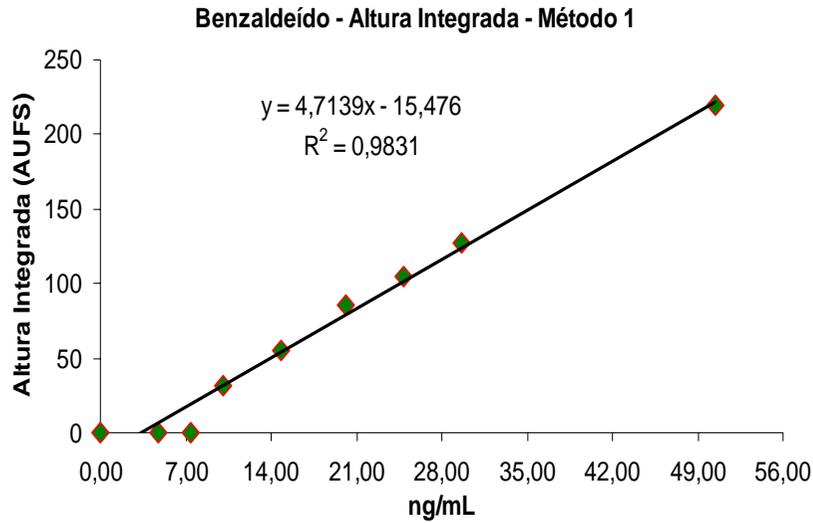
RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,998445
R-Quadrado	0,996892
R-quadrado ajustado	0,996503
Erro padrão	5,308685
Observações	10

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹)=	2,71
LQ (ng mL⁻¹)=	9,03

APÊNDICE H2 - Curvas de calibração e análises de regressão para os cálculos de LD e LQ para o Método “1” (continuação).



RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9915
R-Quadrado	0,9831
R-quadrado ajustado	0,9807
Erro padrão	10,2475
Observações	9

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹)= 6,52
LQ (ng mL⁻¹) = 21,74

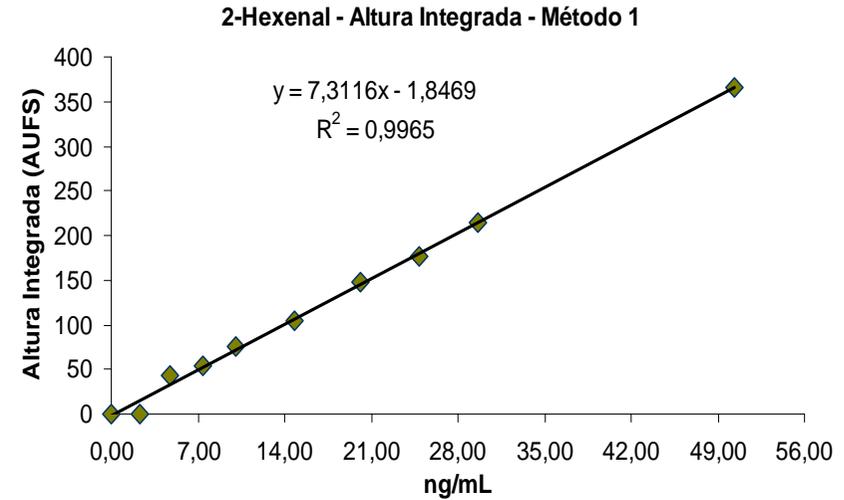
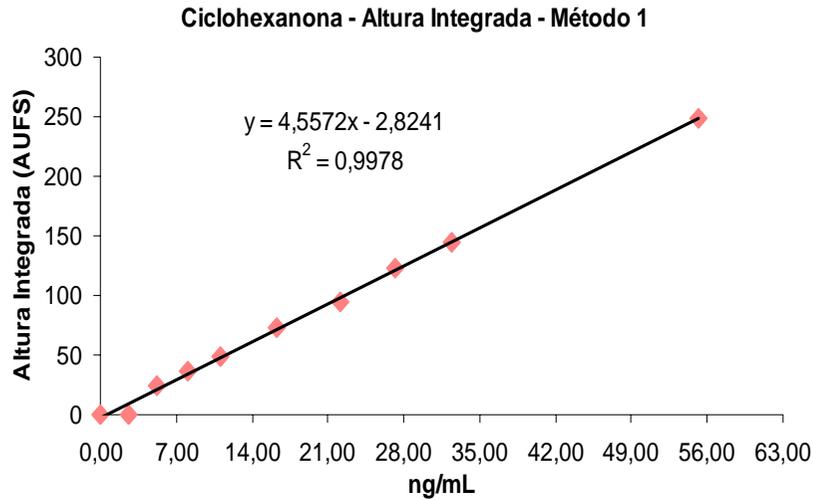
RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,998558
R-Quadrado	0,997117
R-quadrado ajustado	0,996757
Erro padrão	4,012316
Observações	10

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹)= 2,38
LQ (ng mL⁻¹) = 7,94

APÊNDICE H2 - Curvas de calibração e análises de regressão para os cálculos de LD e LQ para o Método “1” (continuação)



RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9989
R-Quadrado	0,9978
R-quadrado ajustado	0,9975
Erro padrão	3,8334
Observações	10

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹)=	2,52
LQ (ng mL⁻¹) =	8,41

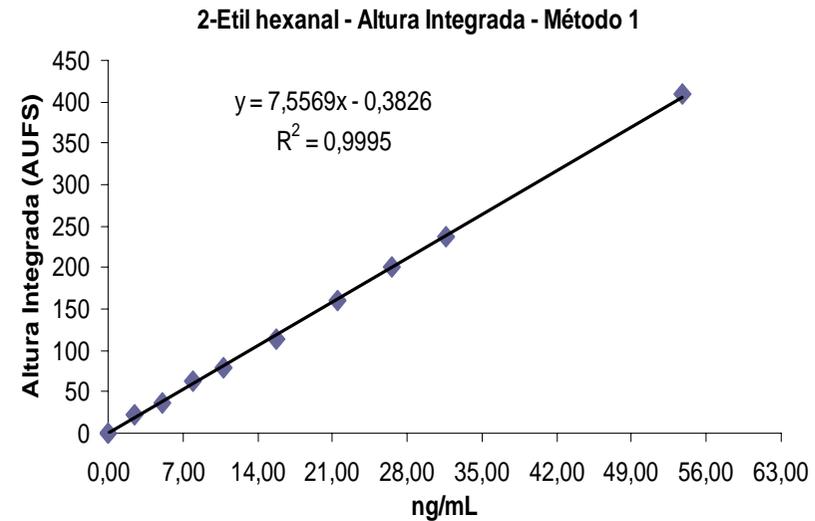
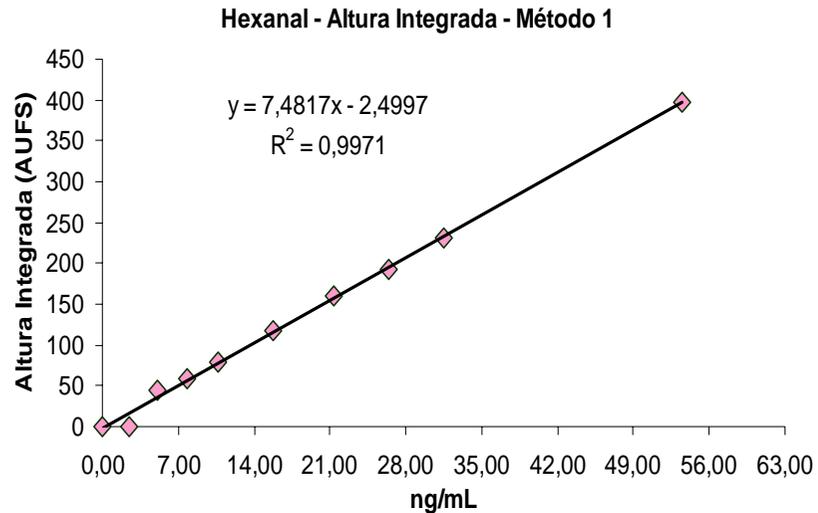
RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,998248
R-Quadrado	0,9965
R-quadrado ajustado	0,996063
Erro padrão	7,085195
Observações	10

