



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

CLEVERSON JOSÉ SALASAR

**ESTUDO SOBRE EMISSÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS (COVS) EM TINTAS IMOBILIÁRIAS A BASE DE
SOLVENTE E ÁGUA**

Londrina
2006

CLEVERSON JOSÉ SALASAR

**ESTUDO SOBRE EMISSÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS (COVS) EM TINTAS IMOBILIÁRIAS A BASE DE
SOLVENTE E ÁGUA**

Dissertação de mestrado apresentado por
Cleverson José Salasar ao Departamento de
Química – Mestrado em Química de Recursos
Naturais.

Orientação: Prof^a. Dra. Maria Cristina Solci
Co-orientação: Prof. Dr. Milton Faccione

Londrina
2006

CLEVERSON JOSÉ SALASAR

**ESTUDO SOBRE EMISSÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS (COVS) EM TINTAS IMOBILIÁRIAS A BASE DE
SOLVENTE E ÁGUA**

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Maria Cristina Solci
Orientadora – UEL – Paraná

Prof^a. Dra. Ana Flávia Godoy
UNICENP – Paraná

Prof^a. Dra. Ilza Lobo
UEL – Paraná

Londrina, 20 de dezembro de 2006.

DEDICATÓRIA

Á Flávia, minha querida esposa pelo amor,
atenção e companheirismo dedicados nestes
anos. Te amo muito minha linda.

AGRADECIMENTOS

À Deus que tem feito tantas coisas boas em minha vida.

À Flávia, minha adorada esposa, que sempre me apoiou na realização deste projeto, especialmente procurando me entender nos momentos difíceis que passei nestes anos.

À Prof. Dra. Maria Cristina que aceitou o convite para me orientar e me auxiliou no desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Milton Faccione que tanto contribuiu no desenvolvimento da técnica.

Aos amigos Jurandir Pinto e Ricardo Leonardi, pela dedicação e esforço no desenvolvimento e execução da técnica e ensaios.

À Hydronorth pelo incentivo e apoio financeiro que sempre me ofereceram.

A todos os amigos e familiares que me apoiaram neste projeto pessoal.

SALASAR, Cléverson José. **Estudo sobre emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) em tintas imobiliárias a base de solvente e água.** 2006. 88f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2006.

RESUMO

As tintas imobiliárias são uma das fontes de emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) que afetam a qualidade do ar em ambientes internos. Estes compostos podem causar diversos danos à saúde dos seres humanos tais como problemas respiratórios, efeitos neurotóxicos, carcinogenicidade, entre outros, além de contribuir para formação do ozônio troposférico. O presente trabalho tem como principal objetivo identificar as diferenças qualitativas e quantitativas na emissão dos COVs em quatro tintas imobiliárias, a fim de informar os usuários destes produtos sobre eventuais problemas decorrentes do uso destes para o meio ambiente, saúde ocupacional e bem-estar geral da população. Os resultados mostraram que as tintas a base de solvente orgânico chegam a emitir cerca de 520 vezes mais COVs em relação às tintas a base de água baixo odor quando comparadas no estado líquido. Estes dados indicam que uma discussão ampla sobre o tema deve ser iniciada para que se reduzam estas emissões que podem causar danos à sociedade.

Palavras-Chave: COVs. Tintas imobiliárias. Ozônio troposférico. Qualidade do ar de interiores.

SALASAR, Cléverson José. **Estudo sobre emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) em tintas imobiliárias a base de solvente e água.** 2006. 88f. Dissertação (Mestra do em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2006.

ABSTRACT

The arquitectonic paints are one of the sources of volatile organic compound's emission (VOCs) which affect the air quality indoors. These compounds can cause harm to people's health such as respiratory diseases, neurotoxic and carcinogenic effects, among other things. Besides, they contribute to tropospheric ozone's formation. This study mainly aims at identifying the difference on VOC's emission of four arquitectonic paints seeking to inform the users of these products about the problems they can cause to the environment, occupational health and population's welfare. The results show that paints which contain organic solvent release 520 times more VOCs than those which contain water -low odour, compared in liquid condition. These results show that a wide discussion about this subject must be started in order to reduce these emissions that can cause damage to the society.

Keywords: VOCs. Arquitectonic paints. Tropospheric ozone. Indoor air quality.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Algumas fontes comuns de poluição do ar em ambientes internos	25
Tabela 2	– Padrões nacionais de qualidade do ar de acordo com a resolução CONAMA nº 003	37
Tabela 3	– Critérios para episódios agudos de poluição do ar.....	38
Tabela 4	– Apresentação dos agentes químicos, fontes de emissão em ambientes internos e medidas de correção previstas na resolução 9 de 16 de janeiro de 2003.....	41
Tabela 5	– Principais componentes e as respectivas funções das matérias- primas utilizadas nas tintas imobiliárias	44
Tabela 6	– Alguns produtos, suas respectivas funções e riscos a saúde humana de insumos utilizados na indústria de tintas	45
Tabela 7	– Propriedades físico-químicas das tintas imobiliárias utilizadas para análise.....	54
Tabela 8	– Quantidade em massa utilizada em cada matéria-prima para retirada da fração volátil.....	56
Tabela 9	– Quantidade em massa utilizada em cada tinta para retirada da fração volátil	57
Tabela 10	– Matérias-primas utilizadas em cada tinta e os principais compostos emitidos.....	65
Tabela 11	– Principais COVs emitidos na análise do esmalte ES	69
Tabela 12	– Principais COVs obtidos na análise da tinta TAN.....	70
Tabela 13	– Principais COVs obtidos na análise do esmalte EA	70
Tabela 14	– Principais COVs obtidos na análise da tinta TBO	70
Tabela 15	– Desvio padrão relativo às frações voláteis das tintas no estado líquido e filmes	76

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Processo de oxidação de compostos com dupla ligação no *smog* fotoquímico.....18
- Figura 2** – Representação da inversão térmica. A figura a mostra a dispersão dos gases sem a inversão e a figura b mostra períodos com inversão térmica22
- Figura 3** – Representação dos pulmões de um ser humano, mostrando os principais pontos de entrada de poluentes pela respiração33
- Figura 4** – Representação esquemática do equilíbrio num frasco de *headspace* 53
- Figura 5** – Representação dos equipamentos típicos utilizados nos testes preliminares das tintas avaliadas55
- Figura 6** – Materiais utilizados na coleta da fase vapor do *headspace* das tintas .57
- Figura 7** – Representação das placas e extensor utilizados na extensão dos filmes de tintas58
- Figura 8** – Representação cromatográfica do tolueno. A seta indica o pico referente ao Tolueno.....60
- Figura 9** – Cromatogramas das diferentes matérias-primas utilizadas no esmalte ES sob as condições cromatográficas padrão.....61
- Figura 10** – Cromatogramas das diferentes matérias-primas utilizadas na tinta TBO sob as condições cromatográficas padrão.....62
- Figura 11** – Cromatogramas das diferentes matérias-primas utilizadas na tinta TAN sob as condições cromatográficas padrão63
- Figura 12** – Cromatogramas das diferentes matérias-primas utilizadas no esmalte EA sob as condições cromatográficas padrão.....64
- Figura 13** – Cromatogramas do esmalte ES líquido, filme com 1, 7 e 30 dias após secagem sob as condições cromatográficas padrão67
- Figura 14** – Cromatogramas da tinta TAN líquida, filme com 1, 7 e 30 dias após secagem sob as condições cromatográficas padrão.....67
- Figura 15** – Cromatogramas do esmalte EA líquida, filme com 1, 7 e 30 dias após secagem sob as condições cromatográficas padrão.....68
- Figura 16** – Cromatogramas da tinta TBO líquida, filme com 1, 7 e 30 dias após secagem sob as condições cromatográficas padrão.....68

Figura 17 – Decaimento percentual da concentração relativa dos compostos orgânicos voláteis totais emitidos pela tinta ES em função do tempo de secagem.....	72
Figura 18 – Decaimento percentual da concentração relativa dos compostos orgânicos voláteis totais emitidos pela tinta TAN em função do tempo de secagem.....	72
Figura 19 – Decaimento percentual da concentração relativa dos compostos orgânicos voláteis totais emitidos pela tinta EA em função do tempo de secagem.....	72
Figura 20 – Decaimento percentual da concentração relativa dos compostos orgânicos voláteis totais emitidos pela tinta TBO em função do tempo de secagem.....	73
Figura 21 – Mecanismo de formação do hexanal, mostrando todas as reações necessárias para formação do composto.....	74
Figura 22 – Decaimento da concentração relativa das principais matérias-primas emitidas no esmalte ES.....	74
Figura 23 – Decaimento da concentração relativa das principais matérias-primas emitidas na tinta TAN.....	75
Figura 24 – Decaimento da concentração relativa das principais matérias-primas emitidas no esmalte EA.....	75
Figura 25 – Decaimento da concentração relativa das principais matérias-primas emitidas na tinta TBO.....	76

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 POLUENTES COMUNS DO AR.....	12
1.2 SMOG FOTOQUÍMICO.....	14
1.3 INVERSÃO TÉRMICA.....	21
1.4 DISPERSÃO DOS GASES	22
1.5 QUALIDADE DO AR EM AMBIENTES INTERNOS	23
1.6 TOXICOLOGIA	26
1.6.1 Aspectos gerais da toxicologia	26
1.6.2 Avaliação da Toxicidade.....	28
1.6.3 A poluição do ar e os efeitos sobre a saúde.....	31
1.6.4 Rotas de exposição	32
1.6.5 Exposições múltiplas	34
1.6.6 Prevenção	35
1.7 LEGISLAÇÕES SOBRE A PROTEÇÃO AO MEIO AMBIENTE	36
1.7.1 Ambiente atmosférico.....	36
1.7.2 Ambiente de trabalho	38
1.7.3 Ambiente interno	40
1.8 USO DOS COVs	42
1.9 COVs E AS TINTAS IMOBILIÁRIAS	43
2 OBJETIVOS	47
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	48
4 METODOLOGIA ANALÍTICA PARA A DETERMINAÇÃO DE COVs EMITIDOS	
MATERIAL EM ESTUDO	51
4.1 SEPARAÇÃO DOS COVs POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA	51
4.2 MÉTODOS UTILIZADOS PARA O PREPARO DE AMOSTRAS.....	52
5 PARTE EXPERIMENTAL	54
5.1 FORMULAÇÃO DAS TINTAS IMOBILIÁRIAS	54

5.2 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE DOS COVs	55
5.2.1 Matérias-primas utilizadas nas formulações das quatro tintas analisadas	55
5.2.2 Preparo das amostras líquidas das tintas analisadas	57
5.2.3 Preparo dos filmes das quatro tintas avaliadas	58
5.3 CONDIÇÕES CROMATOGRAFICAS	59
5.4 DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	59
5.5 DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE DETECÇÃO	60
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
6.1 COMPOSIÇÃO DA FASE VAPOR DAS MATÉRIAS-PRIMAS	61
6.2 COMPOSIÇÃO DA FASE VAPOR DAS TINTAS	66
7 CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

1.1 POLUENTES COMUNS DO AR

A composição do ar puro é aproximadamente: nitrogênio (78,08%), oxigênio (20,95%), argônio (0,93%) e dióxido de carbono (0,035%)¹. O vapor de água está presente em quantidades que variam de 0,5 – 3%, dependendo da temperatura e umidade relativa do ar. Além destes componentes, existem centenas de outras substâncias que são emitidas de fontes naturais ou provenientes da atividade humana. Estas substâncias aparecem geralmente em quantidades traços², porém não menos importantes que as primeiras já que podem influenciar direta ou indiretamente na qualidade de vida das pessoas.

Estes poluentes são classificados em primários e secundários. Os primários são aqueles compostos que são emitidos diretamente ao ar e os secundários são as substâncias que dependem de reações paralelas na atmosfera para que sua formação ocorra. Neste contexto classificam-se as emissões naturais como poluentes primários. Como principais poluentes do ar proveniente de fontes naturais, podemos citar: o trióxido e o dióxido de enxofre (SO₃ e SO₂), óxido e dióxido de nitrogênio (NO e NO₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄)².

Os vulcões são uma das principais fontes de emissão dos compostos de enxofre, especialmente as espécies SO₂ (dióxido de enxofre) e H₂S (ácido sulfídrico)². O spray marinho também representa uma importante fonte natural de emissão de enxofre, porém, diferentemente das emissões vulcânicas, a emissão se dá na forma de sulfato ao meio ambiente.

Os compostos nitrogenados como NO, NO₂ e N₂O têm como fonte natural os processos biológicos que ocorrem especialmente no solo. Os relâmpagos, emissão antropogênica da amônia (NH₃) e a queima da biomassa também são fontes importantes na emissão de compostos nitrogenados².

Uma das maiores fontes naturais do metano é a fermentação

anaeróbica de materiais orgânicos em cultivo de arroz. Além disso, podemos encontrar metano no processo de fermentação que ocorre no sistema digestivo dos ruminantes e também na emissão de alguns insetos. Outros processos como: queima de biomassa, extração de gases e exploração de carvão representam também fontes de emissão do metano².

Na queima de combustíveis fósseis a base de hidrocarbonetos há a formação de moléculas menores, como o CO (monóxido de carbono). As máquinas de combustão interna emitem grande quantidade de CO devido à combustão incompleta do combustível, especialmente durante as partidas e desacelerações². Como fruto do processo de oxidação do CO temos o CO₂.

Os compostos elementares dos combustíveis fósseis são o carbono e o hidrogênio. Na queima destes combustíveis em presença do ar, há a conversão do carbono em CO₂ e do hidrogênio em vapor de água. Este processo caracteriza a conversão da energia química em calor². O CO₂ é uma substância prejudicial ao ser humano, sendo também produto natural do nosso processo metabólico sendo expelido pelos pulmões³. O CO₂ participa juntamente com outras moléculas do processo de aquecimento global^{2,3}.

Ainda podem existir outros compostos formados pela queima de combustíveis fósseis, como: hidrocarbonetos gasosos, oxigenados e ainda fuligem². Os hidrocarbonetos de alto peso molecular são freqüentemente encontrados em associação a fuligem. Devido à baixa temperatura de queima das grelhas domésticas, a fumaça contém não somente fuligem, mas também outros materiais do carvão que recondensam na chaminé. Dentre estes materiais encontram-se compostos tóxicos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

Estes compostos também podem ser encontrados na fumaça proveniente dos veículos automotores a diesel².

Os hidrocarbonetos de baixo peso molecular também são poluentes importantes provenientes da queima de combustível fóssil. Estes compostos são conhecidos por compostos orgânicos voláteis (COVs)².

O termo compostos orgânicos voláteis é usado para descrever materiais orgânicos na fase vapor excluindo metano⁴. A fonte dos COVs pode ser

natural ou proveniente de materiais sintéticos. Os COVs freqüentemente se encontram no estado vapor ou líquido a temperatura ambiente, porém podem ser encontrados na forma sólida (por exemplo o naftaleno). São representados especialmente por: alcanos, alcenos, álcoois, aromáticos, aldeídos, cetonas, ácidos e outros.

O material particulado também é nocivo à saúde, especialmente quando se apresenta na forma de partículas finas. O material particulado pode ser caracterizado como um sólido fino ou partículas líquidas que estão em suspensão no ar as quais individualmente são invisíveis a olho nu. O exemplo mais conhecido é a fumaça negra que sai do escapamento de veículos automotores movidos a diesel.

O material particulado é convencionalmente tratado como esférico e sua classificação é feita de acordo com o seu diâmetro. Como fontes naturais podemos citar: spray marinho, pólen ou poeira formada pelo solo. Eles representam o material particulado mais grosseiro. A combustão incompleta de combustíveis como: gasolina, óleo, diesel e carvão representam grande parte do material particulado fino².

O índice PM (material particulado) é um índice utilizado para monitorar a qualidade do ar. É uma medida da quantidade de material particulado presente num dado volume de ar. Em virtude dos problemas de saúde causados pelas partículas finas, especialmente ataques de asma e outras doenças respiratórias, as medidas desta forma de poluição são realizadas com as partículas de tamanho abaixo de 10 μm . O PM10, como é chamado, é a medida da concentração das partículas com diâmetro menor que 10 μm usualmente chamadas de partículas inaláveis. Além desta, outra medida utilizada é a PM2,5, que é usada para medir a concentração das partículas com diâmetro inferior a 2,5 μm , ditas partículas respiráveis. Ainda existem as partículas ultrafinas que possuem diâmetro menor que 0,05 μm ².

1.2 SMOG FOTOQUÍMICO

Muitos dos compostos citados acima participam de reações químicas ou diretamente podem causar efeitos danosos aos seres humanos,

animais, plantas e materiais. Um destes processos é conhecido por *smog* fotoquímico. A palavra *smog* é a combinação das palavras inglesas *fog* e *smoke*, que significam névoa e fumaça, respectivamente. O processo de formação do *smog* atualmente envolve centenas de diferentes reações, envolvendo dezenas de substâncias, ocorrendo simultaneamente, por isso tem se referido a atmosfera urbana como um reator químico gigante².

A luz do sol é um dos componentes vitais deste reator gigante, pois aumenta a concentração dos radicais livres que participam no processo químico de formação do *smog*. No processo final do *smog*, temos como produtos substâncias como: ozônio, peróxidos de hidrogênio, nitrato de peróxiacetila (PAN), ácidos orgânicos e inorgânicos, compostos parcialmente oxidados e em alguns casos nitratos orgânicos².

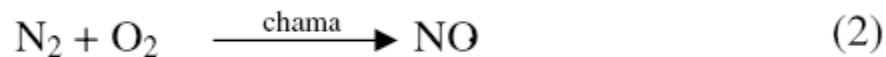


O processo de *smog* fotoquímico foi observado pela primeira vez em Los Angeles nos Estados Unidos em 1940 e tem sido geralmente associado com esta cidade, porém o controle da poluição minimizou este problema nas últimas décadas. Muitos países e a *World Health Organization* (WHO) tem estabelecido o teto máximo para o ozônio no período de amostragem de 1 hora em 100 ppb. Altos níveis de ozônio troposférico dão origem ao fenômeno de *smog* fotoquímico³. O pico de ozônio troposférico em Los Angeles chegou a atingir 680 ppb, mas atualmente este valor declinou para 300 ppb².

Em Los Angeles nos Estados Unidos, mais da metade dos orgânicos voláteis na fase particulada é formada na reação entre os COVs e os óxidos de nitrogênio na reação de *smog* fotoquímico².

Um dos principais responsáveis por estes episódios fotoquímicos é o radical $\text{NO}\cdot$ e a combustão incompleta dos hidrocarbonetos em máquinas de combustão interna. Recentemente tem-se imaginado que os gases provenientes de hidrocarbonetos estão presentes na área urbana devido à evaporação de solventes, combustíveis líquidos e outros compostos orgânicos².

O NO· se também se apresenta com grande importância na formação do *smog*. É produzido quando um combustível é queimado no ar a altas temperaturas. As moléculas de O₂ e N₂ no ar são combinadas para formar o óxido nítrico com elétron desemparelhado, NO· :



Quanto maior a temperatura da chama maior será também a concentração deste óxido nítrico. Ele é oxidado gradualmente a dióxido de nitrogênio, NO₂· , num período que pode levar minutos ou horas, dependendo da concentração dos gases poluentes. A combinação de NO· e o NO₂· no ar são chamados de NO_x² .

Os COVs mais reativos em ambientes urbanos são aqueles que possuem duplas ligações (C=C), desde que possam receber radicais livres. Outros hidrocarbonetos podem também estar presentes e reagir, porém as velocidades destas reações são muito baixas. Assim, estas reações podem tornar-se importantes em estágios mais demorados de *smog* fotoquímico² .

Para que efetivamente o *smog* fotoquímico ocorra, algumas condições básicas devem ser observadas como: tráfego veicular intenso para emissão suficiente de NO· , hidrocarbonetos e COVs no ar; ter calor e luz solar intensa para que as reações cruciais (algumas delas fotoquímicas) possam ocorrer a velocidades rápidas. Além disso, o movimento de massas de ar deve ser lento para que os reagentes não sejam diluídos² .