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹)=	2,89
LQ (ng mL⁻¹) =	9,63

APÊNDICE H2 - Curvas de calibração e análises de regressão para os cálculos de LD e LQ para o Método “1” (continuação)



RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,998536
R-Quadrado	0,997074
R-quadrado ajustado	0,996708
Erro padrão	7,034675
Observações	10

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹) = 2,82

LQ (ng mL⁻¹) = 9,40

RESUMO DOS RESULTADOS

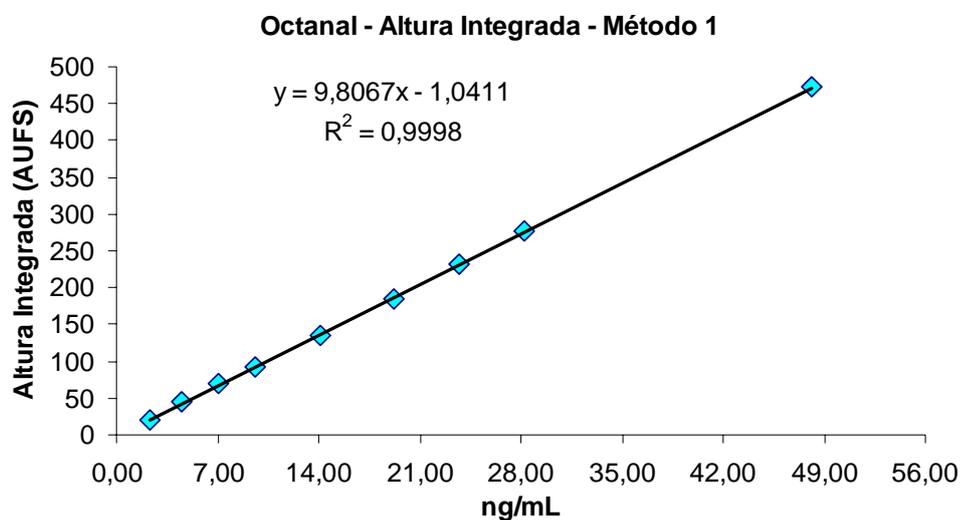
<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,999731
R-Quadrado	0,999461
R-quadrado ajustado	0,999394
Erro padrão	3,061043
Observações	10

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹) = 1,22

LQ (ng mL⁻¹) = 4,05

APÊNDICE H2 - Curvas de calibração e análises de regressão para os cálculos de LD e LQ para o Método “1” (continuação).



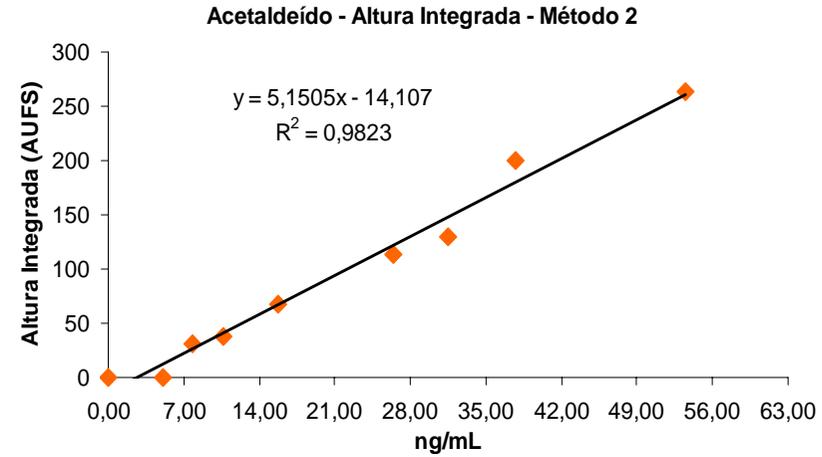
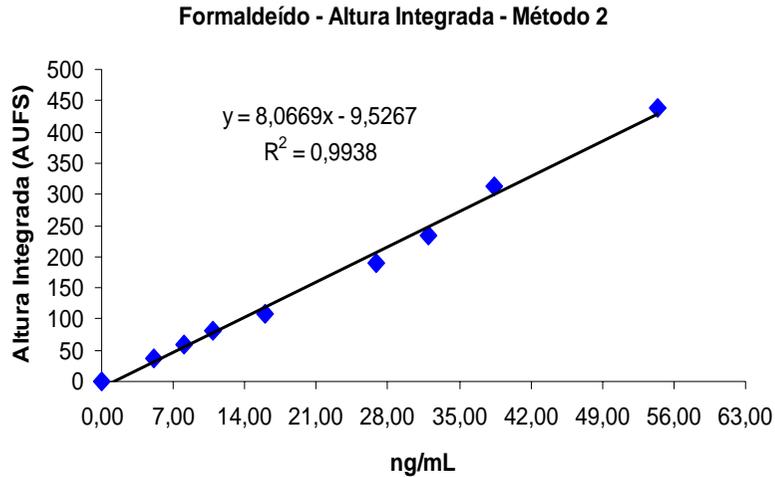
RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,999917
R-Quadrado	0,999834
R-quadrado ajustado	0,99981
Erro padrão	1,954766
Observações	9

ALTURA INTEGRADA (calculados)

LD (ng mL⁻¹)=	0,60
LQ (ng mL⁻¹) =	1,99

APÊNDICE H3 - Curvas de calibração e análises de regressão para os cálculos de LD e LQ para o Método “2” (continuação).



RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,996911
R-Quadrado	0,993832
R-quadrado ajustado	0,992951
Erro padrão	12,1632
Observações	9

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹)= 4,52
LQ (ng mL⁻¹) = 15,08

LQ real = 28,0 ng mL⁻¹

RESUMO DOS RESULTADOS

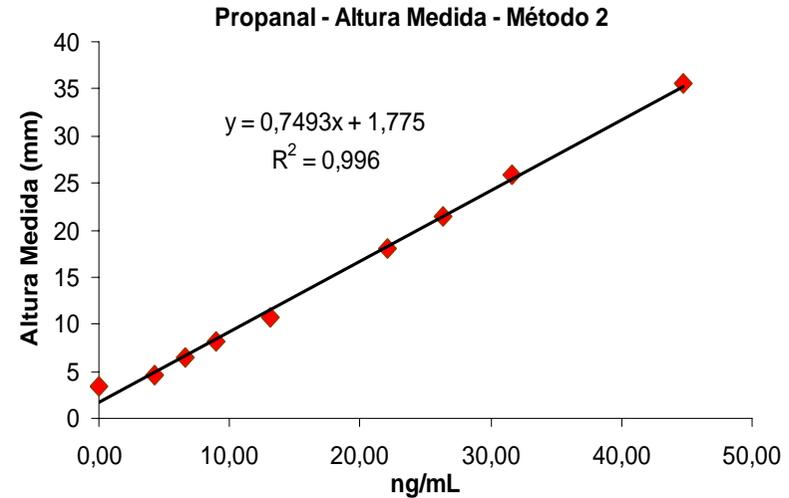
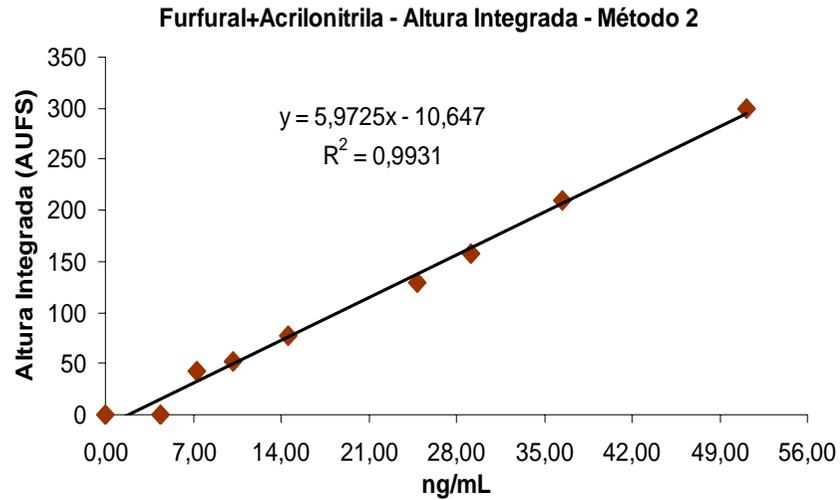
<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,991093
R-Quadrado	0,982266
R-quadrado ajustado	0,979733
Erro padrão	13,0097
Observações	9

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹)= 7,58
LQ (ng mL⁻¹) = 25,26

LQ real = 32,2 ng mL⁻¹

APÊNDICE H3 - Curvas de calibração e análises de regressão para os cálculos de LD e LQ para o Método “2” (continuação)..



RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,996529
R-Quadrado	0,993069
R-quadrado ajustado	0,992079
Erro padrão	8,99901
Observações	9

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹)= 1,52
LQ (ng mL⁻¹) = 15,07

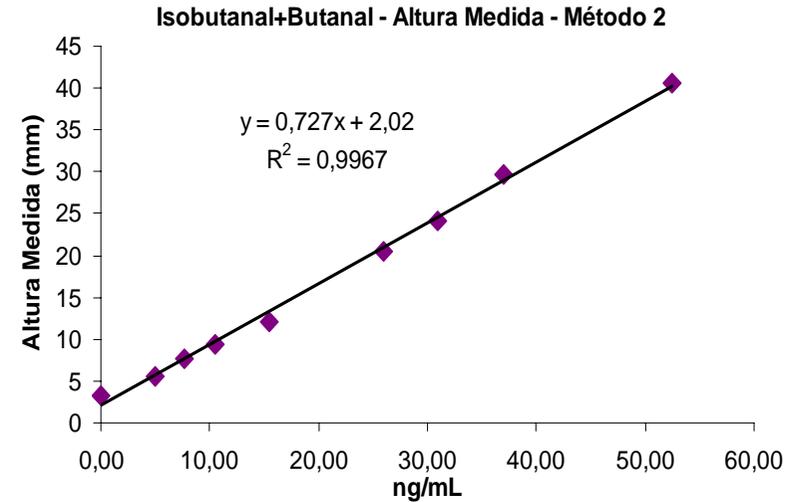
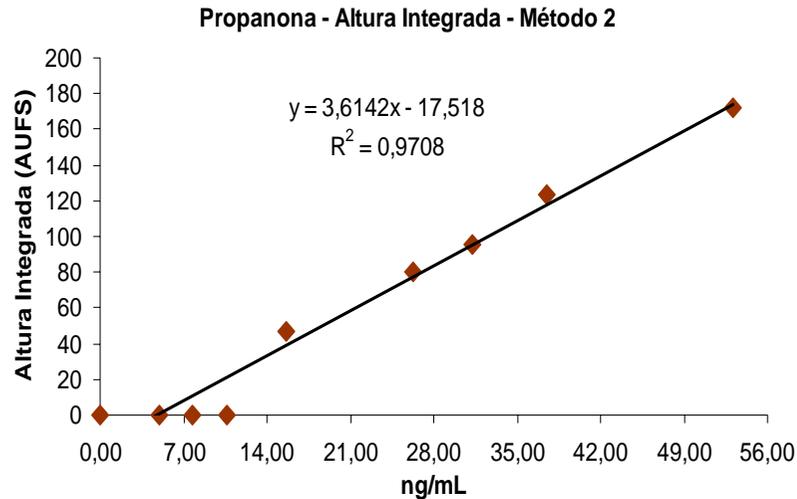
RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9980
R-Quadrado	0,9960
R-quadrado ajustado	0,9954
Erro padrão	0,7518
Observações	9

ALTURA MEDIDA

LD (ng mL⁻¹)= 3,01
LQ (ng mL⁻¹) = 10,03

APÊNDICE H3 - Curvas de calibração e análises de regressão para os cálculos de LD e LQ para o Método “2” (continuação).



RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,98528
R-Quadrado	0,970776
R-quadrado ajustado	0,966601
Erro padrão	11,70202
Observações	9

ALTURA
INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹) = 9,71
LQ (ng mL⁻¹) = 32,38