Nos longos episódios de *smog* fotoquímico, as reações que ocorrem com dois radicais livres são bastante importantes, pois podem formar compostos estáveis durante a noite e instáveis na presença da luz solar, caso do HNO₂ que é formado na reação entre OH· e NO· . Estes radicais participam ativamente do processo de oxidação dos compostos RHC=CHR no *smog* fotoquímico como apresentado na figura 1.

Os poluentes primários e secundários se movimentam por grandes distâncias nas correntes de ar, assim áreas com baixas emissões de poluentes são atingidas por altos graus de ozônio e outros oxidantes. Devido a este fenômeno, podem-se encontrar áreas rurais com concentrações maiores de ozônio do que áreas próximas aos grandes centros urbanos².

Para a melhoria da qualidade do ar em ambientes urbanos que sofrem com o *smog* fotoquímico a quantidade de reagentes, especialmente NOx e hidrocarbonetos contendo duplas ligações e outros COVs emitidos no ar, devem ser reduzidos. Por razões econômicas e técnicas a estratégia mais comum é a redução dos hidrocarbonetos emitidos.

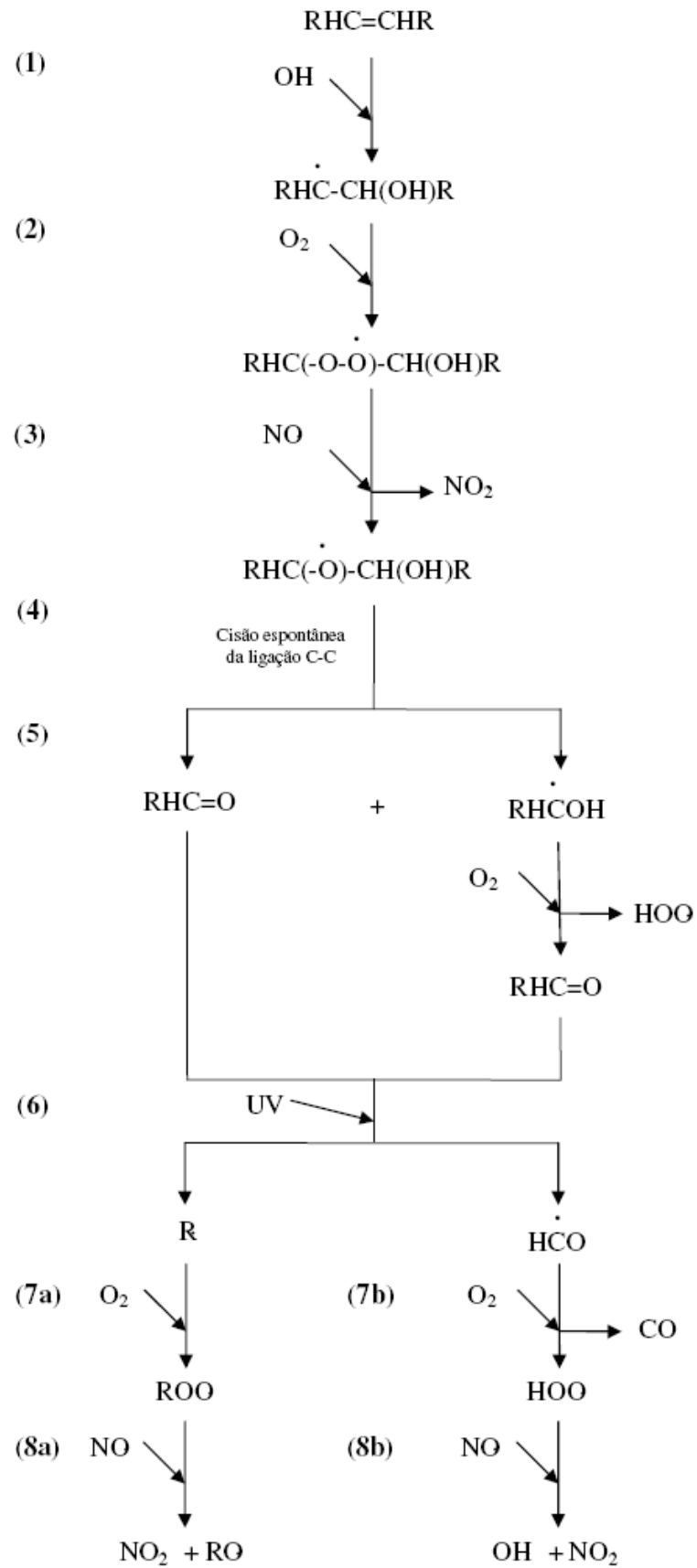


Figura 1 – Processo de oxidação de compostos com dupla ligação no *smog* fotoquímico .

Alguns estados nos Estados Unidos limitam o uso de produtos que contenham hidrocarbonetos em sua composição como as tintas a óleo de secagem ao ar², conhecidas no Brasil com tintas a óleo ou esmaltes sintéticos.

Apesar de todas as ações, não há como dizer que a concentração do ozônio cairá rapidamente devido à abundância dos hidrocarbonetos frente aos óxidos de nitrogênio. Assim, os óxidos de nitrogênio são a etapa limitante da reação². A qualidade do ar em algumas regiões tem melhorado devido a este controle das emissões, porém o aumento da quilometragem rodada pelos veículos e as emissões de hidrocarbonetos de fontes que não provem dos transportes, como os solventes, têm afastado preventivamente uma solução mais completa e que efetivamente reduza as emissões em curto prazo.

A geração do óxido nítrico nos sistemas de combustão pode ser minimizado com o abaixamento da temperatura da chama. Nos últimos anos, um controle mais completo da emissão do NOx de veículos movidos a gasolina e caminhões tem sido realizado usando conversores catalíticos localizados no sistema de exaustão².

Os conversores originais de dois caminhos agiam somente com os gases baseados no carbono, incluindo o monóxido de carbono, completando sua total combustão até o produto final, dióxido de carbono. Com a utilização de uma superfície impregnada com ródio, o moderno sistema de três caminhos primeiro converte o óxido de nitrogênio para nitrogênio e oxigênio elementares, usando os hidrocarbonetos parcialmente queimados, CO e H₂ como agentes redutores².



Então, com o paládio e/ou platina, os gases contendo carbono são oxidados quase que completamente a CO₂ e água.

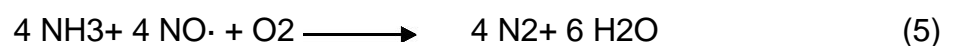


Um sensor de oxigênio no sistema de exaustão é monitorado por um

chip que controla a razão ar/combustível da máquina para assegurar um alto nível de conversão dos poluentes. Alguns progressos tem sido relatados recentemente no uso de metais menos valiosos, como o cobre e o cromo, no lugar dos caros metais do grupo da platina como catalisador, que apesar de ser reciclável, possuem ainda muitas perdas dos metais.

No aquecimento de uma máquina que possua o sistema de catalisador com três caminhos, elimina-se de 80-90% dos hidrocarbonetos, CO e NOx gasosos que saem por seu sistema de exaustão à atmosfera². Antes do aquecimento da máquina e também em acelerações ou desacelerações repentinas, o conversor não pode trabalhar efetivamente.

Na América do Norte, aproximadamente igual quantidade de NOx é emitido por veículos e fábricas que geram energia elétrica, e tomadas conjuntamente elas constituem quase todas as fontes antropogênicas destes gases. Para reduzir a produção de NOx algumas fábricas nos Estados Unidos usam queimadores designados para baixas temperaturas de chama. Outras plantas têm sido adaptadas através da introdução de conversores catalíticos que transformam o NOx em N₂ antes de liberarem os gases ao ar². A redução do NOx para N₂ em alguns destes sistemas catalíticos é acompanhada por adição da amônia, como gás de arraste. Este combina com NO· para produzir N₂ na presença do oxigênio:



Uma outra tecnologia disponível, injeta uréia, CO(NH₂)₂ diretamente no chama combustível para combinar com NO· na presença do oxigênio:



A produção fotoquímica do ozônio também ocorre durante as épocas de seca nas áreas tropicais rurais onde a queima de biomassa para limpeza das áreas é muito difundida. Apesar da maior parte do carbono ser transformada imediatamente a CO₂, metano e outros hidrocarbonetos são liberados, assim como

os NOx. O ozônio assim pode ser produzido quando estes hidrocarbonetos reagem com óxidos de nitrogênio na presença da luz solar².

Em 2003 a cidade de Americana no estado de São Paulo teve o limite de ozônio excedido 22 vezes em 11 meses, tendo entrado em estado de alerta por duas vezes neste período. Esta poluição está principalmente associada à direção do vento que segue a direção sudeste-noroeste naquela região transportando o ozônio formado, devido à emissão de poluentes do pólo petroquímico da cidade de Paulínia-SP, para as cidades vizinhas⁵.

1.3 INVERSÃO TÉRMICA

Outro importante fenômeno que pode ser danoso à saúde é a inversão térmica. A inversão térmica é um fenômeno natural que ocorre na troposfera e estratosfera. A temperatura do ar, na atmosfera, é normalmente, mais elevada nas camadas mais próximas da superfície terrestre até mais ou menos 10 quilômetros, e diminui à medida que aumenta a altitude como indicado na figura 2a. O ar quente é menos denso e tende a subir para as camadas mais elevadas. Assim, ocorre um movimento ascendente do ar quente e descendente do ar frio, que é mais denso (correntes de convecção). Estes movimentos permitem a dispersão dos poluentes nas camadas superiores^{6,7}.

No inverno, a terra estando mais fria, resfria o ar próximo ao solo, ficando a camada de ar quente acima, impedindo o movimento de convecção, formando uma camada de inversão térmica. Nesta camada, o ar frio está embaixo do ar quente, e ela funciona como uma camada estagnada que impede a dispersão dos poluentes se eles existirem como indicado na figura 2b. A interferência desta inversão ocorre principalmente até 1000 m de altitude devido a não dispersão adequada dos poluentes¹.

As inversões térmicas são fenômenos meteorológicos que ocorre durante todo o ano, sendo que, no inverno elas são mais baixas, principalmente no período noturno. Em um ambiente com um grande número de indústrias e de circulação de veículos, como o das cidades, a inversão térmica pode levar a altas

concentrações de poluentes ⁷. Este fenômeno será particularmente crítico em regiões altamente industrializadas e com grande fluxo de veículos.

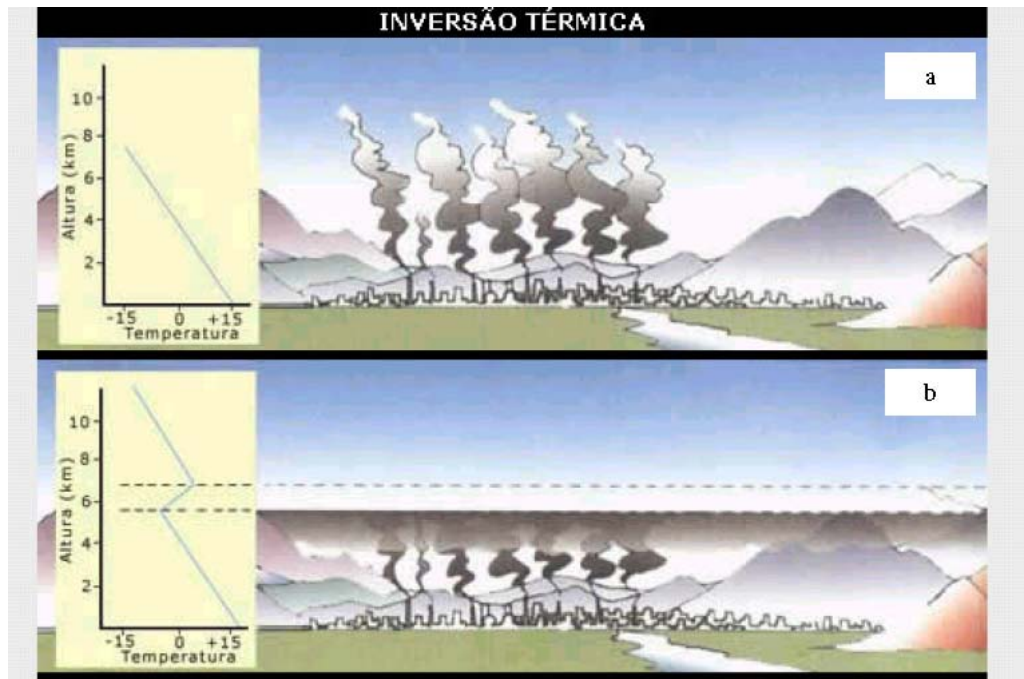


Figura 2 – Representação da inversão térmica. A figura a mostra a dispersão dos gases sem a inversão e a figura b mostra períodos com inversão térmica.

Em 1952 em Londres na Inglaterra, cerca de 4000 pessoas morreram em poucos dias resultado da alta concentração de alguns poluentes que se mantinham estagnados, presos por um nevoeiro de uma inversão térmica. Os que mais sofreram com o problema, foram as pessoas idosas que já sofrem de problemas nos brônquios e as crianças ².

1.4 DISPERSÃO DOS GASES

Uma vez emitidos, os COVs passam por quatro processos principais: dispersão, transformação física, reações químicas e deposição. A dispersão explica a difusão e o processo de transporte causado por movimentos turbulentos e circulação das massas de ar surgidas num local. Isto fornece uma

diluição substancial da emissão por distribuição dos COVs em diferentes parcelas de ar da camada atmosférica⁴.

As transformações físicas como a condensação em partículas, adsorção em sua superfície ou solução em gotas de água, remove os COVs provenientes da fase gasosa através dos processos de equilíbrio. Reações químicas convertem COVs em outras moléculas orgânicas ou inorgânicas as quais, no retorno, sofrem dispersão e transformação física. A deposição dos COVs da atmosfera para o solo ou reservatórios de água pode ocorrer por sedimentação lenta ou rápida por processos de varredura⁴.

Levando-se em conta as velocidades de emissão e dispersão, as transformações físicas, as reações químicas e a deposição, se consegue estimar o tempo gasto por um componente na atmosfera, a sua distância viajada e a concentração alcançada. Este tempo é chamado de tempo de residência. Como estas velocidades diferem drasticamente de um composto para o outro, os tempos de residência dos COVs podem variar de minutos à centenas de anos e concentrações de ppmv a frações de pptv podem ser medidas⁴.

Compostos orgânicos característicos com tempos de residências de poucos dias podem ser dispersos e acumulados sobre um continente inteiro (escala sinóptica). Considerando que este mesmo composto tenha tempo de residência de meses, pode se distribuir por toda a troposfera e por difusão pode alcançar as camadas estratosféricas (escala global)⁴.

O fato de um componente orgânico reagir rapidamente a poucos quilômetros de sua emissão não significa que seus efeitos ficam restritos aquela área. Se o produto formado é caracterizado por um tempo de residência maior que o seu precursor, ele pode agir como agente propagador de efeitos secundários no tempo e espaço⁴.

1.5 QUALIDADE DO AR EM AMBIENTES INTERNOS

A maioria das pessoas do mundo gasta cerca de 90% do seu tempo em ambientes internos e quase 60% da população economicamente ativa trabalha

em escritórios. Assim, a qualidade do ar *indoor* (interno) é muito importante para saúde pública e bem-estar, além de representar um alto custo para a sociedade se esta qualidade for baixa⁸. A descoberta de que baixas taxas de troca de ar nestes ambientes ocasionam um aumento considerável na concentração de poluentes químicos e biológicos no ar, despertou o interesse da comunidade científica⁹.

Na década de 70 surgiu um grave problema de poluição do ar interno conhecido como síndrome do edifício doente. Esta síndrome ocorreu principalmente nos países desenvolvidos devido a algumas políticas adotadas no modelo de construção civil. Com intuito de obter uma melhor eficiência nos aparelhos de ar condicionado, minimizando o consumo de energia, muitas edificações foram construídas visando uma vedação térmica mais eficiente, surgindo assim os chamados prédios selados⁹.

No mesmo período, houve um grande aumento na diversidade de produtos para forração, acabamento e mobiliário, que contém substâncias químicas passíveis de serem dispersas no ar de interiores, disponível no mercado consumidor. Esses materiais, na maioria dos casos, foram desenvolvidos sem uma preocupação com suas emissões⁹. Desta forma, muitos compostos químicos passaram a estar mais presente no ambiente interno, alterando sua qualidade.

A emissão de poluentes químicos pode afetar o ambiente interno de muitas formas: além de afetar o bem-estar e a saúde, incomodam pelo odor, contaminam outros materiais, contribuem para descoloração de materiais e condensam em equipamentos eletrônicos, resultando em má operação destes⁸. Todas as superfícies de materiais internos interagem com os poluentes *indoor*. Estes materiais podem agir como sorventes ou fontes de emissão¹⁰.

A qualidade do ar *indoor* é freqüentemente prejudicada pela emissão dos materiais de construção e outras fontes de poluição. O aumento da ventilação nem sempre é o melhor caminho para solucionar o problema. O controle da fonte através da redução da emissão e requerimento minimizado de ventilação são as estratégias mais promissoras para o futuro. O desenvolvimento de materiais que possuam baixa emissão constitui uma forma de se minimizar o problema¹¹.

Os COVs constituem a principal fonte de poluição *indoor*. Muitos estudos têm indicado que o ar de interiores está contaminado por vários graus de

uma ampla variedade de hidrocarbonetos e derivados destes incluindo alifáticos, aromáticos, alquil benzenos, cetonas, policíclicos aromáticos e cloridratos hidrocarbônicos. Dentre os poluentes do ar *indoor*, encontram-se abundantemente os hidrocarbonetos aromáticos, como: benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno (BTEX)¹². Estes compostos são resultantes do fumo, materiais de construção e mobília, tintas, adesivos, outros produtos de consumo e processos de queima¹³. A tabela 1 apresenta algumas fontes típicas de poluição em ambientes internos.

Tabela 1 – Algumas fontes comuns de poluição do ar em ambientes internos⁹

Ambiente	Fontes	Poluentes
Residência	Materiais de construção	Formaldeído, COVs e radônio
	Fogão a gás	NO ₂ , CO, hidrocarbonetos gasosos
	Fogão a lenha	Partículas respiráveis, CO, HPA, NO ₂
	Superfícies e materiais úmidos	Agentes biológicos
	Atividades de limpeza	Partículas respiráveis, COVs
Escritório	Materiais de construção e mobiliário	Formaldeído, COVs e radônio
	Ar-condicionado	Agentes biológicos e ar externo
	Fotocopiadoras e impressoras a laser	COVs, partículas respiráveis, e O ₃
	Atividades de limpeza	Partículas respiráveis e COVs
Transporte	Queima de combustíveis	Material particulado, CO, HPA, NO ₂ , COVs e aldeídos
Todos os ambientes citados acima	Fumo	Partículas respiráveis, CO, COVs, nicotina, HPA, fenóis, nitrosaminas, NO ₂

Muitos destes COVs que poluem o ambiente interno são conhecidos ou suspeitos de serem causadores de alergia, cânceres, irritações, além de serem neurotóxicos, imunotóxicos, e indicativos da síndrome do edifício doente⁸. Mesmo que as concentrações sejam baixas, múltiplas exposições a baixas concentrações de COVs carcinogênicos poderiam ser mais prejudiciais que exposições a picos de concentração isolados¹⁰.

O aumento da incidência de problemas de saúde associados com edifícios doentes pode ser em parte culpa das emissões dos COVs derivados da atividade humana e a presença de uma variedade de materiais de construção nos interiores⁸.

A *US Environmental Protection Agency* tem identificado os materiais de construção *indoor* como fontes significativas de emissão de poluentes, os quais podem afetar a qualidade do ar de interiores. As velocidades de emissão e o número de compostos emitidos podem variar de uma magnitude de muitas ordens entre diferentes materiais comuns enquadrados na mesma categoria de produtos⁸.

1.6 TOXICOLOGIA

1.6.1 Aspectos gerais da toxicologia

Toxicologia é a ciência que estuda os efeitos nocivos decorrentes das interações de substâncias químicas com o organismo¹⁴. Entende-se por toxicologia a manifestação (clínica e/ou laboratorial) de efeitos adversos que se revelam num estado patológico ocasionado pela interação de um toxicante, isto é, de um agente químico, com o organismo. Assim, os agentes tóxicos seriam substâncias químicas que rompem o equilíbrio orgânico.