RESUMO DOS RESULTADOS

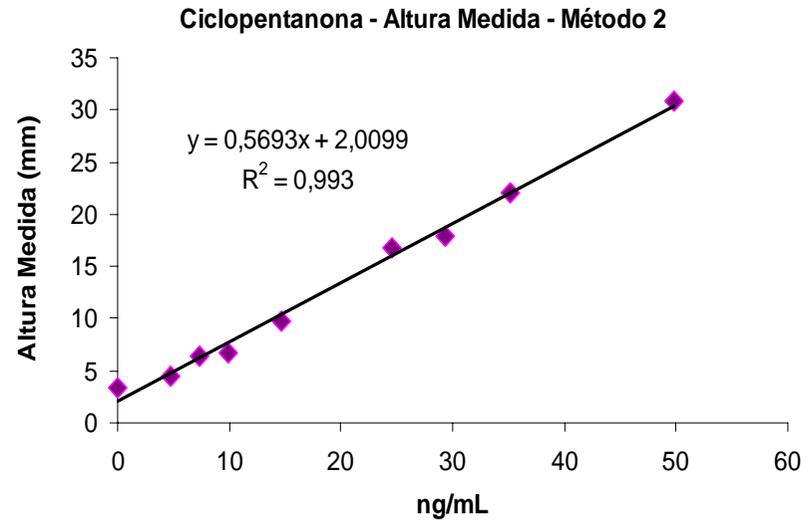
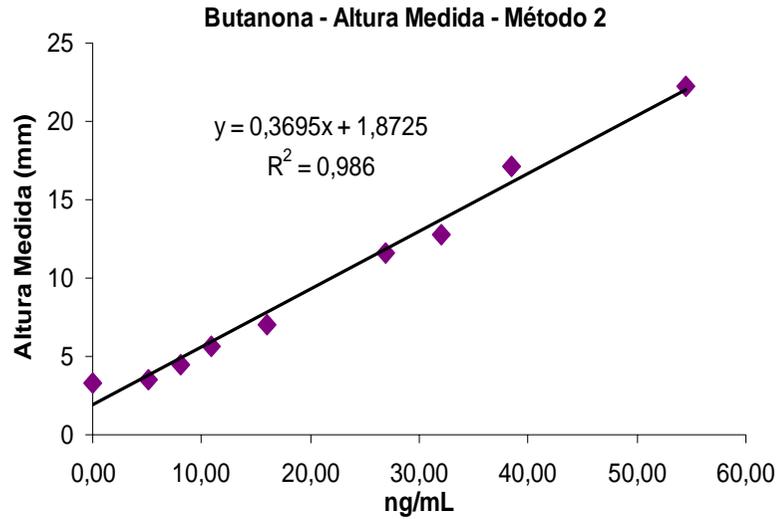
<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9983
R-Quadrado	0,9967
R-quadrado ajustado	0,9962
Erro padrão	0,7756
Observações	9

ALTURA MEDIDA

LD (ng mL⁻¹) = 3,20
LQ (ng mL⁻¹) = 10,67

LQ real = 37,5 ng mL⁻¹

APÊNDICE H3 - Curvas de calibração e análises de regressão para os cálculos de LD e LQ para o Método “2” (continuação)..



RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9930
R-Quadrado	0,9860
R-quadrado ajustado	0,9839
Erro padrão	0,8446
Observações	9

ALTURA MEDIDA

LD (ng mL⁻¹)= 6,86
LQ (ng mL⁻¹) = 22,86

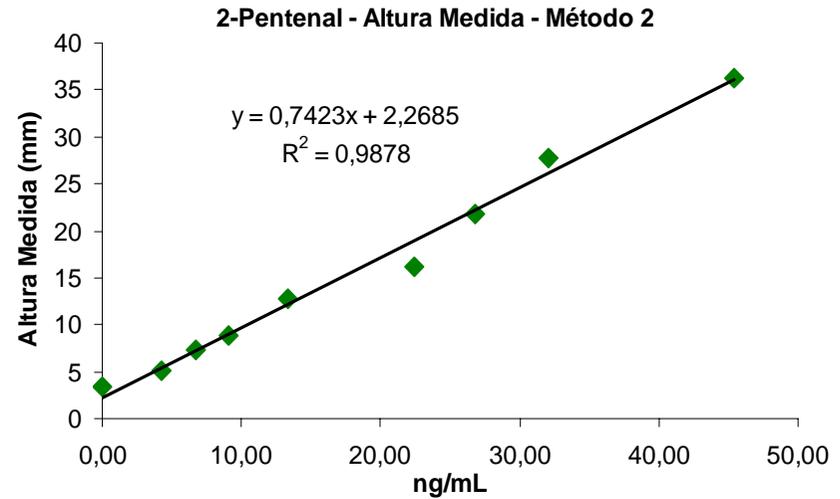
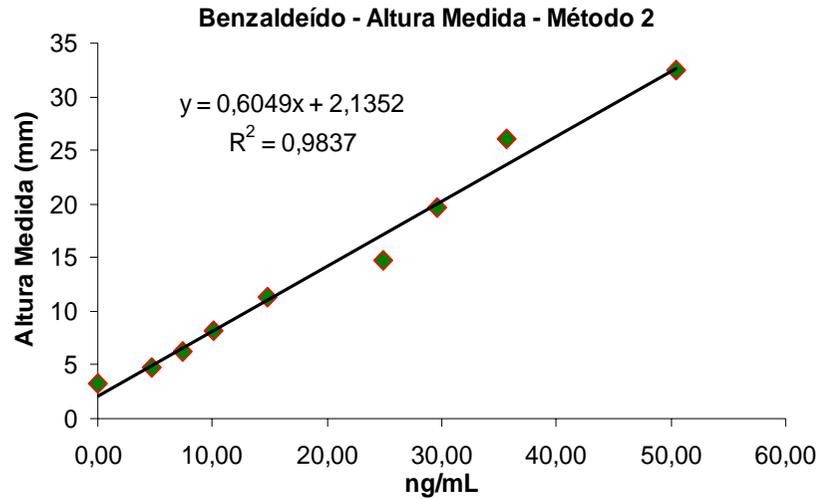
RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9965
R-Quadrado	0,9930
R-quadrado ajustado	0,9920
Erro padrão	0,8374
Observações	9

ALTURA MEDIDA

LD (ng mL⁻¹)= 4,41
LQ (ng mL⁻¹) = 14,71

APÊNDICE H3 - Curvas de calibração e análises de regressão para os cálculos de LD e LQ para o Método “2” (continuação).



RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9918
R-Quadrado	0,9837
R-quadrado ajustado	0,9814
Erro padrão	1,3813
Observações	9