Como elementos básicos da toxicologia podemos citar: a existência de uma substância química capaz de produzir uma determinada resposta no organismo vivo; a identificação do sistema sobre o qual a substância pode agir e a necessidade de que a resposta possa ser considerada nociva ao organismo¹. Para compreender melhor como os agentes químicos afetam o organismo, necessitamos entender dois importantes parâmetros da toxicologia: a toxicocinética e a toxicodinâmica.

A toxicocinética é o estudo da relação entre a quantidade de um agente tóxico que atua sobre o organismo e a concentração do mesmo no plasma, relacionando os processos de absorção, distribuição e eliminação do agente, em

função do tempo. O efeito nocivo é geralmente proporcional à concentração do agente tóxico no sítio de ação denominado também de tecido alvo. Conhecendo a concentração do tóxico no sítio de ação, pode-se avaliar melhor o dano ali causado¹⁴.

Através da toxicocinética podem-se avaliar a dinâmica dos agentes tóxicos no organismo. Esta cinética pode ser afetada, por exemplo, pela via de acesso ao organismo. Como vias de introdução principais, temos: a transcutânea, a digestiva e a respiratória. Pela absorção, os compostos químicos conseguem atingir a corrente sanguínea. Estes compostos atravessam várias membranas (barreiras), tais como o epitélio estratificado da pele, pulmões, trato gastrointestinal e endotélios capilares¹⁴.

A toxicodinâmica é o estudo da natureza da ação tóxica exercida por substâncias químicas sobre o sistema biológico, sob os pontos de vista bioquímico e molecular. A elucidação dos mecanismos da atividade tóxica dos agentes químicos, assim como a avaliação das lesões causadas no organismo podem ser realizadas experimentalmente, utilizando-se animais inteiros ou órgãos e tecidos isolados¹⁴.

Todas as substâncias químicas tóxicas produzem seus efeitos alterando as condições fisiológicas e bioquímicas normais das células. Alguns destes compostos atuam indistintamente sobre qualquer órgão, causando irritação e corrosão nos tecidos de contato. Já outros são mais seletivos no seu modo de ação e causam injúrias a um tipo de órgão ou estrutura, chamado estrutura alvo, sem lesar outros. As estruturas alvo geralmente são moléculas protéicas que exercem importantes funções no organismo, dentre elas: enzimas, moléculas transportadoras, canais iônicos e receptores. Todos os efeitos tóxicos são conseqüentes às alterações fisiológicas e bioquímicas normais dos órgãos¹⁴.

O organismo por outro lado tem suas defesas. Uma destas é a biotransformação, que é um fenômeno pelo qual o organismo tenta inativar os agentes tóxicos. A biotransformação é definida como toda alteração que ocorre na estrutura química da substância, no organismo. Os xenobióticos que adentram o organismo, após sofrerem alterações na estrutura química, são excretados através de urina, bile, fezes, ar expirado, leite, suor e outras secreções, sob forma inalterada ou modificada quimicamente¹⁴.

Outra importante forma de defesa do organismo é a excreção. Através da excreção a substância pode ser eliminada. Difere da eliminação por biotransformação, pois, neste processo as substâncias simplesmente mudam de estrutura, mas continuam no organismo, sob a forma de metabólitos. Os agentes tóxicos são excretados através de diferentes vias e, na maioria das vezes, sob forma de produtos mais hidrossolúveis, após sua biotransformação. Como vias principais de excreção temos a urinária, a fecal e a pulmonar¹⁴.

1.6.2 Avaliação da Toxicidade

A toxicidade é a propriedade potencial que as substâncias químicas possuem, em maior ou menor grau, de instalar um estado patológico em consequência de sua introdução e interação com o organismo. A intensidade desta gravidade depende do composto em questão, do organismo, concentração e sítio específico de ação¹.

A avaliação toxicológica compreende a análise dos dados toxicológicos de uma substância ou composto químico com o objetivo de classificá-lo toxicologicamente e, ao mesmo tempo, fornecer informações a respeito da forma correta de seu emprego, bem como as medidas preventivas e curativas quando do uso inadequado¹.

Estes dados são obtidos através de experimentos laboratoriais em animais, ensaios com microorganismos ou informações sobre registro de casos de intoxicações em seres humanos¹. Esta toxicidade é dividida em: aguda, crônica, efeitos neurotóxicos, carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos.

A toxicidade aguda de um composto químico é definida pela quantidade mínima deste pelo peso corpóreo (mg/Kg) suficiente para provocar a morte de 50% de um lote de animais submetidos à experiência e é indicada pela sigla DL50. Para o bioensaio da DL50 (dose letal a 50% dos animais submetidos ao teste) pelo menos quatro doses crescentes do composto químico são selecionadas de tal maneira que a menor dose não provoque mortalidade nos animais do grupo e

a maior dose provoque 100% de mortes¹ .

A toxicidade crônica é avaliada levando em conta exposições de curto, médio e longo prazo. O número de animais submetidos aos experimentos e o tempo de exposição aumentam dependendo do tipo de exposição, se curta ou longa¹ . Estes estudos permitem observar o potencial carcinogênico da substância desde que a dose escolhida seja correta¹⁴ .

A neurotoxicidade pode ser definida como sendo a capacidade de um composto químico em provocar efeitos adversos no sistema nervoso central, em nervos periféricos e órgãos do sentido. Estes efeitos são considerados reversíveis quando ocorrem mudanças funcionais temporárias, e irreversíveis quando envolvem mudanças estruturais com degenerações das células nervosas¹ .

A carcinogênese ou oncogênese é um processo anormal, não controlado, de diferenciação e proliferação celular, inicialmente localizado, mas que pode ser disseminado pelo organismo provocando a sua morte. Este processo pode ser identificado desde o seu início, quando alterações bioquímicas e fenotípicas das células, num contínuo em direção à malignidade. Portanto, existem diferentes alterações relacionadas ao câncer: moleculares, das organelas subcelulares, celulares dos órgãos e do organismo¹ .

A carcinogenicidade pode ocorrer através dos carcinógenos químicos. Os agentes químicos de atuação direta são normalmente compostos eletrofílicos, isto é, que reagem com regiões carregadas negativamente de outros compostos. A maioria, no entanto, age indiretamente, necessitando ser metabolizada para adquirir potencial carcinogênico. Neste caso, a conversão em carcinógeno ocorre pela introdução de centros eletrolíticos na molécula inativa. Esta ativação ocorre paradoxalmente em consequência da ação do sistema de detoxificação do organismo, que tem por função tornar os elementos nocivos solúveis em água para que sejam eliminados pela urina¹⁴ .

A mutagenicidade envolve alteração do material genético de uma célula que não resulta de segregação ou recombinação. O processo quando não é letal para a célula pode propagar-se pelo organismo em crescimento caracterizando uma mutação somática, ou transmitir-se às gerações posteriores caracterizando uma mutação germinal¹ .

As mutações podem ser pontuais ou induzidas. As pontuais afetam um único par de bases nitrogenadas e são consideradas as principais causas das doenças genéticas¹⁴. A mutação induzida é aquela onde a ocorrência de mutações pode ser aumentada pela exposição do organismo aos agentes denominados mutagênicos. Esta mutação envolve agentes químicos ou físicos. Os agentes químicos podem mimetizar a estrutura da base, agir diretamente sobre a base, alquilar a base ou intercalar-se ao DNA. Os agentes físicos são representados pelos diferentes tipos de radiação a que os organismos vivos estão expostos. Destacam-se a radiação ionizante (raios X e partículas atômicas) e a radiação ultravioleta¹⁴.

A teratologia é uma ciência que estuda diferentes ramos de pesquisa para buscar subsídios que permitam avaliar de maneira mais segura a exposição embriofetal aos agentes exógenos químicos, físicos ou biológicos. Engloba dois ramos de pesquisa. Um que estuda a má formação congênita e sua utilização no campo epidemiológico correlacionado a gênese de determinada anomalia com o agente etiológico. O outro estuda as causas que determinam o aparecimento das malformações, chamado de Teratogênese¹.

Após a fecundação, para que o conceito tenha um desenvolvimento normal são necessários dois fatores: o meio ambiente intra-uterino e a herança genética adequada. É na harmonia entre esses dois fatores que seu desenvolvimento se processa. Porém, ao longo dos anos, os relatos de má formação foram se revelando intrinsecamente ligados à ação de vírus, medicamentos e agentes químicos¹. Estes compostos podem provocar efeitos tóxicos durante todo o ciclo reprodutivo de um mamífero, inclusive da espécie humana¹⁴.

A avaliação do efeito teratogênico de um composto químico envolve três fases: avaliação do potencial tóxico dos compostos sobre a fertilidade e desempenho reprodutivo, administração de doses da substância química a fêmeas grávidas e administração do toxicante no último terço da gestação até o desmame¹. Desta forma é possível avaliar todas as fases da reprodução.

1.6.3 A poluição do ar e os efeitos sobre a saúde

Como seria esperado, o maior efeito da poluição do ar para a saúde humana ocorre nos pulmões. O aumento da concentração do ozônio e dióxido de enxofre afeta diretamente as pessoas que sofrem com episódios de asma².

O ozônio pode atingir concentrações maiores que 200 ppbv e causar efeitos nocivos à saúde humana, crescimento de plantas, materiais e mudanças climáticas. Experimentos com voluntários humanos têm mostrado que o ozônio produz irritação breve em respirações curtas e dores no tórax em respirações profundas. Mesmo pessoas saudáveis e jovens muitas vezes experimentam estes sintomas enquanto praticam exercícios em ambientes externos como andar de bicicleta ou jogando em episódios de *smog*².

Um dos principais efeitos é o decréscimo da resistência às doenças de infecção devido à destruição das células do pulmão. Exposição a concentrações crescentes de ozônio de 80 > 240 ppbv, resultam em decréscimo no volume da força expiratória em 1s e reduz a performance humana sob condições estressantes. Muitos cientistas acreditam que a exposição crônica a altos níveis de ozônio urbano, por exemplo, leva ao envelhecimento prematuro dos tecidos do pulmão. Em nível molecular o ozônio prontamente ataca as substâncias contendo componentes com duplas ligações, as quais ocorrem em tecidos biológicos no pulmão².

Apesar da concentração dos poluentes variar significativamente entre os ambientes, os níveis dos poluentes comuns do ar são encontrados em maior concentração nos ambientes internos que externos. A inadequada ventilação com práticas como: queima de carvão, madeira, resíduos de colheita e outros combustíveis de biomassa não processados criam fumaça e poluição por CO que leva a doenças respiratórias numa quantidade imensa de pessoas, particularmente mulheres e crianças².

A inalação parece ser a rota mais importante para os COVs, apesar da exposição dermal e oral serem também importantes. É importante observar: 1) se a absorção do COV, a qual pode diferir em três rotas, leva ultimamente a distribuição comparável do COV e seu metabólito no corpo de animais e homens; e 2) qual propriedade física ou química responde por um papel importante na distribuição.

Entre estas propriedades: lipofilicidade e solubilidade em água são extremamente importantes para o comportamento do composto no2 corpo .

Além da distribuição, a biotransformação é importante para detoxificação ou ativação dos COVs. Em muitos casos o fígado é a mais importante rota de modificação dos COVs e se torna o caminho pelo qual o metabólito se torna solúvel em água ou capaz de sofrer conjugação com outros compostos produzidos no corpo. O metabólito também pode sofrer redução para tornar-se solúvel em água. Uma vez nesta rota, eles podem ser eliminados nas vias urinárias ou exalação² .

Os compostos lipofílicos e metabólitos podem ser eliminados via entero hepática. O rim assim tem a função de diminuir os COVs ou a eliminação do metabólito pode ser prejudicada. A ocorrência e o início das propriedades tóxicas dos COVs são governada por seu comportamento tóxico cinético em termos quantitativo e qualitativo. A concentração do COV ou seu metabólito, e os efeitos tóxicos definitivos nos órgãos pode diferir nas diferentes rotas de exposição² .

No caso de exposição por inalação as condições que influenciam a toxicocinética e a concentração final em um tecido de um COV ou metabólito nos humanos ou animais incluem: 1) nível de exposição e duração; 2) ventilação pulmonar; 3) difusão do solvente através da membrana alvéolo-capilar; 4) solubilidade do COV no sangue; 5) circulação do sangue através dos pulmões e outros órgãos; 6) difusão dos compostos através dos tecidos e 7) solubilidade dos COVs nos tecidos. Estas condições podem ser modificadas pelo cigarro, exercícios físicos, stress e outros fatores como doenças ligadas ao sistema respiratório² .

1.6.4 Rotas de exposição

As substâncias químicas podem adentrar em nosso organismo da seguinte forma: inalação (vias aéreas), contato com a pele, olhos e ingestão^{15,3} . A inalação é o tipo mais comum de exposição que ocorre quando respiramos uma substância para nossos pulmões. O alvéolo absorve oxigênio (O₂) e outras substâncias químicas entram no sistema circulatório. A figura 3 representa as principais vias de acesso dos poluentes nos pulmões.

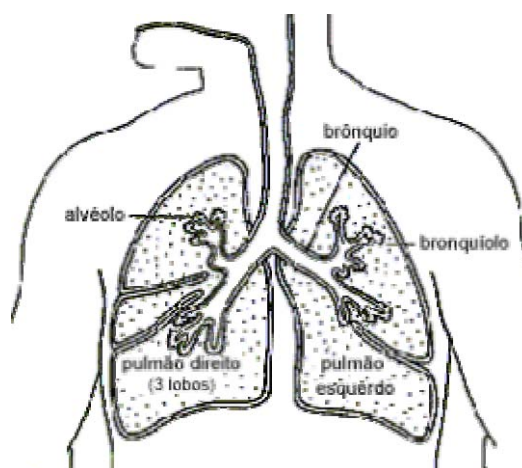


Figura 3 – Representação dos pulmões de um ser humano, mostrando os principais pontos de entrada de poluentes pela respiração.

Alguns compostos causam irritação ao nariz e garganta. Eles podem também causar desconforto, tosse ou dores no peito quando inaladas e vem do contato interno com os brônquios (bronquite química). Outras substâncias podem ser inaladas sem causarem inconvenientes, porém, estas também podem ser danosas¹⁵.

A pele é uma barreira protetiva que ajuda a colocar as substâncias químicas para fora do corpo. Porém, algumas substâncias podem facilmente passar através da pele e entrar no fluxo sanguíneo³. Muitas substâncias, particularmente solventes orgânicos, dissolvem o óleo da pele, levando esta a secar, ressecar e tornar-se suscetível a infecções e absorção de compostos.

Alguns compostos podem queimar e irritar os olhos. Ocasionalmente eles podem ser absorvidos pelo olho e entrar na corrente sanguínea. Os olhos são facilmente prejudicados por compostos químicos, assim qualquer contato dos olhos com substâncias desta natureza devem ser consideradas como sérios incidentes¹⁵.

A última via comum de exposição em locais de trabalho é a ingestão. Compostos podem ser ingeridos se eles são levados pelas mãos, roupas, barba ou acidentalmente contaminados em alimentos, bebidas ou cigarros. Um composto ingerido agirá mais rapidamente se o indivíduo estiver de estômago vazio³.

1.6.5 Exposições múltiplas

Dependendo do tipo de trabalho, o indivíduo está ou pode estar exposto a mais de uma substância. Se assim, este precisa estar consciente das possíveis reações e interações entre os compostos. Uma reação ocorre quando compostos combinam um com o outro para produzir uma nova substância. A nova substância pode ter propriedades diferentes das anteriores e poderia ser até mais perigosa. A *material safety data sheet* (MSDS) para um composto químico freqüentemente lista suas reações potencialmente perigosas e as substâncias as quais não podem ser misturadas a esta ¹⁵.

Outro tipo de interação importante é a potencial, a qual ocorre nos casos onde uma substância que sozinha não causa dano a determinado órgão, mas pode vir a potencializar outra substância. É o caso da acetona que não é danosa ao fígado, porém pode tornar-se quando em conjunto com tetracloreto de carbono. Infelizmente, poucas substâncias são testadas para determinar se interações com outros compostos ocorrem.

As pessoas têm sensibilidades diferentes aos efeitos dos compostos. Em virtude disto, é muito importante que limites sejam estabelecidos. Atualmente existem as *threshold limit values* (TLVs), que estabelecem um padrão de qualidade do ar adequado para a exposição a determinado composto químico. Esta prática de monitoramento é comumente utilizada por engenheiros sanitários ou técnicos de segurança nas empresas ¹⁵. Três categorias de TLV podem ser distinguidas:

- *Threshold limit value-time-weighted average* (TLV-TWA), que é a concentração média (em massa) num determinado tempo para 8 horas normais de trabalho e 40 horas semanais de trabalho.
- *Threshold limit value-short-term exposure limit* (TLV-STEL), a concentração na qual os trabalhadores podem ser expostos por um curto período de tempo, contanto que a TLV-TWA diária não seja excedida.
- *Threshold limit value-ceiling* (TLV-C), a concentração que não deve ser excedida durante o momento da exposição. Para muitas substâncias um monitoramento instantâneo não é possível. Nesses casos as substâncias são amostradas por cerca de 15 minutos.

Um fator complicante no estudo da exposição ocupacional é a multiplicidade de compostos. Na indústria de tintas, por exemplo, diferentes solventes são usados ao mesmo tempo, como aguarrás, tolueno, xileno, álcoois, cetonas e aldeídos. Como muitos solventes tem efeitos gerais e específicos, é difícil descrever a relação efeito/dose quando existe a exposição múltipla¹⁶.

A exposição aos COVs pode ser diferente, dependendo de como as pessoas são expostas. Um trabalhador da indústria está mais tempo exposto a maiores concentrações que a população em geral, que também está exposta aos compostos, porém de forma diluída na atmosfera¹⁶.

1.6.6 Análise de Risco

Apesar de existirem limites considerados seguros, os trabalhadores ou pessoas envolvidas com produtos químicos devem usar o bom senso e prevenir-se, pois nem sempre estes limites são tão seguros devido a:

- Apesar dos limites de exposição serem usualmente baseados nas melhores informações disponíveis, estas informações, particularmente para efeitos crônicos podem ser incompletas. Frequentemente, os cientistas aprendem sobre os efeitos crônicos a saúde somente após alguns trabalhadores terem sido expostos a uma substância por muitos anos e então as novas informações são aprendidas e os limites de exposição são mudados.
- Os limites são estabelecidos para proteger a maioria dos empregados. Por outro lado, existirão trabalhadores que serão afetados por compostos químicos a níveis inferiores aos limites devido à diferença na sensibilidade. Pessoas que realizam mais esforços físicos respiram mais ar e inalam mais compostos conseqüentemente, e assim podem absorver quantidades excessivas das substâncias.
- Os limites de exposição não levam em conta as interações químicas. Quando duas ou mais substâncias estão no mesmo local de trabalho têm o mesmo efeito a saúde, os engenheiros sanitários usam a fórmula matemática para ajustar os limites de exposição para estas substâncias. Esta fórmula é aplicada para os compostos químicos que têm efeitos adicionais, mas não para estes com efeitos sinérgicos ou potencializados.
- Os limites de exposição usualmente são fornecidos para concentração do composto químico no ar e são estabelecidos para limites de exposição por inalação. O limite de exposição no ar pode não prevenir a exposição excessiva através do contato com a pele ou ingestão¹⁵.

A redução da exposição depende basicamente de conhecimento sobre o assunto, engenharia de controle e dos equipamentos de proteção individual. As pessoas que trabalham com compostos químicos devem conhecer o nome do composto, sua toxicidade e outros perigos relacionados. As empresas devem fornecer informações e treinar seus funcionários a lidar seguramente com as substâncias tóxicas.

O meio mais adequado de obter estas informações é através das FISPQs (ficha de informações de segurança de produtos químicos) ou MSDS (*material safety data sheet*). Nestas fichas constam além de informações toxicológicas e riscos relacionados ao produto, informações sobre os EPIs (equipamentos de proteção individual) indicados para manipulação de determinada substância química.

As empresas podem obter estas fichas no ato da compra de um produto e assim podem disponibilizá-las a seus colaboradores. Por outro lado, a composição química precisa é uma informação do proprietário do produto (segredo comercial) e as informações sobre a toxicidade do produto pode ser incompletas ou não confiáveis.

As empresas em geral devem buscar alternativas que reduzam ao máximo a exposição de seus trabalhadores. Neste sentido podem ser necessárias algumas adequações, como: isolamento de equipamentos, instalação de exaustores, substituição de um composto nocivo por outro não nocivo ou menos perigoso, etc.

1.7 LEGISLAÇÕES SOBRE A PROTEÇÃO AO MEIO AMBIENTE

1.7.1 Ambiente atmosférico

A legislação brasileira estabelece dois tipos de padrões de qualidade do ar atmosférico: primários e secundários. A resolução CONAMA nº 003 de 28 de junho de 1990 prevê que as concentrações de poluentes acima dos padrões primários de qualidade do ar, poderão afetar à saúde da população, podendo ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes

atmosféricos. Já os padrões secundários são as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e flora, aos materiais e meio ambiente em geral, podendo ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes. Nas tabelas 2 e 3 são apresentados os padrões nacionais de qualidade do ar atmosférico e critérios para episódios agudos de poluição do ar atmosférico de acordo com a resolução CONAMA nº 003.

Tabela 2 – Padrões nacionais de qualidade do ar de acordo com a resolução CONAMA nº 003

Poluente	Tempo de amostragem	Padrão primário $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Padrão secundário $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Método de medição
Partículas totais em suspensão	24 horas	240	150	Amostrador de grandes volumes
	MGA (1)	80	60	
Dióxido de enxofre	24 horas	365	100	Pararosanilina
	MAA (2)	80	40	
Monóxido de carbono	1 hora	40.000	40.000	Infravermelho não dispersivo
	8 horas	35 ppm	35 ppm	
		10.000 (9 ppm)	10.000 (9 ppm)	
Ozônio	1 hora	160	160	Quimiluminescência
Fumaça	24 horas	150	100	Refletância
	MAA (2)	60	40	
Partículas inaláveis	24 horas	150	150	Separação inercial / filtração
	MAA (2)	50	50	
Dióxido de nitrogênio	1 hora	320	190	Quimiluminescência
	MAA (2)	100	100	

(1) Média Geométrica Anual

(2) Média Aritmética Anual

Tabela 3 - Critérios para episódios agudos de poluição do ar

Parâmetros	Níveis		
	Atenção	Alerta	Emergência
Dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24 h	800	1600	2100
Partículas Totais em Suspensão (PTS) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24 h	375	625	875
SO ₂ x PTS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24 h	65.000	261.000	393.000
Monóxido de carbono (ppm) – 8 h	15	30	40
Ozônio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 1 h	400*	800	1000
Partículas Inaláveis ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24 h	250	420	500
Fumaça ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24 h	250	420	500
Dióxido de Nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 1 h	1.130	2.260	3.000

1.7.2 Ambiente de trabalho

Existem normas específicas para as empresas que podem oferecer algum tipo de risco à saúde do trabalhador. A norma regulamentadora NR 7 do Ministério do Trabalho e Emprego, prevê que as empresas são obrigadas a elaborar e implementar o programa de controle médico de saúde ocupacional – PCMSO. O PCMSO tem caráter de prevenção, rastreamento e diagnóstico precoce dos agravos à saúde relacionados ao trabalho, inclusive de natureza subclínica, além de constatação da existência de casos de doenças profissionais ou danos irreversíveis à saúde dos trabalhadores.

A NR 4 do Ministério do Trabalho e Emprego, regulamenta que as empresas devem manter Serviços Especializados em Engenharia de Segurança e em Medicina do Trabalho com a finalidade de promover a saúde e proteger a integridade do trabalhador no local de trabalho. A norma ainda indica o número de profissionais responsáveis por este trabalho relacionado ao número de empregados e ao grau de risco da empresa. A indústria de tintas é citada na norma e apresenta risco 3, num classificação que varia de 1 a 4, sendo 4 o de maior risco.

Alguns compostos orgânicos voláteis são monitorados segundo a

NR 7, entre eles podemos citar: etil benzeno, metil etil cetona, n-hexano, metanol, tetracloroetileno, tolueno e xileno. Estes compostos estão previstos nos parâmetros para monitoração da exposição ocupacional a alguns riscos a saúde. Os exames são feitos na admissão e demissão, além dos exames em períodos pré-estabelecidos.

Outra importante ferramenta utilizada para assegurar saúde plena ao trabalhador durante sua vida laboral é a monitoração biológica. Esta visa estimar a biodisponibilidade do agente tóxico (dose interna). Outras vantagens desta metodologia estão em: o organismo humano integra a exposição total numa dose interna, que representa a introdução do toxicante por diferentes vias, através do ar, da água, alimentos, medicamentos e bebidas; a dose interna está mais bem relacionada com os efeitos para a saúde; cada indivíduo é um guia de sua própria exposição; permite, numa mesma amostra biológica, a determinação de outros parâmetros relacionados à saúde do indivíduo exposto ocupacionalmente¹.

Algumas limitações também podem ser citadas. Uma delas diz respeito ao conhecimento perfeito da toxicocinética e/ou toxicodinâmica do toxicante e da relação entre as concentrações que foram absorvidas e o aparecimento dos efeitos nocivos. Sem este conhecimento a monitoração biológica não é válida¹.

Outra limitação é que neste tipo de monitoração, o ser humano é o monitor da exposição, significando uma situação de inconveniência individual, constrangedora e propiciadora de ansiedades, emoções e seqüelas graves e desnecessárias¹.

O indicador biológico de exposição (IBE) pode ser avaliado tanto em função dos teores do agente químico ou de seus produtos de biotransformação em constituintes diversos do organismo humano, especialmente os níveis plasmáticos e urinários, como pela medida de um efeito bioquímico considerado como específico¹.

Este índice pode também ser avaliado em função de alterações qualitativas e quantitativas de outros parâmetros biológicos. Os indicadores biológicos de exposição permitem o estabelecimento do chamado Índice Biológico Máximo Permitido (IBMP) que exprime os valores limites para a presença do agente tóxico ou de seus produtos de biotransformação nos fluidos biológicos, ou os níveis máximos de alteração na atividade de enzimas ou de outros parâmetros, que podem ser aceitos sem que haja efeitos injuriosos à saúde do indivíduo ocupacionalmente

exposto. Alguns destes indicadores são: estireno, metanol, tolueno e xileno. O IBMP é regulamentado pela Portaria nº 24, de 29 de dezembro de 1994, da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho.

1.7.3 Ambiente interno

Existe também uma resolução que trata de ambientes internos. A resolução 9 de 16 de janeiro de 2003 regulamenta os “Padrões Referenciais de Qualidade do Ar Interior em Ambientes Climatizados Artificialmente de Uso Público e Coletivo”. Alguns compostos químicos aparecem como poluentes de ambientes internos. Entre estes poluentes estão: formaldeído, compostos orgânicos voláteis, semi-voláteis e ozônio. As tabelas 4 mostram os principais poluentes e as principais fontes em ambientes internos.

Tabela 4 – Apresentação dos agentes químicos, fontes de emissão em ambientes internos e medidas de correção previstas na resolução 9 de janeiro de 2003.

Agentes químicos	Principais fontes em ambientes interiores	Principais medidas de correção em ambientes Interiores
CO	Combustão (cigarros, queimadores de fogões e veículos automotores)	Manter a captação de ar exterior com baixa concentração de poluentes; restringir as fontes de combustão; manter a exaustão em áreas em que ocorre combustão; eliminar a infiltração de CO proveniente de fontes externas; restringir o tabagismo em áreas fechadas.
CO ₂	Produtos de metabolismo humano e combustão	Aumentar a renovação de ar externo; restringir as fontes de combustão e o tabagismo em áreas fechadas; eliminar a infiltração de fontes externas.
NO ₂	Combustão	Restringir as fontes de combustão; manter a exaustão em áreas em que ocorre combustão; impedir a infiltração de NO ₂ proveniente de fontes externas; restringir o tabagismo em áreas fechadas.
O ₃	Máquinas copiadoras e impressoras a laser	Adotar medidas específicas para reduzir a contaminação dos ambientes interiores, com exaustão do ambiente ou enclausuramento em locais exclusivos para os equipamentos que apresentem grande capacidade de produção de O ₃ .
Formaldeído	Materiais de acabamento, mobiliário, cola, produtos de limpeza domissanitários	Selecionar os materiais de construção, acabamento e mobiliário que possuam ou emitam menos formaldeído; usar produtos domissanitários que não contenham formaldeído.
Material particulado	Poeira e fibras	Manter filtragem de acordo com NBR-6402 da ABNT; evitar isolamento termo-acústico que possa emitir fibras minerais, orgânicas ou sintéticas para o ambiente climatizado; reduzir as fontes internas e externas; higienizar as superfícies fixas e mobiliários sem o uso de vassouras, escovas ou espanadores; selecionar os materiais de construção e acabamento com menor porosidade; adotar medidas específicas para reduzir a contaminação dos ambientes interiores (vide biológicos); restringir o tabagismo em áreas fechadas.

Fumo de tabaco	Queima de cigarro, charuto, cachimbo, etc	Aumentar a quantidade de ar externo admitido para renovação e/ou exaustão dos poluentes; restringir o tabagismo em áreas fechadas.
COV	Cera, mobiliário, produtos usados em limpeza e domissanitários, solventes, materiais de revestimento, tintas, colas, etc	Selecionar os materiais de construção, acabamento, mobiliário; usar produtos de limpeza e domissanitários que não contenham COV ou que não apresentem alta taxa de volatilização e toxicidade.
COS-V*	Queima de combustíveis e utilização de pesticidas	Eliminar a contaminação por fontes pesticidas, inseticidas e a queima de combustíveis; manter a captação de ar exterior afastada de poluentes.

* Compostos orgânicos semi-voláteis

1.8 Uso dos COVs

Os COVs têm uma ampla gama de aplicações, dentre estas podemos citar: combustíveis, solventes para tintas, vernizes, lacas, colas e pesticidas, limpeza e secagem de metais e instrumentos, além de intermediários de sínteses de outros compostos químicos¹⁶. Entre as fontes principais, temos os veículos automotores e as fontes industriais como os principais contribuintes para contaminação do ambiente externo e diversas outras fontes para ambientes internos, como: sub produtos de combustão, materiais de construção, mobília, tintas, vernizes, adesivos, equipamentos de escritório e materiais de consumo¹².

Tem se evidenciado que os materiais de construção constituem um dos maiores contribuintes da poluição interna. Estes materiais emitem COVs especialmente durante o período inicial ou renovação da construção¹⁷. A velocidade de emissão dos COVs depende da difusão deste no material e a evaporação dos COVs na superfície do material. Quando se aumenta a velocidade do ar, pode haver um aumento da taxa de evaporação do COV devido ao aumento do coeficiente de transferência de massa¹⁷.

O ar ambiente, particularmente os ambientes urbanos densamente populosos contém uma variedade de carcinógenos humanos conhecidos, incluindo compostos orgânicos como o benzo[a]pireno e benzeno¹⁸.

1.9 COVs E AS TINTAS IMOBILIÁRIAS

Desde a antiguidade nossos antepassados utilizavam tintas a base de gomas, albumina, gelatina, cera de abelha, piche, pigmentos inorgânicos e orgânicos, cargas minerais, entre outros, com a finalidade de escrever, pintar ou decorar um ambiente. Alguns desenhos feitos com pigmentos a base de óxido de ferro natural, que datam da última Era Glacial, foram encontrados por arqueólogos em cavernas¹⁹. Ao longo dos anos a evolução destas tintas levou aos produtos que conhecemos atualmente, especialmente a partir do século XX.

Sem dúvida, é um produto de grande importância para a humanidade, pois confere beleza e proteção a uma série de materiais como: veículos, edificações, móveis, eletrodomésticos, utensílios domésticos, papéis, etc.

As tintas normalmente são líquidas, viscosas, constituídas de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer um processo de cura quando estendida em película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato¹⁹. Em virtude das diferentes aplicações, existem atualmente tintas a base de solventes orgânicos, a base de água, em pó e de cura por radiação UV, entre outras.

Para se fabricar uma tinta, alguns componentes são fundamentais, entre eles podemos citar: resinas, solventes, aditivos e pigmentos. A tabela 5 apresenta de forma geral, o componente e sua respectiva função nas tintas.

Pode-se perceber que existem muitos aditivos utilizados para auxiliar no processo de fabricação, estabilização, aplicação, secagem, etc. A maior parte destes aditivos possuem compostos orgânicos voláteis, contribuindo para o aumento destes no produto final, a tinta. A tabela 6 apresenta alguns destes insumos e os seus principais riscos à saúde.

As exposições repetidas ou prolongadas às tintas são causas

relativamente mais freqüentes de intoxicação crônica. Dor de cabeça, enxaquecas, distúrbios gastrintestinais, manchas na pele, falta de apetite, impotência sexual ou perda da libido, emagrecimento são alguns dos sintomas e comuns a outras doenças. Além destes, há risco de câncer, tumores e leucemias com certas substâncias. Seria impossível enumerar todas, mas como nas intoxicações agudas, eles variam de acordo com os seus componentes²⁰.

Tabela 5 – Principais componentes e as respectivas funções das matérias-primas utilizadas nas tintas imobiliárias.

Componente	Função
Resina	É a parte não volátil da tinta, que serve para aglomerar as partículas de pigmentos. São obtidas através da indústria química ou petroquímica por meio de reações complexas que originam polímeros capazes de conferir propriedades de resistência e durabilidade ¹⁹ .
Solventes	É um líquido volátil, geralmente de baixo ponto de ebulição, utilizado para dissolver a resina. Os principais solventes utilizados na indústria de tintas são: hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos terpênicos, álcoois, ésteres, cetonas, éteres glicólicos, ésteres de éter glicólico, diéter glicólico, além de nitroparafinas e éter cicloalifático ¹⁹ .
Pigmentos	Material sólido finamente dividido, insolúvel no meio. Utilizado para conferir cor, opacidade, certas características de resistência e outros efeitos. São divididos em pigmentos coloridos, não coloridos e anticorrosivos. Os pigmentos têm a capacidade de fornecer poder de cobertura à tinta, em seu processo de recobrimento do substrato ¹⁹ .
Aditivos	São os ingredientes que, adicionado às tintas, proporcionam características especiais às mesmas ou melhorias nas suas propriedades. Utilizados para auxiliar nas diversas fases de fabricação e conferir características necessárias à aplicação. Os aditivos são utilizados em quantidades relativamente pequenas, porém influem significativamente na manufatura, estabilidade, aplicabilidade, qualidade e aspecto do filme aplicado ¹⁹ . Os aditivos são divididos de acordo com a sua função, assim pode-se citar: os aditivos de cinética, de reologia, de processo e de preservação.

A tabela 6 apresenta algumas matérias primas utilizadas nas indústrias de tintas, as respectivas funções e os riscos à saúde humana.

Tabela 6 – Alguns produtos, suas respectivas funções e riscos a saúde humana de insumos utilizados na indústria de tintas

Produto	Função	Risco
2,2,4-trimetil-1,3 pentanediol mono isobutirato	Coalescente	Produto praticamente não tóxico por inalação ²¹ .
Aguarrás Mineral	Solvente	Pode provocar dor de cabeça, náuseas, tonteados e confusão mental. Pode causar irritação da pele e vias aéreas superiores. É depressor do sistema nervoso central (SNC) ²² .
Butanol	Solvente	Irritante para o sistema respiratório. Pode causar dores abdominais, náuseas, dores de cabeça, perda da consciência e diarreia.
Butilglicol (2-butoxi etanol)	Coalescente	Exposição prolongada a vapores ou névoa do produto pode causar irritação ao nariz, garganta e trato respiratório, dor de cabeça, tontura, sonolência, náusea e danos aos rins e fígado. Pode afetar o sistema nervoso central; tem efeito narcótico ²³ .
Hexilenoglicol	Coalescente Co-solvente	Irritante para as vias aéreas, olhos e demais mucosas. Ingestão ou inalação de grandes concentrações produz narcose (estado de inconsciência produzido por uma droga). Por inalação, causa sonolência, vertigem, dores de cabeça, irritação nasal e da garganta, perda de apetite, vômito e diarreia. Pode levar a anemia, leucocitose, edema e degeneração gordurosa das vísceras. Pode causar depressão do sistema nervoso central, quando inalado ou ingerido em altas concentrações ²⁴ .
Etanol Isopropanol	Solventes	Exposição prolongada pode causar tosse, deficiência respiratória, vertigens e intoxicação ^{25,26} .
Metil Etil Cetoxima	Anti-pele	Pode causar irritação nas mucosas e vias respiratórias ²⁷ .
Monoetilenoglicol	Coalescente	Névoas ou vapores são irritantes e muito tóxicos ²⁸ .
Octoato de cálcio, zinco, chumbo, cobalto, zircônio	Secantes	Podem causar irritação nas mucosas e vias respiratórias ^{29,30,31,32,33} .
Tolueno Xileno	Solventes	Causa dores de cabeça, náuseas, tonteados e sonolência. Em altas concentrações pode causar perda de consciência e levar a morte. Podem provocar irritação das vias aéreas superiores; irritação ou queimadura local à pele; irritação ou queimadura, com eventual lesão a córnea quando em contato com olhos; quando inalado pode provocar pneumonia química. Efeitos crônicos: dermatite por ressecamento. É depressor do sistema nervoso central (SNC) ^{34,35} .

Os fabricantes de revestimentos (incluindo tintas) fazem parte de uma estratégia que visa reduzir a emissão de COVs em muitos países. A norma 66 foi a primeira regulamentação controlando a composição de solventes na indústria de revestimentos, adotada pela *Los Angeles Air Pollution Control District*. Esta regulamentação restringe severamente a fração de hidrocarbonetos aromáticos, bem com cadeias cetônicas, que poderiam ser usadas com mistura em solventes, e foi requerida reformulação de muitos sistemas para reduzir a quantidade destes compostos³⁶ .

2 OBJETIVOS

O trabalho tem como objetivo identificar as diferenças qualitativas e quantitativas em termos de emissão de compostos orgânicos voláteis entre quatro tintas imobiliárias, três à base de água e uma à base solvente, visando informar aos usuários destes produtos sobre eventuais problemas decorrentes do uso destas tintas para o meio ambiente, saúde ocupacional e bemestar geral da população.

Disseminar os resultados para contribuir com informações aos órgãos competentes para que estes possam mobilizar a cadeia produtiva de tintas no sentido de minimizarem o impacto dos COVs no meio ambiente e especialmente na saúde dos seres humanos através do desenvolvimento de produtos com baixo conteúdo de compostos orgânicos voláteis.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em 1996, Sparks e colaboradores³⁷ desenvolveram um modelo matemático para prever a curva de decaimento da concentração de alguns COVs (octano, nonano, decano, undecano e dodecano) presentes em esmaltes alquídicos, *stains* para madeira, vernizes e ceras. Concluíram que o modelo pode ser aplicado com sucesso para prever decaimentos destes COVs em câmaras de teste.

Chang e Guo³⁸ estudaram em 1998, a cinética de decaimento da emissão do hexanal em tintas alquídicas pelo método da câmara. Encontraram um decaimento lento deste aldeído, prolongando assim os riscos aos ocupantes do ambiente pintado com este tipo de produto.

Em 1998, Knudsen¹⁷ e colaboradores estudaram a emissão de COVs em tintas de parede aplicadas em placas de gesso. Entre os COVs encontrados estavam: 2-butoxi etanol, texanol (2,2,4-trimetil-1,3 pentanediol mono isobutirato) e 1,2 propanodiol.

Um estudo realizado em restaurantes, shopping centers, casas, escolas e escritórios por Guo *et al*³⁹ em 2002 na cidade de Hong Kong medindo BTEX, mostrou a razão I/E, isto é, a concentração de poluentes no ambiente interno e externo. Com exceção do ambiente escolar, a razão I/E foi maior que 1 para quase todos os compostos analisados nos outros quatro ambientes. A maior razão ocorreu nos shoppings *centers*, onde o xileno chegou a ter uma razão I/E de 3,398.