ALTURA MEDIDA

LD (ng mL⁻¹)= 6,85
LQ (ng mL⁻¹) = 22,83

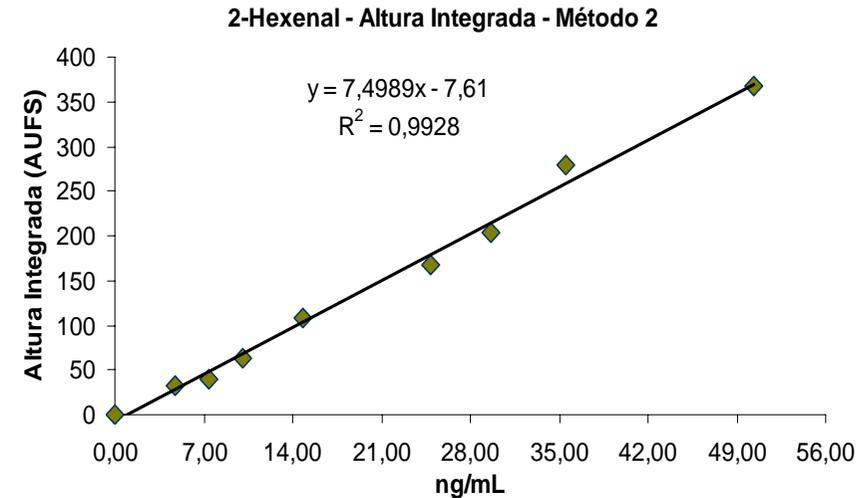
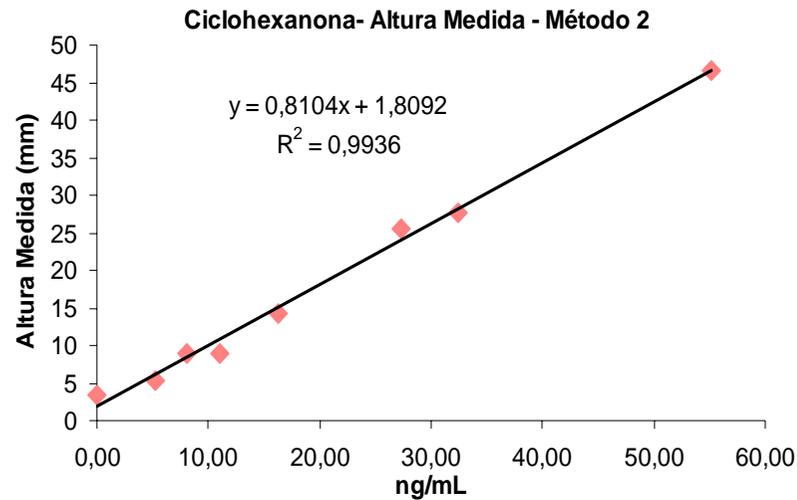
RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9939
R-Quadrado	0,9878
R-quadrado ajustado	0,9861
Erro padrão	1,3183
Observações	9

ALTURA MEDIDA

LD (ng mL⁻¹)= 5,33
LQ (ng mL⁻¹) = 17,76

APÊNDICE H3 - Curvas de calibração e análises de regressão para os cálculos de LD e LQ para o Método “2” (continuação).



RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9968
R-Quadrado	0,9936
R-quadrado ajustado	0,9925
Erro padrão	1,2717
Observações	8

ALTURA MEDIDA

LD (ng mL⁻¹)= 4,71
LQ (ng mL⁻¹)= 15,69

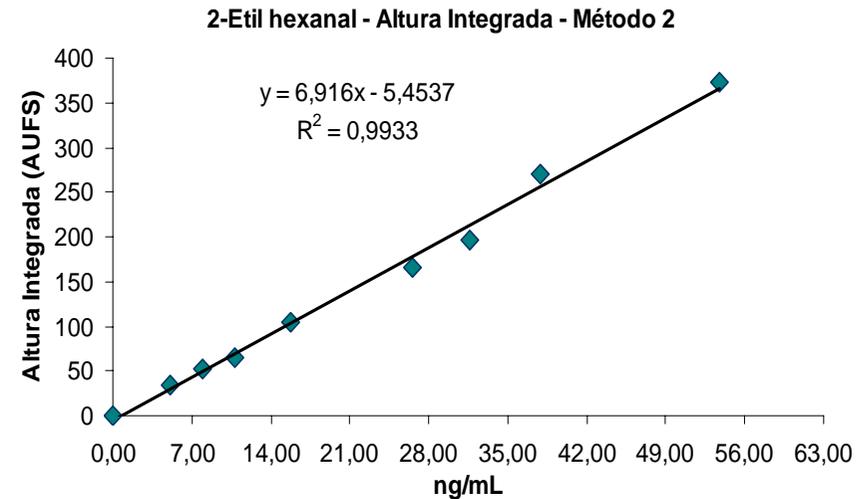
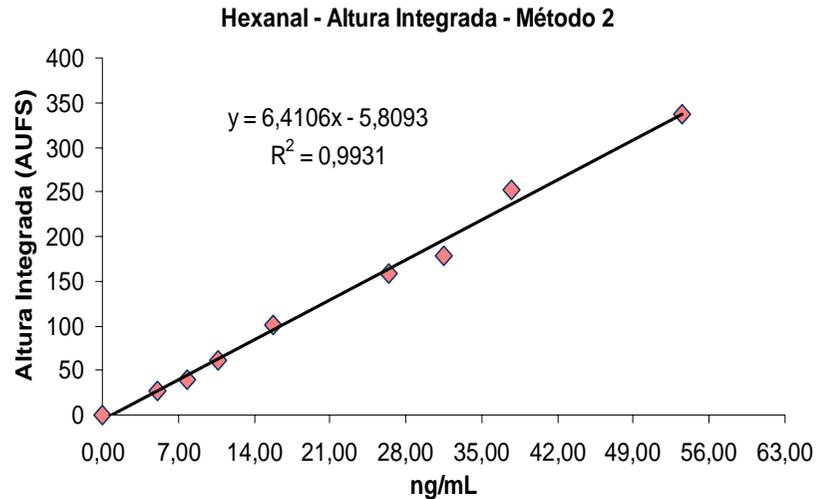
RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9964
R-Quadrado	0,9928
R-quadrado ajustado	0,9918
Erro padrão	11,2918
Observações	9

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹)= 4,52
LQ (ng mL⁻¹)= 15,06

APÊNDICE H3 - Curvas de calibração e análises de regressão para os cálculos de LD e LQ para o Método “2” (continuação).



RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9966
R-Quadrado	0,9931
R-quadrado ajustado	0,9922
Erro padrão	10,0110
Observações	9

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹) = 4,68
LQ (ng mL⁻¹) = 15,62

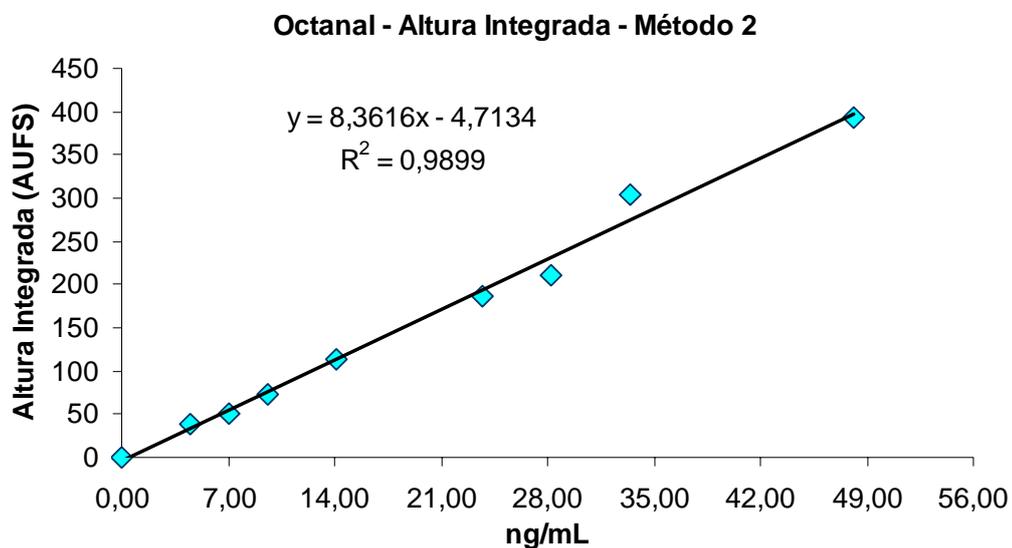
RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9967
R-Quadrado	0,9933
R-quadrado ajustado	0,9924
Erro padrão	10,7019
Observações	9

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹) = 4,64
LQ (ng mL⁻¹) = 15,47

APÊNDICE H3 - Curvas de calibração e análises de regressão para os cálculos de LD e LQ para o Método “2” (continuação).



RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9949
R-Quadrado	0,9899
R-quadrado ajustado	0,9884
Erro padrão	14,2409
Observações	9

ALTURA INTEGRADA

LD (ng mL⁻¹)=	5,11
LQ (ng mL⁻¹) =	17,03

APÊNDICE II- Parâmetros dos Tr e dos TRR utilizados na confirmação dos CC determinados pelo Método “1”, para $17 \leq n \leq 36$ injeções.

CC	Tr (min)	Faixa (min)	DP ^(d) (min)	IC (95%) ^(c)	TRR ^(a)	Faixa	DP	IC(95%) ^(c)
2,4 - DNPH	3,17	3,11 - 3,22	0,04	3,15 - 3,19	-	-	-	-
Formaldeído	4,09	3,93 - 4,21	0,09	4,06 - 4,12	1,29 ^(b)	1,22 - 1,33	0,04	1,26 - 1,31
Acetaldeído	4,75	4,54 - 4,93	0,12	4,71 - 4,80	1,16	1,15 - 1,17	0,01	1,16 - 1,16
Furfural	5,20	4,92 - 5,45	0,17	5,14 - 5,26	1,27	1,25 - 1,30	0,02	1,27 - 1,28
Acroleína	5,46	5,17 - 5,72	0,17	5,39 - 5,52	1,34	1,31 - 1,36	0,02	1,33 - 1,34
Propanona	5,70	5,41 - 5,96	0,17	5,63 - 5,76	1,40	1,37 - 1,42	0,01	1,39 - 1,40
Propanal	5,89	5,58 - 6,20	0,20	5,82 - 5,97	1,44	1,41 - 1,47	0,02	1,44 - 1,45
Isobutanal + butanal + butanona	7,39	6,92 - 7,82	0,30	7,28 - 7,50	1,81	1,75 - 1,86	0,04	1,79 - 1,82
Ciclopentanona	7,83	7,34 - 8,22	0,31	7,69 - 7,96	1,91	1,86 - 1,96	0,04	1,90 - 1,93
Benzaldeído	7,97	7,34 - 8,46	0,41	7,79 - 8,16	1,95	1,86 - 1,96	0,06	1,92 - 1,97
2-Pentenal	8,74	8,11 - 9,30	0,40	8,59 - 8,89	2,14	2,05 - 2,21	0,06	2,12 - 2,16
Ciclohexanona	9,73	9,05 - 10,36	0,44	9,57 - 9,90	2,38	2,28 - 2,46	0,06	2,36 - 2,40
2-Hexenal	11,46	10,63 - 12,11	0,50	11,28 - 11,65	2,80	2,68 - 2,88	0,07	2,78 - 2,83
Hexanal	12,31	11,62 - 12,86	0,41	12,16 - 12,47	3,01	2,93 - 3,06	0,04	3,00 - 3,03
2-Etil hexanal	15,09	14,70 - 15,38	0,22	15,01 - 15,17	3,69	3,65 - 3,75	0,03	3,68 - 3,70
Octanal	15,74	15,37 - 15,96	0,20	15,67 - 15,81	3,85	3,79 - 3,92	0,04	3,84 - 3,86

^(a) TRR relativos ao formaldeído.

^(b) TRR relativo à 2,4-DNPH.

^(c) IC(95%) = Intervalo para 95% de confiança.

^(d) DP = Desvio padrão.

APÊNDICE I2 - TRR para os CC que eluem após a mistura C4 (soma de isobutanal+butanal+butanona) para o Método “1” ($17 \leq n \leq 36$)^(a).

CC	TRR	Faixa	DP	IC(95%)
Ciclopentanona	1,06	1,05 - 1,06	<0.01	1,06 - 1,06
Benzaldeído	1,08	1,06 - 1,08	0.01	1,07 - 1,08
2-Pentenal	1,18	1,17 - 1,19	0.01	1,18 - 1,18
Ciclohexanona	1,32	1,30 - 1,33	0,01	1,31 - 1,32
2-Hexenal	1,55	1,53 - 1,56	0,01	1,55 - 1,56
Hexanal	1,67	1,64 - 1,68	0,01	1,66 - 1,67
2-Etil hexanal	2,04	1,96 - 2,13	0,05	2,02 - 2,06
Octanal	2,13	2,04 - 2,22	0,06	2,11 - 2,16

^(a) Segue a mesma legenda da tabela do APÊNDICE G1.

APÊNDICE I3 - Parâmetros dos Tr e dos TRR utilizados na confirmação dos CC determinados pelo Método “2”, para $35 \leq n \leq 46$ dados^(a).

CC	Tr (min)	Faixa (min)	DP (min)	IC (95%)	TRR	Faixa	DP	IC(95%)
2,4 - DNPH	3,83	3,73 - 3,97	0,05	3,81 - 3,85	-	-	-	-
Formaldeído	6,06	5,68 - 6,29	0,10	6,03 - 6,10	1,58	1,49 - 1,64	0,03	1,57 - 1,59
Acetaldeído	7,82	7,33 - 8,13	0,14	7,77 - 7,86	1,30	1,22 - 1,35	0,02	1,29 - 1,30
Acroleína + furfural	9,87	9,23 - 10,24	0,19	9,81 - 9,93	1,64	1,53 - 1,70	0,03	1,62 - 1,64
Propanal	10,78	10,11 - 11,20	0,22	10,70 - 10,85	1,78	1,68 - 1,86	0,04	1,77 - 1,80
Propanona	11,27	10,62 - 11,74	0,22	11,19 - 11,34	1,87	1,46 - 1,95	0,04	1,85 - 1,88
Isobutanal + butanal	14,68	13,80 - 15,22	0,30	14,58 - 14,78	2,43	2,29 - 2,52	0,05	2,41 - 2,45
Butanona	16,79	15,87 - 17,48	0,36	16,67 - 16,91	2,78	2,63 - 2,90	0,06	2,76 - 2,80
Ciclopentanona	18,52	17,66 - 19,14	0,33	18,41 - 18,63	3,05	3,00 - 3,11	0,02	3,05 - 3,06
Benzaldeído	19,37	18,62 - 19,97	0,30	19,26 - 19,47	3,20	3,16 - 3,28	0,02	3,19 - 3,20
2-Pentenal	19,79	19,18 - 20,30	0,26	19,70 - 19,87	3,27	3,22 - 3,38	0,02	3,26 - 3,27
Ciclohexanona	21,41	20,96 - 21,78	0,19	21,35 - 21,47	3,53	3,46 - 3,70	0,03	3,52 - 3,54
2-Hexenal	22,59	22,23 - 22,90	0,16	22,53 - 22,64	3,72	3,64 - 3,92	0,04	3,71 - 3,74
Hexanal	22,85	22,54 - 23,14	0,14	22,80 - 22,90	3,77	3,68 - 3,97	0,04	3,75 - 3,78
2-Etil hexanal	24,89	24,67 - 25,16	0,10	24,85 - 24,92	4,10	4,00 - 4,34	0,05	4,09 - 4,12
Octanal	25,59	25,38 - 25,91	0,12	25,56 - 25,63	4,22	4,12 - 4,47	0,05	4,20 - 4,24

^(a) Segue a mesma legenda da tabela do APÊNDICE G1.

APÊNDICE I4 - TRR para os CC que eluem após a butanona (relativos à butanona) para o Método “2” ($17 \leq n \leq 36$)^(a).

CC	TRR	Faixa	DP	IC(95%)
Ciclopentanona	1,10	1,09 - 1,11	<0.01	1,10 - 1,10
Benzaldeído	1,16	1,14 - 1,17	0.01	1,15 - 1,16
2-Pentenal	1,18	1,16 - 1,21	0.01	1,18 - 1,18
Ciclohexanona	1,28	1,24 - 1,32	0,02	1,27 - 1,28
2-Hexenal	1,35	1,31 - 1,40	0,02	1,34 - 1,35
Hexanal	1,36	1,32 - 1,42	0,02	1,35 - 1,37
2-Etil hexanal	1,48	1,43 - 1,55	0,03	1,47 - 1,49
Octanal	1,52	1,48 - 1,60	0,03	1,52 - 1,53

^(a) Segue a mesma legenda da tabela do APÊNDICE G1.

APÊNDICE J1 - Testes de Significância Estatística entre Brancos e Cartuchos B das Amostras Pessoais para Formaldeído - CARV C.

Concentrações de Formaldeído em Solução Eluída (ng mL⁻¹)

	Brancos	Cartuchos B - (Amostras Pessoais)
1	18,23	67,98
2	40,19	44,43
3	90,11	38,54
4	25,35	
MÉDIA	43,47	50,32
DP	32,41	15,58

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

	Brancos	Cartuchos B
Média (ng mL ⁻¹)	43,47	50,32
Variância	1050,48	242,67
Observações	4	3
Hipótese da diferença de média	0	
gl	4	
Stat t	-0,36941	
P(T<=t) uni-caudal	0,365273	
t crítico uni-caudal	2,131846	
P(T<=t) bi-caudal	0,730546	
t crítico bi-caudal	2,776451	

CONCLUSÃO: o valor de t calculado está dentro do intervalo do t crítico, portanto as duas médias não têm diferença significativa com 95% de confiança.

APÊNDICE J2 - Testes de Significância Estatística entre Brancos e Cartuchos B das Amostras Pessoais para Acetaldeído - CARV C.

Concentrações de Acetaldeído em Solução Eluída (ng mL⁻¹)

	Brancos	Cartuchos B - (Amostras Pessoais)
1	30,06	33,38
2	31,37	37,01
3	32,07	31,37
4	35,4	
MÉDIA	32,23	33,92
DP	2,27	2,86

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	Brancos	Cartuchos B
Média (ng mL ⁻¹)	32,23	33,92
Variância	5,17	8,17
Observações	4	3
Variância agrupada	6,37	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	5	
Stat t	-0,8791	
P(T<=t) uni-caudal	0,2098	
t crítico uni-caudal	2,0150	
P(T<=t) bi-caudal	0,4196	
t crítico bi-caudal	2,5706	

CONCLUSÃO: o valor de t calculado está dentro do intervalo do t crítico, portanto as duas médias não têm diferença significativa com 95% de confiança.

APÊNDICE K - Testes de Significância Estatística entre os Resultados das Concentrações Médias de CC das Amostras Coletadas na CARV C, obtidos pelos Métodos “1” e “2”.

1) FORMALDEÍDO

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

Hipótese rejeitada

	Método 1	Método 2
Média	23,77	29,4
Variância	4,50	5,23
Observações	3	3
Diferença de média	0	
gl	4	
Stat t	-3,13	
P(T<=t) uni-caudal	0,02	
t crítico uni-caudal	2,13	
P(T<=t) bi-caudal	0,04	
t crítico bi-caudal	2,78	

MÉTODO 2 > MÉTODO 1

2) ACETALDEÍDO

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

Hipótese aceita

	Método 1	Método 2
Média	39,4	34,83
Variância	5,89	2,92
Observações	3	3
Variância agrupada	4,41	
Diferença de média	0	
gl	4	
Stat t	2,66	
P(T<=t) uni-caudal	0,03	
t crítico uni-caudal	2,13	
P(T<=t) bi-caudal	0,06	
t crítico bi-caudal	2,78	

MÉTODO 1 = MÉTODO 2

Teste-F: duas amostras para variâncias

	Método 1	Método 2
Média	23,77	29,40
Variância	4,50	5,23
Observações	3	3
gl	2	2
F	0,8611	
P(F<=f) uni-caudal	0,4627	
F crítico uni-caudal	0,0526	

Fobs >> Fcrít = variâncias diferentes

Teste-F: duas amostras para variâncias

	Método 1	Método 2
Média	39,4	34,83
Variância	5,89	2,92
Observações	3	3
gl	2	2
F	2,01	
P(F<=f) uni-caudal	0,33	
F crítico uni-caudal	19,00	

Fobs < Fcrít = variâncias equivalentes

APÊNDICE K - Testes de Significância Estatística entre os Resultados das Concentrações Médias de CC das Amostras Coletadas na CARV C, obtidos pelos Métodos “1” e “2” (continuação).

3) FURFURAL X (ACROLEÍNA + FURFURAL)

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

HIPÓTES ACEITA

	Método 1	Método 2
Média	40,5	35,93
Variância	2,73	43,90
Observações	3	3
Diferença de média	0	
gl	2	
Stat t	1,16	
P(T<=t) uni-caudal	0,18	
t crítico uni-caudal	2,92	
P(T<=t) bi-caudal	0,37	
t crítico bi-caudal	4,30	

MÉTODO 1 = MÉTODO 2

Teste-F: duas amostras para variâncias

	Método 1	Método 2
Média	40,50	35,93
Variância	2,73	43,90
Observações	3	3
gl	2	2
F	0,062	
P(F<=f) uni-caudal	0,059	
F crítico uni-caudal	0,053	

Fobs >> Fcrit = variâncias diferentes

4) PROPANONA

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

HIPÓTES ACEITA

	Método 1	Método 2
Média	30,67	25,03
Variância	30,02	18,30
Observações	3	3
Variância agrupada	24,16	
Diferença de média	0	
gl	4	
Stat t	1,40	
P(T<=t) uni-caudal	0,12	
t crítico uni-caudal	2,13	
P(T<=t) bi-caudal	0,23	
t crítico bi-caudal	2,78	

MÉTODO 1 = MÉTODO 2

Teste-F: duas amostras para variâncias

	Método 1	Método 2
Média	30,67	25,03
Variância	30,02	18,30
Observações	3	3
gl	2	2
F	1,64	
P(F<=f) uni-caudal	0,38	
F crítico uni-caudal	19,00	

Fobs < Fcrit = variâncias equivalentes

APÊNDICE K - Testes de Significância Estatística entre os Resultados das Concentrações Médias de CC das Amostras Coletadas na CARV C, obtidos pelos Métodos “1” e “2” (continuação).