Popa e Haghghat¹⁰ publicaram um artigo na *Building and Environment* em 2003, mostrando a influência do substrato pintado com tinta à base de água na adsorção/desorção de alguns COVs, entre eles: tolueno, etil acetato e ciclo hexano. Descobriram que a intensidade da sorção está ligada as propriedades químicas dos COVs, as propriedades físicas dos materiais, a espessura do filme da tinta, entre outros. Porém mostra que as tintas além de fontes de emissão, também podem ser absorventes de COVs.

Kwangsam Na e colaboradores⁴⁰ publicaram um artigo em 2004 sobre estudo realizado com solventes utilizados para tintas na Coréia do Sul. Concluíram que tolueno e xileno são os compostos mais abundantes na composição

dos solventes para tintas.

Em 2004, Zhang e Niu⁴¹ concluíram que os compostos polares são mais facilmente absorvidos e prontamente desorvidos em materiais de construção e ornamentais em relação aos compostos apolares. O estudo avaliou as várias partes de um ambiente (teto, piso e parede), avaliando gesso, carpete e papel de parede, respectivamente. Também concluiu que o aumento da velocidade de troca de ar nas primeiras 24 horas pode ajudar a decrescer a concentração de COV num ambiente, porém após este período, em valores de velocidade de troca maiores que 2 h^{-1} , esta medida tem pouco mérito.

No Brasil, a maioria dos trabalhos tem como objetivo a medição dos COVs totais. Foram realizados alguns estudos que confirmam as conclusões obtidas em Hong Kong por Guo *et al* em 2002³⁹. Brickus e colaboradores⁴² avaliaram a qualidade do ar de interiores em um edifício no Rio de Janeiro. As concentrações de COVs totais estavam na faixa de 304,3 a 1679,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o ar interno e 22 a 643,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o ar externo. A relação I/E foi maior que 1, indicando que os COVs encontrados no ar interno são originados principalmente de fontes internas ou há mecanismos de concentração.

Leite e colaboradores⁴³ avaliaram BTX em vários locais no Rio de Janeiro. A concentração média de BTX encontrada para escritórios foi de 24,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para benzeno, 200,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para tolueno e 40,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para xilenos. Para o ar urbano a concentração foi de 8,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para benzeno, 37,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para tolueno e 11,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para xilenos. Em locais industriais os valores encontrados foram de 3,9 mg/m^3 para benzeno, 51,1 mg/m^3 para tolueno e 496,3 mg/m^3 para xilenos. Os valores de BTX medidos no escritório e ar urbano mostram que as pessoas podem estar expostas a concentrações de BTX prejudiciais à saúde.

Uemoto e Agopyan^{44,45,46} realizaram dois estudos com tintas látex e esmalte alquídico em tintas líquidas e filmes com tempos de secagem de um dia e sete dias utilizando a metodologia de *headspace*. Eles encontraram uma grande concentração de COVs no esmalte alquídico e uma menor concentração na tinta látex. Porém, o número de substâncias nocivas à saúde foi bastante significativa.

No último congresso internacional do *Healthy Buildings*, realizado em Lisboa em junho de 2006, muitos trabalhos voltados à qualidade do ar de

interiores foram apresentados. Suzuki *et al*⁴⁷ realizaram medidas de emissão dos COVs e formaldeído em materiais selantes na câmara de testes. Aquino Neto e colaboradores⁴⁸ mediram aldeídos e COVs em um ambiente *indoor* no Rio de Janeiro, Brasil. Décio *et al*⁴⁹ estudaram COVs nas emissões de compostos naturais e sintéticos na instalação de pisos. Jang e colaboradores⁵⁰ também estudaram a emissão de COVs em novos apartamentos na Coréia. Narita *et al*⁵¹ realizaram um estudo de emissão de COVs decorrentes de adesivos e tintas utilizadas em equipamentos eletrônicos.

Por outro lado, foram apresentados também vários estudos propondo métodos de redução dos COVs *indoor*. Fang e Saebjornsson⁵², além de Fisk *et al* propuseram a oxidação fotocatalítica por radiação UV como uma opção para reduzir COVs. O estudo de Salthammer e colaboradores⁵⁴ também propõe a oxidação fotocatalítica utilizando TiO₂ como uma solução para redução de COVs em interiores. Fang e Saebjornsson⁵² alcançou redução de 94% na concentração dos COVs por oxidação fotocatalítica por radiação UV, mostrando que esta é uma técnica bastante promissora.

4 METODOLOGIA ANALÍTICA PARA A DETERMINAÇÃO DE COVS EMITIDOS DO MATERIAL EM ESTUDO

4.1 SEPARAÇÃO DOS COVs POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

É um método físico de separação dos componentes de uma mistura através de uma fase gasosa móvel sobre um sorvente estacionário. A cromatografia gasosa em seu início foi dividida em duas categorias principais: cromatografia gás-líquido (CGL), neste caso, ocorre a partição de uma amostra entre uma fase gasosa móvel e uma camada delgada de líquido não volátil que recobre um suporte inerte, e a cromatografia gás sólido (CGS) que emprega um sólido com grande área superficial como fase estacionária. Como a grande maioria das aplicações atuais é de CGL, essa terminologia foi abandonada, empregando-se apenas, cromatografia gasosa (CG)⁵⁵.

A cromatografia gasosa é utilizada para a separação de compostos volatilizáveis, isto é, os analitos a serem separados devem apresentar uma razoável pressão de vapor à temperatura de separação. Do mesmo modo, à medida que aumenta o caráter iônico do composto e, portanto diminui a sua volatilidade, também é reduzida a possibilidade de separação via cromatografia gasosa⁵⁵.

A dessorção térmica é realizada antes que o equilíbrio estático do sistema seja atingido no material volátil, a amostra é mantida num tubo aquecido através do qual um gás inerte passa continuamente. A dessorção térmica é adequada para análise de amostras sólidas. Também é bastante utilizada para determinação de compostos traços nível vapor de amostras atmosféricas^{56,57,58}.

Os principais detectores utilizados em cromatografia gasosa são: detector de ionização de chama, de condutividade térmica, de captura de elétrons, nitrogênio / fósforo, de chama fotométrico, fotoionizador, de condutividade eletrolítica e de espectrometria de massa. O de ionização de chama é o detector mais popular utilizado em cromatografia gasosa. Este é fácil de usar, tem uma resposta estável e é sensível aos compostos orgânicos^{56,57,58}.

A cromatografia gasosa – espectrometria de massa (CG-EM) se

mostra a mais eficiente técnica de separação, detecção e caracterização de componentes de misturas orgânicas complexas. Comparado com outras técnicas, o CG-EM dispõe performances ótimas para materiais voláteis e semi-voláteis quando o tamanho da amostra por componente está em baixas concentrações, por exemplo em nanogramas. Considerada em sua mais simples forma, a espectrometria de massa é um instrumento para produção e medida da massa de íons. No caso de moléculas orgânicas, a massa e a relativa abundância de íons moleculares (M^+) ou pseudo-moleculares ($[M + H]^+$) e íons fragmentados são a reflexão direta da estrutura molecular^{56,57,58}.

4.2 MÉTODOS UTILIZADOS PARA O PREPARO DE AMOSTRAS

O *headspace* é uma técnica excelente e sensível, utilizada para analisar compostos em baixas concentrações. Nesta técnica, na qual o analito é, necessariamente, mais volátil que a matrix, este volatiliza preferencialmente, podendo ser determinado sem os interferentes de outros componentes da amostra, através da análise do vapor desprendido do analito. A principal característica do *headspace* é a possibilidade da determinação de componentes voláteis da amostra a ser estudada de forma direta⁵⁹.

Além disso, o *headspace* torna-se insubstituível e muito eficiente, pois possibilita a introdução da amostra sem pré-tratamento no cromatógrafo a gás. Isto torna-se mais crítico principalmente devido a baixa detectabilidade dos detectores cromatográficos e a indesejável contaminação da coluna por resíduos não-voláteis⁵⁹.

A cromatografia gasosa com *headspace* estático é uma técnica usada para a concentração e análise de compostos orgânicos voláteis. A popularidade desta técnica tem crescido e tem ganhado aceitação mundial. Algumas aplicações comuns incluem: análises industriais, resíduos de solventes em produtos farmacêuticos, álcool no sangue, monômeros em polímeros e plásticos, essências em bebidas e produtos alimentícios, e fragrâncias em perfumes e cosméticos. As

amostras devem ser preparadas para maximizar a concentração de componentes voláteis no *headspace*, e minimizar a contaminação indesejada de outros compostos na amostra que será analisada⁶⁰⁻⁷⁰. A figura 4 representa as fases em equilíbrio num frasco de *headspace*.

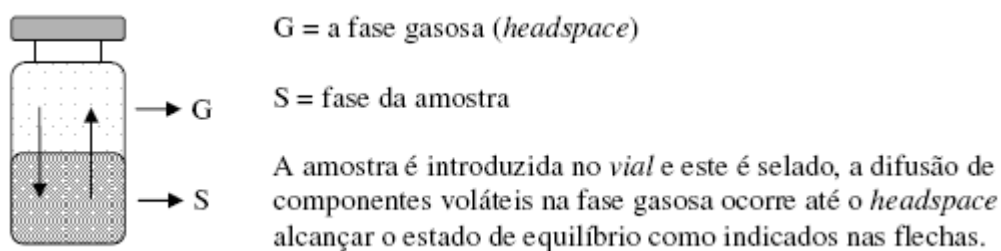


Figura 4 – Representação esquemática do equilíbrio num frasco de *headspace*.

Outra metodologia comum utilizada para análise de compostos orgânicos voláteis é o método que utiliza câmaras seladas. Existem dois tipos comuns de câmaras: uma conhecida como Climplaq e a outra como *FLEC (Field and Laboratory Emission Cell)*¹¹. Estas câmaras podem ser confeccionadas em vidro, aço inoxidável ou alumínio. Possuem sistema que controla a temperatura, umidade relativa e velocidade do ar. Possuem volumes variados e são bastante apropriadas para testes de quantificação de compostos. Estas câmaras também possibilitam análise sensorial dos materiais. A amostragem é feita de forma automática, integrada a um cromatógrafo com detector DIC ou espectrômetro de massa.

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 FORMULAÇÃO DAS TINTAS IMOBILIÁRIAS

Foram realizadas formulações de quatro diferentes composições de tintas imobiliárias: esmalte sintético branco neve alto brilho (ES), tinta acrílica branco neve fosco (TAN), esmalte acrílico branco neve alto brilho (EA), e tinta acrílica baixo odor branco neve fosco (TBO). Estas formulações foram produzidas e suas propriedades físico-químicas analisadas em uma indústria de tintas da região de Londrina no Paraná. Estas propriedades são apresentadas na tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades físico-químicas das tintas imobiliárias utilizadas para análise.

Produto	Sólidos (%)	Densidade (g/mL)	RC seca* (%)	pH	Viscosidade (KU)
Esmalte Sint. Branco Neve Alto Brilho (ES)	41,42	1,052	89,4	-	86
Tinta Acrílica Branco Neve Fosco (TAN)	51,86	1,412	93,82	9,27	92
Esmalte Acrílico Branco Neve Alto Brilho (EA)	48,23	1,176	95,2	8,86	92
Tinta Acrílica Baixo Odor Branco Neve Fosco (TBO)	44,88	1,309	88,93	9,34	90

* Razão de contraste

A medida de densidade das tintas foi realizada a 25°C em picnômetro de aço inox (marca TKB). A razão de contraste seca (RC seca) foi obtida através da leitura da reflectância, no espectrofotômetro modelo SP 62 (marca X-Rite), do filme de tinta aplicado com extensor de 100 µm (marca TKB) em cartela preta e branca apropriada. O valor referido foi obtido através do *software* X-Rite versão 7.0. Esta medida reflete o poder de cobertura das tintas. O picnômetro utilizado na medida da densidade, o extensor e a cartela para medida da razão de

contraste são apresentadas na figura 5.

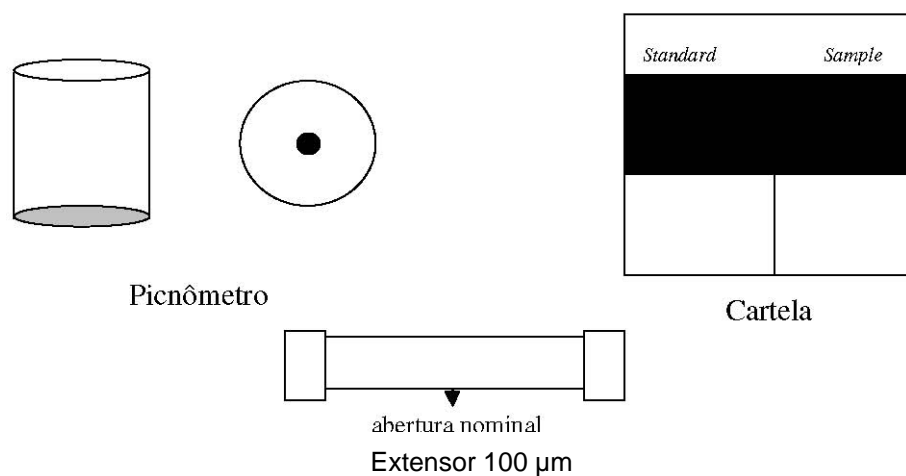


Figura 5 – Representação dos equipamentos típicos utilizados nos testes preliminares das tintas avaliadas.

O viscosímetro Stormer (marca TKB) foi utilizado para medir a viscosidade e os resultados expressos em unidades de Krebs (KU). O pH foi medido em pHmetro (marca Orion) a 25°C. Após os ensaios, os produtos permaneceram um mês em repouso simulando tempo de prateleira. Este tempo representa o tempo que o produto poderá ficar estocada na indústria ou nas lojas especializadas na venda de tintas.

5.2 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE DOS COVs

5.2.1 Matérias-primas utilizadas nas formulações das quatro tintas analisadas

Para análise da fração volátil das matérias-primas utilizadas nas formulações das quatro tintas avaliadas, foram utilizados frascos para *headspace* de 22 mL. Com auxílio de uma espátula metálica, cada matéria-prima foi pesada em balança analítica (marca Marte). Os pesos utilizados para cada tinta foram calculados de acordo com as densidade de cada matéria-prima e são apresentados

na tabela 8.

Tabela 8 – Quantidade em massa utilizada em cada matéria-prima para retirada da fração volátil.

Matéria-prima	Massa (g)
Emulsão Acrílica Estirenada	11,55
Butilglicol	9,91
2,2,4-trimetil-1,3 pentanediol mono isobutirato	10,45
Emulsão Acrílica	11,44
Espessante Acrílico	11,66
Hexilenoglicol	10,12
Emulsão Acrílica Baixo Odor	11,66
Aminas	10,36
Resina Alquídica	10,01
Aguarrás	8,58

Após a pesagem, os frascos (em triplicata) foram vedados e lacrados com septo de silicone/teflon e lacre de alumínio utilizando alicate de pressão apropriado. Para se garantir que não haveria vazamento de gases, todos os lacres eram submetidos a um giro manual. Se este ocorresse dando a impressão do lacre estar solto, novo fechamento era realizado até que o lacre não girasse mais. O próximo passo foi submeter os frascos a um banho em água termostatizado a 40°C por 45 minutos.

Depois do aquecimento, uma alíquota de 1 mL da fase vapor das matérias-primas eram retiradas com auxílio da seringa Hamilton do tipo *H-stick* (marca SGE) previamente aquecida em estufa a 60°C. Este procedimento foi necessário para evitar a condensação da amostra no momento da retirada da fase vapor. Imediatamente, a amostra gasosa era injetada na coluna cromatográfica. A figura 6 representa o frasco e a seringa que foram utilizados nas análises.

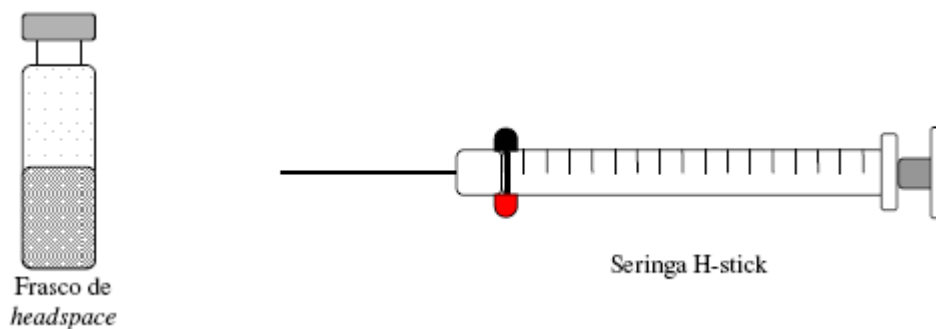


Figura 6 – Materiais utilizados na coleta da fase vapor do *headspace* das tintas.

5.2.2 Preparo das amostras líquidas das tintas analisadas

Para análise da fração volátil das tintas, foram utilizados frascos para *headspace* de 22 mL. Com auxílio de uma espátula metálica, a tinta líquida foi pesada em balança analítica (marca Marte). Os pesos utilizados para cada tinta são apresentados na tabela 9.

Tabela 9 – Quantidade em massa utilizada em cada tinta para retirada da fração volátil.

Produto	Massa (g)
Esmalte Sint. Branco Neve Alto Brilho (ES)	11,572
Tinta Acrílica Branco Neve Fosco (TAN)	15,532
Esmalte Acrílico Branco Neve Alto Brilho (EA)	13,834
Tinta Acrílica Baixo Odor Branco Neve Fosco (TBO)	14,399

Após a pesagem, os frascos (em triplicata) foram vedados e lacrados com septo de silicone/teflon e lacre de alumínio utilizando alicate de pressão apropriado. Para se garantir que não haveria vazamento de gases, todos os lacres eram submetidos a um giro manual. Se este ocorresse dando a impressão do lacre estar solto, novo fechamento era realizado até que o lacre não girasse mais. O próximo passo foi submeter os frascos a um banho em água termostatizado a 40°C

por 45 minutos.

Depois do aquecimento, uma alíquota de 1 mL da fase vapor das tintas eram retiradas com auxílio da seringa Hamilton do tipo *H-stick* (marca SGE) previamente aquecida em estufa a 60°C. Este procedimento foi necessário para evitar a condensação da amostra no momento da retirada da fase vapor. Imediatamente, a amostra gasosa era injetada na coluna cromatográfica.

5.2.3 Preparo dos filmes das quatro tintas avaliadas

Antes da aplicação, todas as amostras foram submetidas a uma agitação manual com espátula metálica de ponta quadrada por aproximadamente 5 minutos. Após agitação, as quatro tintas foram aplicadas manualmente com um extensor de 600 μm (marca TKB) em placas de alumínio de 15x12 cm que serviram como substrato. O extensor de barra é utilizado na extensão das amostras é apresentado na figura 7.

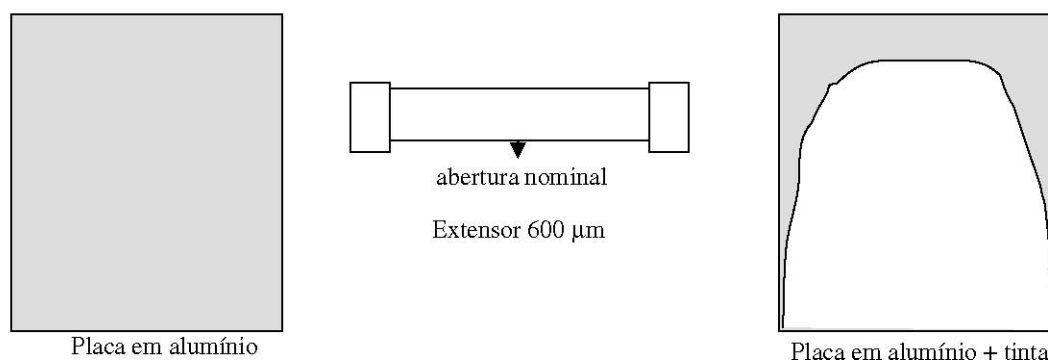


Figura 7 – Representação das placas e extensor utilizados na extensão dos filmes de tintas.

As placas permaneceram isoladas durante o período de secagem a temperatura ambiente para evitar a possibilidade de contaminação entre elas. A secagem foi realizada nos meses de abril e maio de 2006. As temperaturas mínima e máxima registradas nestes meses foram de 15°C e 26,3°C, respectivamente segundo dados do Simepar.

As placas permaneceram secando por 1, 7 e 30 dias antes da retirada dos filmes. Após este período de secagem, os filmes foram retirados das placas com o auxílio de um estilete metálico. Para que houvesse uma correlação entre a quantidade de tinta líquida analisada e os filmes secos, a massa de 11 mL de tinta líquida foi multiplicada pelo percentual dos sólidos de cada tinta. Os valores utilizados encontram-se nas tabelas 9 e 10.

Após o aquecimento, uma alíquota de 1 mL da fase vapor das tintas eram retiradas com auxílio da seringa Hamilton do tipo *H-stick* (marca SGE) previamente aquecida em estufa a 60°C. Imediatamente, a amostra gasosa era injetada na coluna cromatográfica.

5.3 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

A coluna cromatográfica utilizada foi uma DB 5% fenil de 55 m de comprimento e com diâmetro interno de 0,32 mm. Como gás de arraste foi utilizado o Hélio com fluxo de 1,5 mL/min. A rampa de temperatura utilizada foi a seguinte: início a 40°C durante 4 minutos, velocidade de aquecimento de 3°C/min até 150°C, 40°C/min até 320 °C durante 5 minutos. O injetor e o detector foram aquecidos a 250°C. O cromatógrafo utilizado para as corridas cromatográficas foi o CG-EM QP-5000 (marca Shimadzu).

5.4 DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

A identificação dos compostos em espectro de massa foi realizada utilizando as bibliotecas: NIST 12 e NIST 62, consultadas no programa CLASS 5000. A validação dos compostos encontrados foi realizada utilizando o seguinte critério: identificação nas duas bibliotecas e um percentual de certeza de no mínimo 80%.

5.5 DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE DETECÇÃO

A determinação do limite de detecção foi realizada utilizando tolueno a 0,02% (v/v) em diclorometano nas mesmas condições cromatográficas das matérias-primas e tintas que consta no item 5.3. O pico do tolueno representou três vezes a área do maior ruído encontrado. O limite ficou em 145 ppm. A figura 8 apresenta o cromatograma indicando o limite de detecção obtido através do tolueno.

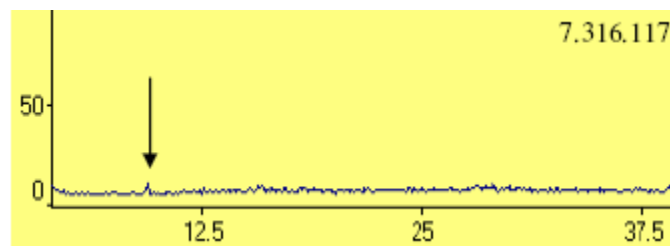


Figura 8 – Representação cromatográfica do tolueno. A seta indica o pico referente ao tolueno.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 COMPOSIÇÃO DA FASE VAPOR DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A figura 9 apresenta os cromatogramas das matérias-primas utilizadas na fabricação da tinta ES. Em destaque alguns orgânicos voláteis encontrados.

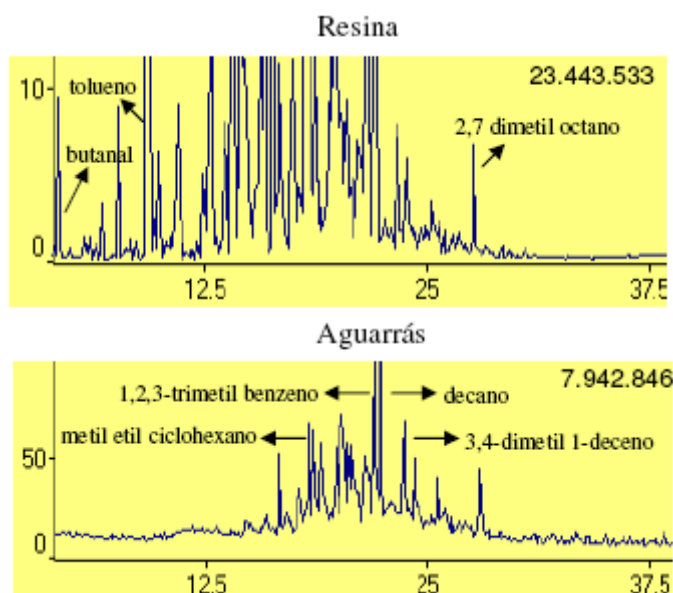


Figura 9 – Cromatogramas das diferentes matérias-primas utilizadas no esmalte ES sob as condições cromatográficas padrão (item 5.3.).

Na figura 9 pode-se observar um grande número de picos referentes ao solvente aguarrás e a resina alquídica. Este elevado número de substâncias voláteis na aguarrás é relativo a sua forma de obtenção. O produto é fruto da destilação do petróleo numa faixa que varia de 148 a 216°C, arrastando assim um elevado número de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos²². Já as resinas alquídicas são comercializadas de forma diluída em hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, com concentrações que variam de 30 a 70%, normalmente, dependendo

do comprimento do óleo e peso molecular do polímero. No caso da resina utilizada neste trabalho, a mesma possui uma diluição de 50% em aguarrás, justificando o grande número de picos e o perfil cromatográfico semelhante ao solvente.

A figura 10 apresenta os cromatogramas das três matérias-primas utilizadas na fabricação da tinta TBO. Espessante

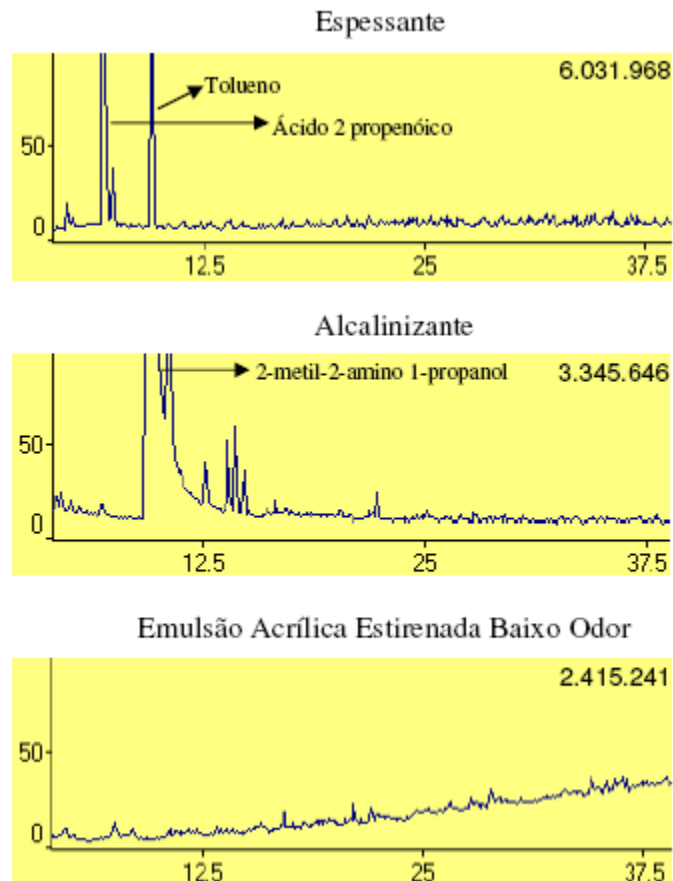


Figura 10 – Cromatogramas das diferentes matérias-primas utilizadas na tinta TBO sob as condições cromatográficas padrão (item 5.3.).

A emulsão acrílica estirenada baixo odor não apresentou nenhum pico detectável pelo espectrômetro de massa. Por outro lado, as duas outras matérias-primas utilizadas apresentaram compostos, inclusive nocivos à saúde como é o caso do tolueno detectado no espessante acrílico. Este composto e o ácido 2 propenóico encontrados são provavelmente monômeros residuais provenientes da polimerização do espessante acrílico.

As figuras 11 e 12 apresentam os cromatogramas das matérias-

primas utilizadas nas formulações da tinta TAN e do esmalte EA.

Emulsão Acrílica Estirenada 2,2,4-trimetil-1,3 pentanediol mono isobutirato

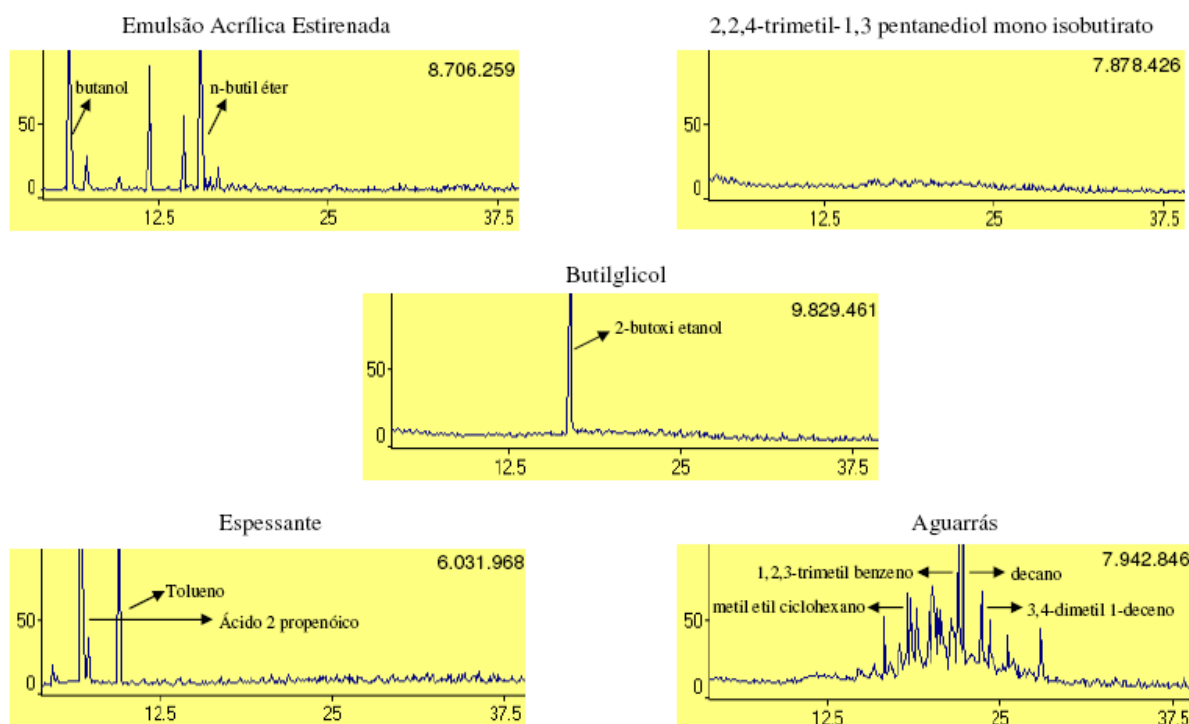


Figura 11 – Cromatogramas das diferentes matérias-primas utilizadas na tinta TAN sob as condições cromatográficas padrão (item 5.3.).

Várias substâncias nocivas apareceram nos cromatogramas da figura 11. Estas estão presentes especialmente na aguarrás, espessante acrílico, butilglicol e emulsão acrílica estirenada. Este elevado número picos nas matérias-primas indica que a tinta deverá conter um grande número de substâncias voláteis, especialmente devido ao uso da aguarrás. Porém, dentre as matérias-primas desta tinta, também temos o composto 2,2,4-trimetil-1,3 pentanediol mono isobutirato que não apresentou nenhum pico detectável.

Os cromatogramas das matérias-primas da tinta EA apresentados na figura 12, indicam que esta tinta terá um pequeno número de picos relativos aos COVs, visto que a maior parte das matérias-primas utilizadas em sua fabricação não apresentam muitos orgânicos voláteis. De qualquer forma, mesmo com um número pequeno de COVs, existem substâncias nocivas dentre eles.

A tabela 10 mostra as principais substâncias encontradas nas matérias-primas utilizadas na fabricação das tintas, bem como a tinta em que cada

matéria-prima foi utilizada.

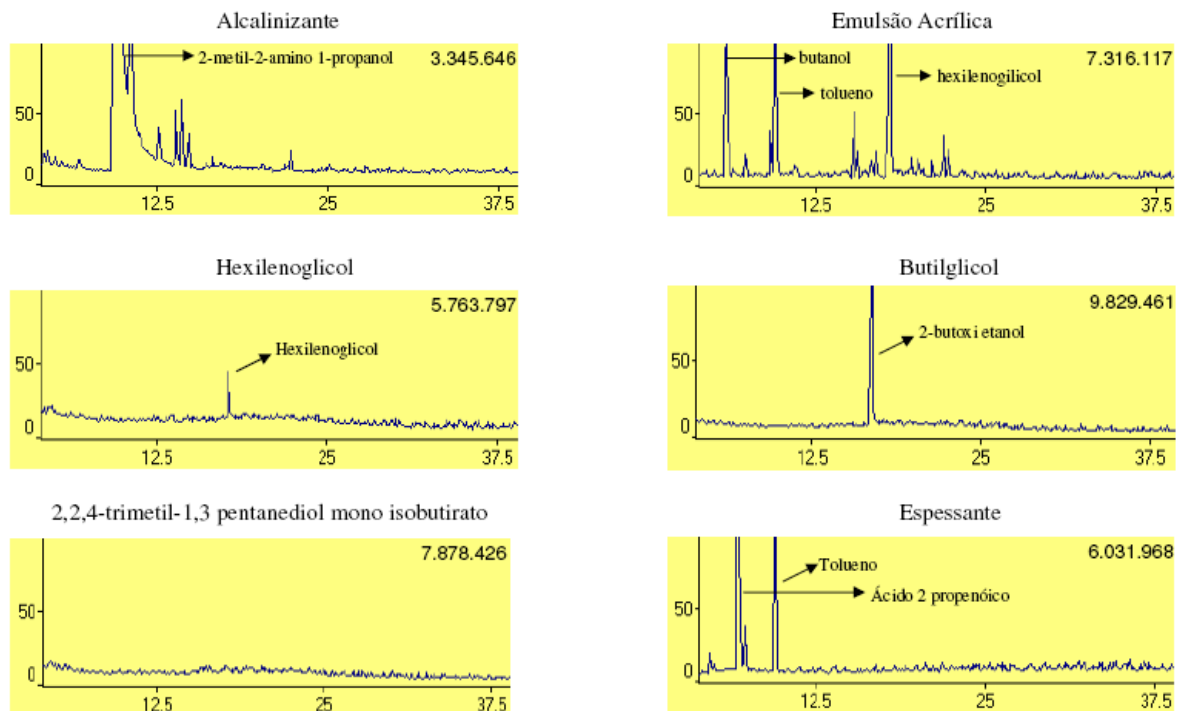


Figura 12 – Cromatogramas das diferentes matérias-primas utilizadas no esmalte EA sob as condições cromatográficas padrão (item 5.3.).

Várias substâncias nocivas apareceram nos cromatogramas da figura 11. Estas estão presentes especialmente na aguarrás, espessante acrílico, butilglicol e emulsão acrílica estirenada. Este elevado número picos nas matérias-primas indica que a tinta deverá conter um grande número de substâncias voláteis, especialmente devido ao uso da aguarrás. Porém, dentre as matérias-primas desta tinta, também temos o composto 2,2,4-trimetil-1,3 pentanediol mono isobutirato que não apresentou nenhum pico detectável.

Os cromatogramas das matérias-primas da tinta EA apresentados na figura 12, indicam que esta tinta terá um pequeno número de picos relativos aos COVs, visto que a maior parte das matérias-primas utilizadas em sua fabricação não apresentam muitos orgânicos voláteis. De qualquer forma, mesmo com um número pequeno de COVs, existem substâncias nocivas dentre eles.

A tabela 10 mostra as principais substâncias encontradas nas matérias-primas utilizadas na fabricação das tintas, bem como a tinta em que cada matéria-prima foi utilizada.

Tabela 10 – Matérias-primas utilizadas em cada tinta e os principais compostos emitidos.

Matéria-prima	Utilização	Compostos encontrados
Emulsão Acrílica Estirenada	• Tinta Acrílica (TAN)	1-butanol dietilenoglicol n-butil acetato n-butil éter
Butilglicol	• Tinta Acrílica (TAN) • Esmalte Acrílico (EA)	2-butoxi etanol
2,2,4-trimetil-1,3 pentanediol mono isobutirato	• Esmalte Acrílico (EA) • Tinta Acrílica (TAN)	2 picos não identificados
Emulsão Acrílica	• Esmalte Acrílico (EA)	1-butanol tolueno Hexilenoglicol
Espessante Acrílico	• Esmalte Acrílico (EA) • Tinta Acrílica (TAN) • Tinta Acrílica Baixo Odor (TBO)	Ácido 2-propenóico Ácido propenóico tolueno 1-tridecanol Tetradecano
Hexilenoglicol	• Esmalte Acrílico (EA)	Hexilenoglicol
Emulsão Acrílica Estirenada Baixo Odor	• Tinta Acrílica Baixo Odor (TBO)	Nenhum pico encontrado
Aminas	• Tinta Acrílica Baixo Odor (TBO)	2-metil-2-amino 1-propanol n-benzil-n,n' dimetil etilenodiamina 1,3-butano diamina
Aguarrás	• Esmalte base solvente (EA) • Tinta acrílica (TAN)	1-cloro 2-metil butano metil etil ciclohexano 2-etil hexanol 1,2,3-trimetil benzeno 1-metil 3-propil ciclohexano 1,2,4-trimetil benzeno decano 1,3,5-trimetil benzeno n-octil éter 3,4-dimetil 1-deceno 1,6 dicloro hexano

Resina Alquídic	• Esmalte alquídic (ES)	Butanal
		Tolueno
		Metil-ciclo hexano
		1,1,2- trimetil ciclo hexano
		1,2-dimetil benzeno
		3-metil octano
		1-etil-4-metil ciclo hexano
		nonano
		1 etil 4-metil ciclohexano
		10-undecenol
		2-metil propil ciclo hexano
		2,6-dimetil undecano
		4-metil nonano
		3-etil-2-metil heptano
		1,1,2,3-tetrametil ciclo hexano
		2,7-dimetil octano
		1,2,3-trimetil benzeno
		decano
		4-metil decano
		1-hexil-3-metil ciclo pentano

O número de compostos presentes nas matérias-primas utilizadas na tinta a base de solvente (ES) é muito maior que o encontrado naquelas utilizadas nas tintas a base de água (TBO, EA e TAN), prevendo um maior número de picos na primeira tinta.

Uma comparação entre os polímeros utilizados em cada tinta, mostra que o número de substâncias detectadas na resina alquídic é em torno de 5, 6 e 19 vezes maior quando comparados a emulsão acrílica, emulsão acrílica estirenada e emulsão acrílica estirenada baixo odor, respectivamente.

6.2 COMPOSIÇÃO DA FASE VAPOR DAS TINTAS

As figuras de 13 a 16 apresentam os cromatogramas das emissões das tintas líquidas EA, TBO, EA e TAN, respectivamente. Há uma clara redução no

número de picos nos cromatogramas quando são comparadas as tintas líquidas com os respectivos filmes após secagem ao ar, representando uma menor concentração de COVs. O esmalte alquídico (ES) apresentou maior número de picos que as tintas a base de água, confirmando o que se observava na análise das matérias-primas.