5) PROPANAL

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

Hipótese aceita

	Método 1	Método 2
Média	6,30	6,83
Variância	0,36	0,50
Observações	3	3
Diferença de média	0	
gl	4	
Stat t	-0,99	
P(T<=t) uni-caudal	0,19	
t crítico uni-caudal	2,13	
P(T<=t) bi-caudal	0,38	
t crítico bi-caudal	2,78	

MÉTODO 1 = MÉTODO 2

Teste-F: duas amostras para variâncias

	Método 1	Método 2
Média	6,3	6,83
Variância	0,36	0,50
Observações	3	3
gl	2	2
F	0,715	
P(F<=f) uni-caudal	0,417	
F crítico uni-caudal	0,053	

Fobs >> Fcrit = variâncias diferentes

6) CICLOHEXANONA

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

Hipótese rejeitada

	Método 1	Método 2
Média	4,47	5,13
Variância	0,06	0,09
Observações	3	3
Diferença de média	0	
gl	4	
Stat t	-2,92	
P(T<=t) uni-caudal	0,02	
t crítico uni-caudal	2,13	
P(T<=t) bi-caudal	0,04	
t crítico bi-caudal	2,78	

MÉTODO 2 > MÉTODO 1

Teste-F: duas amostras para variâncias

	Método 1	Método 2
Média	4,47	5,13
Variância	0,06	0,09
Observações	3	3
gl	2	2
F	0,679	
P(F<=f) uni-caudal	0,404	
F crítico uni-caudal	0,053	

Fobs >> Fcrit = variâncias diferentes

APÊNDICE K - Testes de Significância Estatística entre os Resultados das Concentrações Médias de CC das Amostras Coletadas na CARV C, obtidos pelos Métodos “1” e “2” (continuação).

7) HEXANAL

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

HIPÓTES ACEITA

	Método 1	Método 2
Média	39,57	40,10
Variância	3,16	1,39
Observações	3	3
Variância agrupada	2,28	
Diferença de média	0	
gl	4	
Stat t	-0,43	
P(T<=t) uni-caudal	0,34	
t crítico uni-caudal	2,13	
P(T<=t) bi-caudal	0,69	
t crítico bi-caudal	2,78	

MÉTODO 1 = MÉTODO 2

Teste-F: duas amostras para variâncias

	Método 1	Método 2
Média	39,57	40,10
Variância	3,16	1,39
Observações	3	3
gl	2	2
F	2,28	
P(F<=f) uni-caudal	0,31	
F crítico uni-caudal	19,00	

Fobs < Fcrit = variâncias equivalentes

APÊNDICE L1 - Testes de Significância Estatística entre Brancos e Cartuchos B das Amostras Pessoais e Estacionárias para Formaldeído - CARV D.

Concentrações de Formaldeído em Solução Eluída (ng mL⁻¹)

	Brancos	Cartuchos B
1	115,35	120,09
2	67,09	166,76
3	75,32	43,09
4	24,7	110,42
5	52,24	23,01
6	81,72	41,91
7	64,83	27,26
8	60,75	96,86
9	109,99	54,3
10	115,35	32,24
11	67,09	83,24
12	75,32	69,32
13		77,15
14		40,96
15		80,09
16		193,06
MÉDIA	72,44	78,74
DP	27,96	49,36

APÊNDICE L1 - Testes de Significância Estatística entre Brancos e Cartuchos B das Amostras Pessoais e Estacionárias para Formaldeído - CARV D (continuação).

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

Hipótese aceita

	Cartuchos B	Brancos
Média	78,74	72,44
Variância	2436,13	782,00
Observações	16,00	9,00
Hipótese da diferença de média	0,00	
gl	23,00	
Stat t	0,41	
P(T<=t) uni-caudal	0,34	
t crítico uni-caudal	1,71	
P(T<=t) bi-caudal	0,69	
t crítico bi-caudal	2,07	

CONCLUSÃO: o valor de t calculado está dentro do intervalo do t crítico, portanto as duas médias não têm diferença significativa com 95% de confiança.

APÊNDICE L2 - Testes de Significância Estatística entre Brancos e Cartuchos B das Amostras Pessoais e Estacionárias para Acetaldeído - CARV D.

Concentrações de Acetaldeído em Solução Eluída (ng mL⁻¹)

	Brancos^(a)	Cartuchos B
1	62,06	50,81
2	60,31	54,64
3	61,79	50,10
4	48,43	71,06
5	38,62	48,49
6	57,22	54,44
7	13,29	57,96
8	80,95	59,37
9	81,53	60,68
10	80,95	65,42
11	10,31	51,21
12		55,95
13		64,71
14		72,57
15		48,79
16		49,50
MÉDIA	54,13	57,23
DP	24,94	7,82

^(a) Resultados muito discrepantes foram rejeitados por meio da aplicação do Teste Q, de Dixon.

APÊNDICE L2 - Testes de Significância Estatística entre Brancos e Cartuchos B das Amostras Pessoais e Estacionárias para Acetaldeído - CARV D (continuação).

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

Hipótese aceita

	Cartuchos B	Brancos
Média	57,23	54,13
Variância	61,23	621,98
Observações	16,00	11,00
Hipótese da diferença de média	0,00	
gl	11,00	
Stat t	0,40	
P(T<=t) uni-caudal	0,35	
t crítico uni-caudal	1,80	
P(T<=t) bi-caudal	0,70	
t crítico bi-caudal	2,20	

CONCLUSÃO: o valor de t calculado está dentro do intervalo do t crítico, portanto as duas médias não têm diferença significativa com 95% de confiança.

APÊNDICE L3 - Testes de Significância Estatística entre Brancos e Cartuchos B das Amostras Pessoais e Estacionárias para Propanona - CARV D.

Concentrações de Propanona em Solução Eluída (ng mL⁻¹)

	Brancos^(a)	Cartuchos B
1	33,85	17,72
2	55,43	20,84
3	49,3	19,50
4	47,71	15,64
5	12,67	26,78
6	33,61	35,98
7	36,42	35,69
8	31,8	36,73
9		18,17
10		14,75
11		24,55
12		38,06
13		57,81
14		12,08
15		22,62
MÉDIA	37,60	26,46
DP	13,33	12,26

^(a) Resultados muito discrepantes foram rejeitados por meio da aplicação do Teste Q, de Dixon.

APÊNDICE L3 - Testes de Significância Estatística entre Brancos e Cartuchos B das Amostras Pessoais e Estacionárias para Propanona - CARV D (continuação).

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

Hipótese aceita

	Cartuchos B	Brancos
Média	37,60	26,46
Variância	177,65	150,24
Observações	8,00	15,00
Variância agrupada	159,37	
Hipótese da diferença de média	0,00	
gl	21,00	
Stat t	2,02	
P(T<=t) uni-caudal	0,03	
t crítico uni-caudal	1,72	
P(T<=t) bi-caudal	0,06	
t crítico bi-caudal	2,08	

CONCLUSÃO: o valor de t calculado está dentro do intervalo do t crítico, portanto as duas médias não têm diferença significativa com 95% de confiança.