Líquida Filme 1 dia de secagem

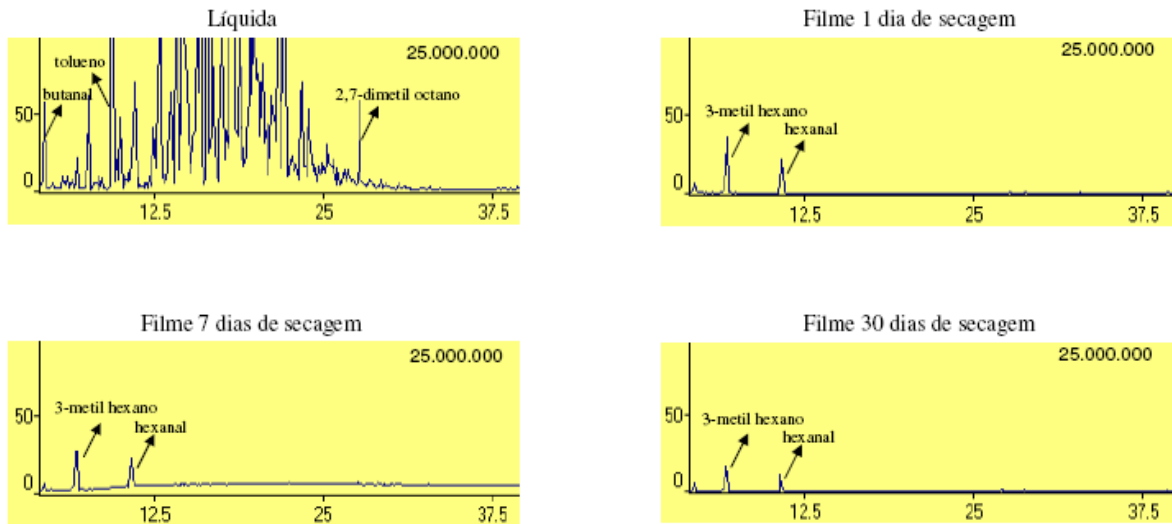


Figura 13 – Cromatogramas do esmalte ES líquido, filme com 1, 7 e 30 dias após secagem sob as condições cromatográficas padrão.

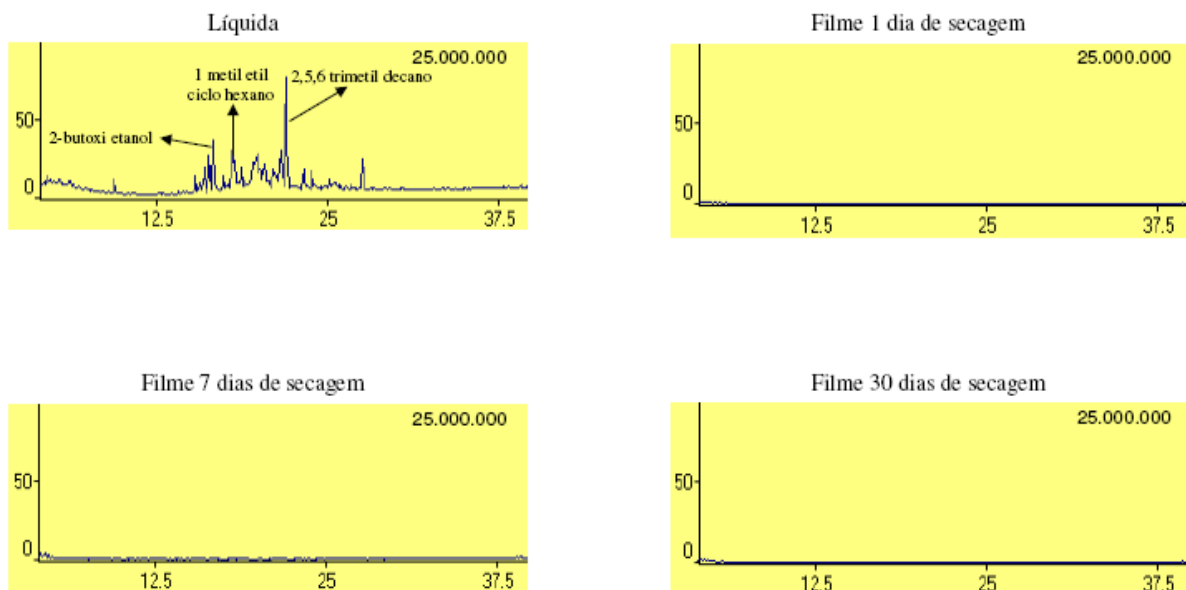


Figura 14 – Cromatogramas da tinta TAN líquida, filme com 1, 7 e 30 dias após secagem sob as condições cromatográficas padrão

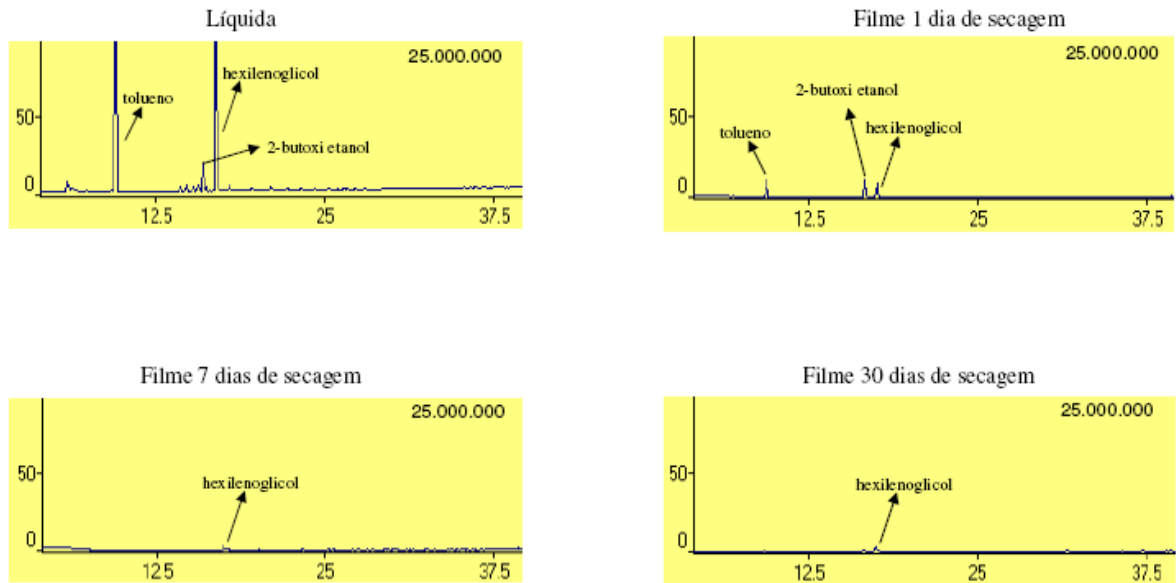


Figura 15 – Cromatogramas do esmalte EA líquido, filme com 1, 7 e 30 dias após secagem sob as condições cromatográficas padrão.

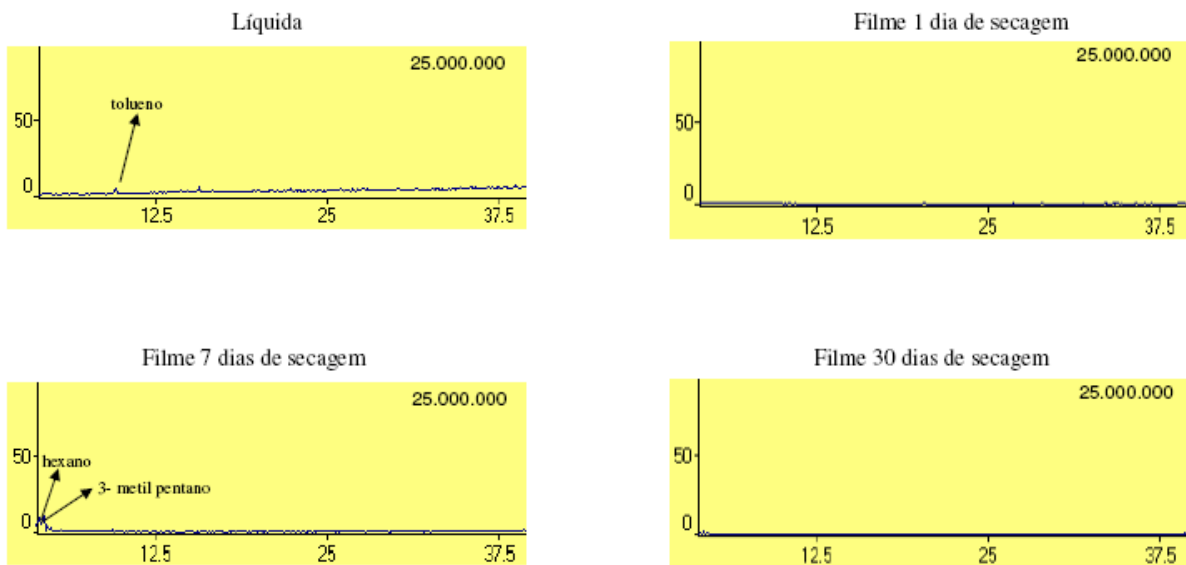


Figura 16 – Cromatogramas da tinta TBO líquida, filme com 1, 7 e 30 dias após secagem sob as condições cromatográficas padrão.

As tabelas 11, 12, 13 e 14 apresentam os principais compostos orgânicos obtidos nos cromatogramas apresentados e a porcentagem de certeza obtida pela biblioteca do cromatógrafo.

Tabela 11 – Principais COVs emitidos na análise do esmalte ES.

Amostra	Compostos	% de certeza	Proporção (%)
Líquida	3 metil pentano **	92	0,05
	Butanal	98	0,81
	Metil ciclopentano	90	0,04
	Ciclo hexano	91	0,14
	3 metil hexano	92	0,12
	Heptano	96	0,26
	Metil ciclo hexano	94	0,79
	Tolueno	81	15,18
	1,4 dimetil ciclo hexano	95	0,55
	2,4 dimetil hexano	92	0,85
	1,1,3 trimetil ciclo hexano	93	0,78
	1,2 dimetil benzeno	91	3,20
	1 etenil 3 metileno ciclopenteno	91	8,73
	3 metil octano	94	1,31
	1,2,3 trimetil ciclo hexano	94	0,59
	Cis 1 etil 4 metil ciclo hexano	94	1,47
	1,3 dimetil benzeno	93	3,39
	2 propil heptanol	89	4,29
	6 metil 3 undeceno	92	1,73
	2 metil nonano	96	1,04
	1,2,3 trimetil benzeno	96	1,11
	2,6 dimetil octano / 3 metil nonano	92 / 92	1,08
	Decano	95	3,11
	Undecano	96	0,75
24 horas	2,2 dimetil 3 hidroxipropanalaldeído*	80	2,07
	Butanal	89	2,15
	Pentanal	91	7,63
	3 metil hexano	95	44,06
	Hexanal	95	31,69
7 dias	Pentanal **	87	7,89
	3,4-dimetil heptano / 2 metil butanol	91 / 89	42,01
	Hexanal **	95	32,97
30 dias	1,3 propanodiol *	87	5,36
	Heptano / 3,4-dimetil heptano*	95 / 89	35,59
	Hexanal *	95	32,73
	2,4 dimetil hexano *	91	13,27

* Identificado em apenas uma amostra.

** Identificado em duas amostras.

Tabela 12 – Principais COVs obtidos na análise da tinta TAN

Amostra	Compostos	% de certeza	Proporção (%)
Líquida	Tolueno **	94	1,21
	2,5,6 trimetil decano **	93	14,50
	Undecano *	93	3,22
	2 butoxi etanol	90	4,51
	1 metil etil ciclohexano	90	4,36
	3 metil nonano **	89	2,63
	1,2,3 trimetil benzeno	93	3,85
24 horas	-	-	-
7 dias	3-metil pentano	88	88,00
30 dias	-	-	-

* Identificado em apenas uma amostra.

** Identificado em duas amostras.

Tabela 13 – Principais COVs obtidos na análise da tinta EA.

Amostra	Compostos	% de certeza	Proporção (%)
Líquida	1 butanol **	96	2,18
	Tolueno	98	36,49
	Etil benzeno **	92	0,77
	2,4,4,6 tetrametil 1,3 dioxano **	83	0,83
	1,3,5,7 ciclo octa tetraeno	92	4,93
	2 butoxi etanol	96	0,83
	Hexileno glicol *	90	0,68
24 horas	Tolueno **	95	31,90
	2 butoxi etanol **	94	39,22
	Hexileno glicol *	92	28,88
7 dias	Hexileno glicol ***	-	100,00
30 dias	Hexileno glicol *	87	100,00

* Identificado em apenas uma amostra

** Identificado em duas amostras

*** Não foi possível a identificação em nenhuma amostra

Tabela 14 – Principais COVs obtidos na análise da tinta TBO.

Amostra	Compostos	% de certeza	Proporção (%)
Líquida	1 butanol **	95	29,97
	Tolueno **	95	37,87
	etil benzeno *	82	5,84
	N butil éter	88	12,07
24 horas	-	-	-
7 dias	3-metil pentano	96	37,00
	Hexano *	96	33,00
	Metil ciclo pentano *	95	8,00
30 dias	-	-	-

* Identificado em apenas uma amostra

** Identificado em duas amostras

As figuras 17, 18, 19 e 20 representam o decaimento da concentração relativa dos COVs totais das quatro tintas estudadas. O tempo 0 (zero) representa a tinta líquida. Pode-se observar que o decaimento é bastante acentuado nas primeiras 24 horas em todas as tintas. A redução é mais acentuada nas tintas TBO e TAN nas quais a concentração de COVs totais chega a zero nas primeiras 24 horas. No esmalte EA a redução é de 91,54% e no esmalte ES chega a 99,33%. Apesar da grande redução, ainda assim a concentração de COVs totais no esmalte ES é 2,3 vezes maior que no esmalte EA.

Após 7 dias de secagem, a concentração do esmalte ES reduziu 99,69% em relação a concentração inicial. A concentração do esmalte EA chegou a 1,2% da concentração inicial. Por outro lado, a tinta TBO ao invés de reduzir ou manter os percentuais das primeiras 24 horas, aumentou a concentração de 0 para 34,3%. Este aumento pode ter sido causado pela adsorção de COVs nos filmes ou a introdução de ar contaminado nos frascos de *headspace* no momento da pesagem.

Após 30 dias de secagem, a concentração do esmalte ES chegou a 0,25% da inicial e do esmalte EA a 0,62% indicando uma queda de 99,38%. Nas tintas TBO e TAN, não houve qualquer detecção de COVs com este tempo de secagem.

Estes resultados indicam que o uso do ambiente revestido com estas tintas deve ser realizado apenas após alguns dias de sua aplicação, já que nas primeiras 24 horas a maior parte da concentração de COVs é evaporado dos filmes. Além disso, o uso de produtos a base de água (EA, TAN e TBO) se mostrou mais adequado para pinturas que tenham que ser realizadas num imóvel habitado devido a mais baixa concentração de COVs.

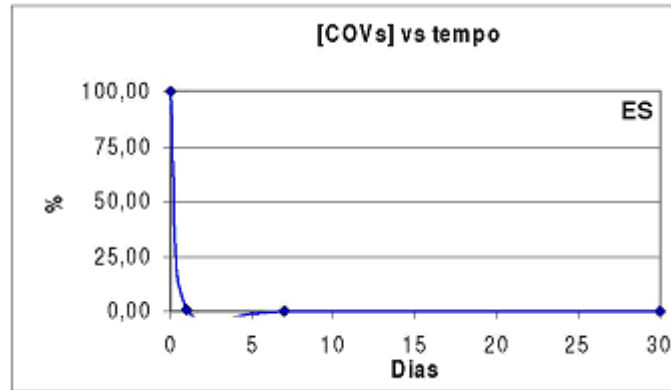


Figura 17 – Decaimento percentual da concentração relativa dos compostos orgânicos voláteis totais emitidos pelo esmalte ES em função do tempo de secagem.

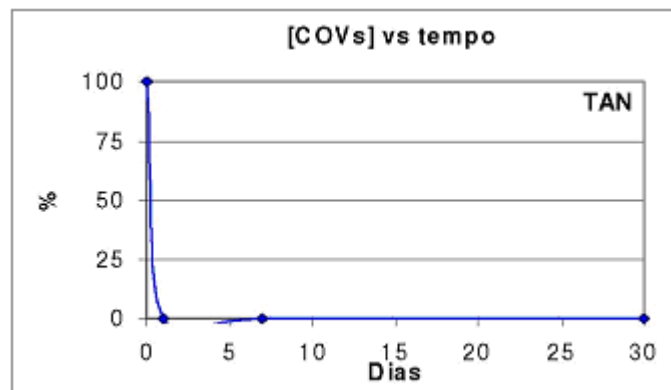


Figura 18 – Decaimento percentual da concentração relativa dos compostos orgânicos voláteis totais emitidos pela tinta TAN em função do tempo de secagem.

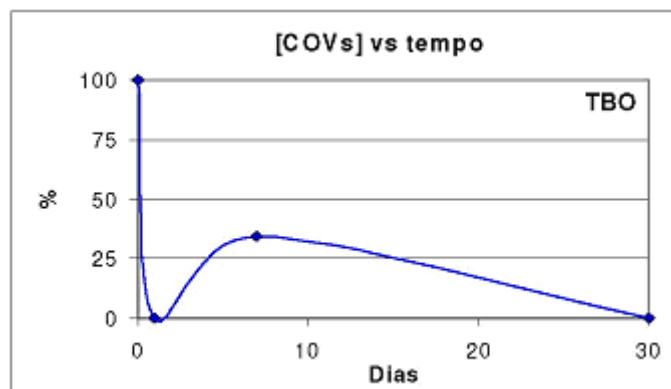


Figura 19 – Decaimento percentual da concentração relativa dos compostos orgânicos voláteis totais emitidos pelo esmalte EA em função do tempo de secagem.

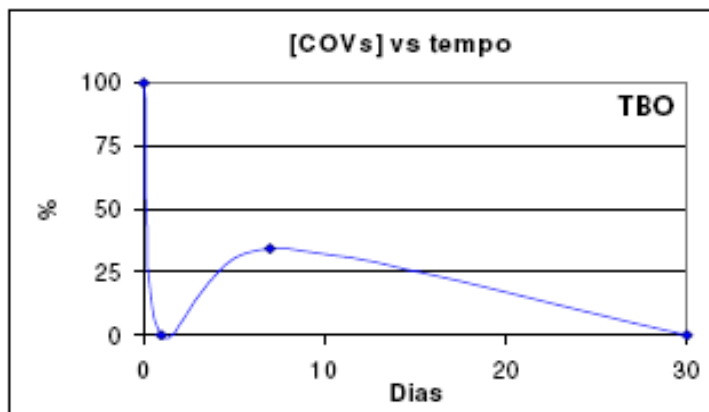


Figura 20 – Decaimento percentual da concentração relativa dos compostos orgânicos voláteis totais emitidos pela tinta TBO em função do tempo de secagem.

As figuras de 22 a 25 mostram o decaimento dos principais COVs nas tintas líquidas e filmes após secagem. O aumento da concentração do hexanal e pentanal na figura 21 pode ser explicado pela degradação da resina alquídica. Um estudo realizado por Chang e Guo³⁸ em 1998 revelou que a degradação do éster de ácido graxo – metil linoleato conduz ao hexanal. O hexanal, o propanal e o pentanal são os maiores subprodutos voláteis resultante da reação de auto-oxidação de ácidos graxos.

A auto-oxidação e o processo de formação do hexanal pode ser explicado por um mecanismo de reação em cadeia como ilustrado na figura 21, por um esquema de fragmentação envolvendo o éster de ácido graxo, metil linoleato. O mecanismo de formação do hexanal indica que o oxigênio do ar é necessário para as reações de auto-oxidação³⁸.

Sabe-se, que após a tinta alquídica ser aplicada no substrato, existe um período antes do filme se formar para captura do oxigênio do ar. Este período de indução retarda a formação do hexanal nas tintas alquídicas, o que faz com que a concentração deste composto seja pequena nas primeiras horas. No trabalho citado, a concentração atingida pelo hexanal em uma das tintas foi atingida após 21,61 horas da aplicação da tinta³⁸.

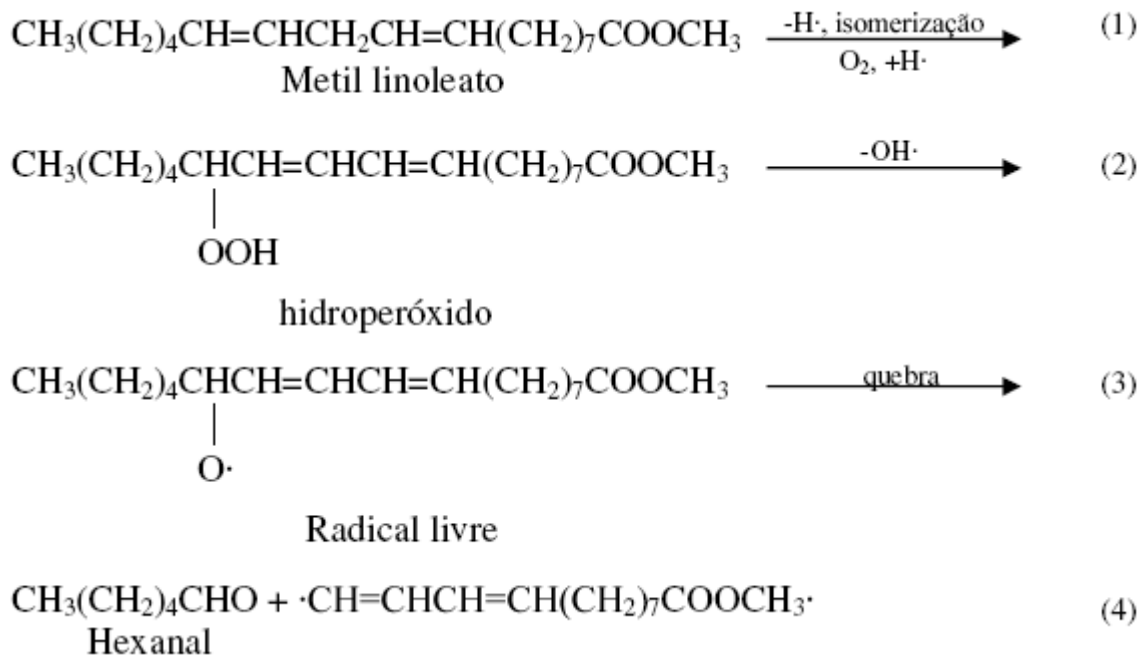


Figura 21 – Mecanismo de formação do hexanal, mostrando todas as reações necessárias para formação do composto.

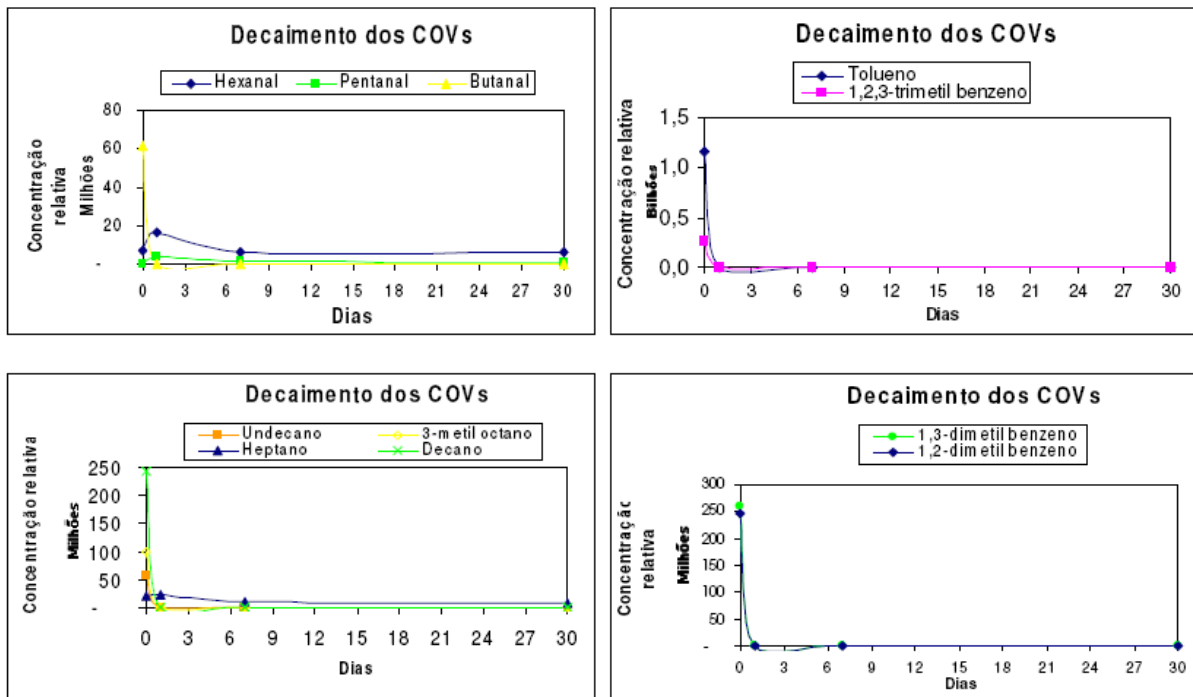


Figura 22 – Decaimento da concentração relativa das principais matérias-primas emitidas no esmalte ES.

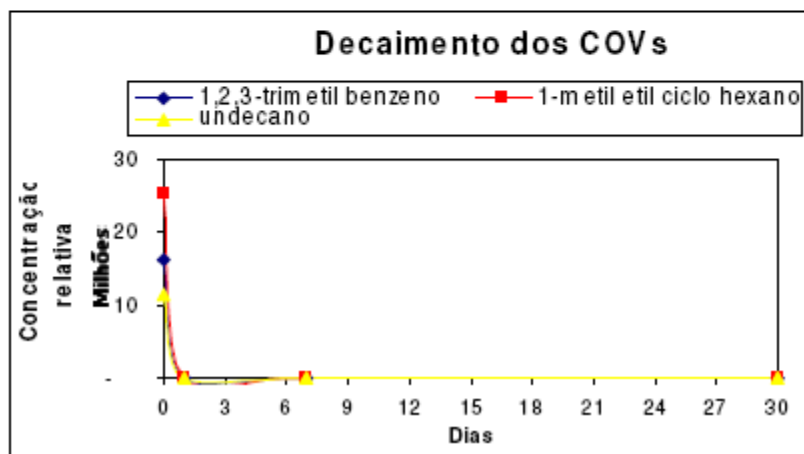
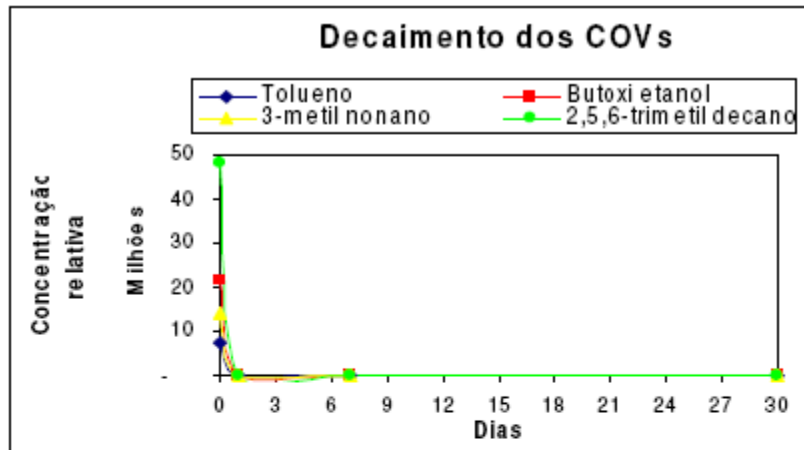


Figura 23 – Decaimento da concentração relativa das principais matérias-primas emitidas na tinta TAN.

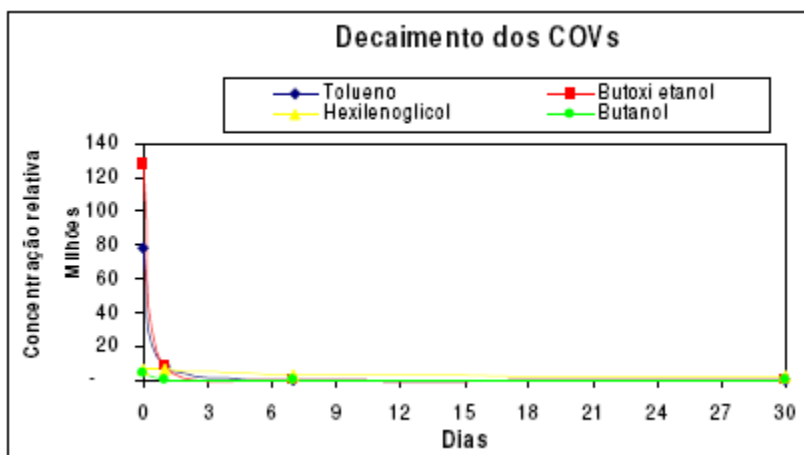


Figura 24 – Decaimento da concentração relativa das principais matérias-primas emitidas no esmalte EA.

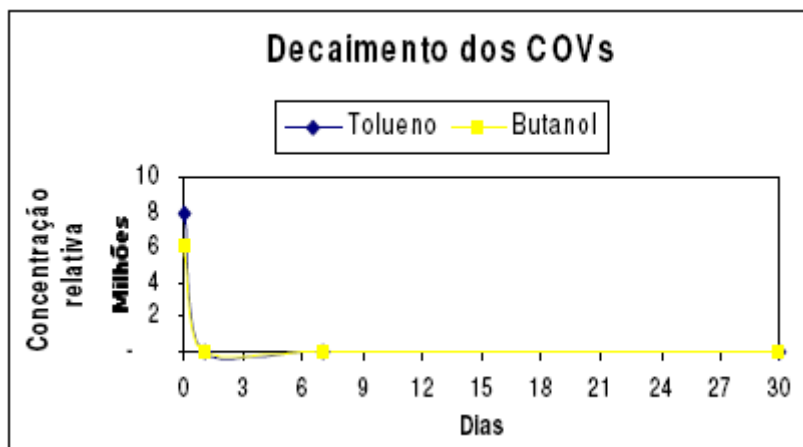


Figura 25 – Decaimento da concentração relativa das principais matérias-primas emitidas na tinta TBO.

A tabela 15 apresenta os valores do desvio padrão das análises da fração volátil das tintas líquidas e filmes. Como o método de retirada de amostras e injeção no cromatógrafo foi realizado manualmente, o volume pode ter sofrido variação ocasionando diferenças nas concentrações entre as triplicatas. Percebe-se também que quanto maior a concentração de COVs na tinta, menor é o desvio padrão entre as triplicatas.

Tabela 15 – Desvio padrão relativo às frações voláteis das tintas no estado líquido e filmes

Tinta	Condição	Desvio padrão
ES	Líquida	7,36%
	Filme após 1 dia	4,03%
	Filme após 7 dias	14,06%
	Filme após 30 dias	14,00%
TAN	Líquida	24,10%
	Filme após 1 dia	-
	Filme após 7 dias	-
	Filme após 30 dias	-
EA	Líquida	16,20%
	Filme após 1 dia	19,70%
	Filme após 7 dias	4,20%
	Filme após 30 dias	14,70%
TBO	Líquida	30,00%
	Filme após 1 dia	-
	Filme após 7 dias	58,50%
	Filme após 30 dias	-

7 CONCLUSÕES

Os resultados do trabalho mostraram que a concentração relativa dos COVs nas tintas base água é bem menor que na tinta base solvente, sendo que a tinta acrílica baixo odor (TBO) destaca-se por possuir a menor concentração das tintas estudadas. O esmalte alquídico (ES) apresentou concentração relativa de COVs, 29 vezes maior que o esmalte similar a base de água, esmalte acrílico (EA) na amostra líquida. A tinta acrílica (TAN) contém 17 vezes maior concentração relativa de COVs que a tinta baixo odor (TBO).

Os produtos a base de solventes orgânicos, representados no trabalho pelo esmalte alquídico (ES), contém grande concentração de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, além de outros solventes orgânicos em menores concentrações. Os produtos a base de água convencionais, representados pela tinta acrílica (TAN) e esmalte acrílico (EA), utilizam coalescentes para auxiliar no processo de formação de filme da emulsão, aumentando assim a concentração de COVs. Em virtude disso, estes produtos apresentaram maior concentração de COVs quando comparados à tinta acrílica baixo odor (TBO) que não utilizam coalescentes ou solventes em sua composição devido a mais baixo temperatura mínima de formação de filme (TMFF) da emulsão.

O tempo de permanência dos COVs nos filmes foi menor nos produtos a base de água quando comparados aos produtos a base de solvente. Mesmo após a secagem do filme por 30 dias, a concentração das substâncias voláteis no esmalte alquídico (ES) foi cerca de 12 vezes maior que o esmalte acrílico (EA). Já nas tintas TAN e TBO observa-se que após 24 horas já não é mais possível detectar estes compostos pela metodologia utilizada.

Em todas as tintas foram observados COVs nocivos á saúde provenientes especialmente do solvente, dos coalescentes, espessantes e emulsões que são os produtos utilizados em maior concentração nas formulações das tintas em teste. Por outro lado, a concentração relativa foi maior no esmalte alquídico (ES).

A substituição de produtos a base de solventes orgânicos por produtos a base de água é uma boa alternativa para reduzir a evaporação dos COVs que prejudicam o bem-estar da população, trabalhadores das indústrias e o meio ambiente. Os COVs contribuem com a formação do ozônio troposférico, são gases

estufa e podem ser causadores de problemas respiratórios, irritação dérmica, carcinogenicidade, teratogenicidade, mutagenicidade, além de causar ainda efeitos neurotóxicos, por isso se faz necessária sua diminuição.

Por apresentar a menor concentração de compostos orgânicos voláteis entre as tintas estudadas, a tinta com baixo teor (TBO) apresentam-se como uma excelente alternativa, ecologicamente correta, para substituição das tintas a base de solventes orgânicos (ES) e também a base de água convencionais (TAN e EA).

A maioria das tintas necessita de diluição com solvente adequado para facilitar o processo de aplicação. Nas tintas a base de água, o solvente de diluição é a própria água e nas tintas a base de solventes, os solventes orgânicos. Desta forma, além da emissão dos COVs pelas tintas de forma direta, os diluentes também contribuem para aumentar ainda mais esta concentração. Além do uso como diluentes estes solventes também são utilizados na limpeza dos equipamentos de pintura (rolo, trincha, pincel, pistola, bandeja e outros).

Pelas legislações nacionais, norma regulamentadora NR 4 e NR 7, pode-se perceber que existe preocupação com a saúde ocupacional dos empregados brasileiros e o bem-estar geral da população. Por outro lado, existe um grande número de empresas que trabalham na informalidade, expondo seus trabalhadores aos riscos que os COVs podem proporcionar. Além disto, a falta de fiscalização devido ao pequeno número de pessoas nesta função ou a burocracia brasileira contribui para piorar ainda mais este quadro.

Outras pessoas afetadas pelas tintas são os usuários do ambiente revestido. A pessoa que permanece neste ambiente, após pouco tempo, tende a sentir por vários dias, os odores provenientes da secagem das tintas. No Brasil é bastante comum as famílias realizarem reformas quando já habitam o imóvel. Geralmente, esta secagem leva vários dias dependendo do tipo de tinta, condições climáticas e da ventilação do ambiente.

No presente trabalho, verificamos que das quatro tintas avaliadas, duas ainda apresentaram uma concentração de COVs após trinta dias de secagem. Alguns coalescentes e os solventes orgânicos utilizados no processo de fabricação demoram vários dias para deixar o filme da tinta como pode ser observado. Pessoas com problemas respiratórios, idosos e crianças podem sofrer bastante neste período.

Nos últimos congressos internacionais de tintas promovidos pela ABRAFATI (Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas) e revistas especializadas do setor, é constantemente abordado o tema da redução dos COVs (compostos orgânicos voláteis) nos vários segmentos do setor. Algumas alternativas são as tintas de altos sólidos, tintas a base de água em substituição aos solventes, tintas em pó e por cura com radiação UV. Obviamente nem todas estas tecnologias podem ser úteis a todas as aplicações. Além disso, estas tecnologias devem evoluir de forma que os fabricantes possam oferecer produtos com os níveis de qualidade e preço exigidos pelos consumidores.

É necessário que os fabricantes de tintas e as entidades de classe intensifiquem esta discussão sobre a melhor forma de minimizar o impacto dos orgânicos voláteis aos consumidores e ao meio ambiente. Devido aos diversos problemas causados a sociedade, os compostos orgânicos voláteis devem ser diminuídos ao longo dos anos.

Com todas estas informações, a sociedade organizada pode exigir produtos menos prejudiciais à saúde e meio ambiente. Estas exigências, sem dúvida devem se converter em legislações que contemplem restrições aos COVs beneficiando toda a sociedade.

REFERÊNCIAS

- [1] LARINI, Lourival. **Toxicologia**. 3ª edição, São Paulo, Editora Manole Ltda., 1997.
- [2] BAIRD, Colin. **Environmental Chemistry**. 2ª edição, New York, W.H. Freeman and Company, 1998.
- [3] FRANCIS, Magnus B. **Toxic Substances in the Environment**. Editora John Wiley & Sons, 1993.
- [4] HARRISON, R.M. (Ed.). **Understanding Our Environment: An Introduction to Environmental**. 2ª edição, The Royal Society of Chemistry, Inglaterra, 1992.
- [5] BASSETTE, Fernanda. **Americana registra excesso de ozônio no ar**. Disponível em: <<http://www.folha.com.br>>. Acesso em: 29 de maio de 2006.
- [6] BAIRD, Colin. **Química Ambiental**. 2ª edição, Porto Alegre, Bookman, 2002. (tradutores: Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera)
- [7] CETESB. **Inversão Térmica**. Disponível em: <<http://www.cetesb.gov.br>>. Acesso em: 05 de abril de 2006.
- [8] ZHANG, L.Z.; NIU, J.L. **Modeling VOCs emissions in a room with a single-zone multi-component multi-layer technique**. Building and Environment. Vol. 39, p. 523 – 531, 2004.
- [9] BRICKUS, LEILA S.R. e AQUINO NETO, FRANCISCO R. **A qualidade do ar de interiores e a química**. Química Nova. Vol 22, p. 65 – 74, 1999.
- [10] POPA, Julia; HAGHIGHAT, Fariborz. **The impact of VOC mixture, film thickness and substrate on adsorption/desorption characteristic of some building materials**. Building and Environment. Vol. 38, p. 959 – 964, 2003.
- [11] GUNNARSEN, Lars; NIELSEN, Peter A. e WOLKOFF, Peder. **Design and characterization of the CLIMPAQ, chamber for laboratory investigations of materials, pollution and air quality**. Indoor Air. Vol. 4, p. 56 – 62, 1994.

[12] GUO, H. *et al.* **Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong.** Atmospheric Environment. Vol. 37, p. 73 – 82, 2003.

[13] ELKE, K.; JERMANN, E.; BEGEROW, J.; DUNEMANN L. **Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in indoor air at environmental levels using diffusive samplers in combination with headspace solid-phase microextraction and highresolucion gas chromatography – flame ionization detection.** Journal of Chromatography A. Vol. 826, p. 191 – 200, 1998.

[14] OGA, Seizi. **Fundamentos de Toxicologia.** São Paulo, Atheneu Editora de São Paulo, 1996.

[15] California Occupational Health Branch. **Understanding Toxic Substances.** Disponível em: <<http://www.dhs.ca.gov>>. Acesso em: 31 de julho de 2005.

[16] BLOEMEN, H.J.Th.; BURN, J. **Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment.** 1ª edição, Inglaterra, 1993.

[17] KNUDSEN, H.N. *et al.* **Sensory and chemical characterization of VOC emissions from Building products: impact of concentration and air velocity.** Atmospheric Environment. Vol. 33, p. 1217 – 1230, 1999.

[18] CARVALHO-OLIVEIRA, R. **Diesel emissions significantly influence composition and mutagenicity of ambient particles: a case study in São Paulo, Brazil.** Environmental Research. 2004.

[19] FAZENDA, Jorge M.R. (Coord.) **Tintas & Vernizes: Ciência e Tecnologia.** 3ª edição, São Paulo, Eggard Blücher, 2005.

[20] WONG, Anthony. **Toxicologia de tintas em relação ao usuário final.** – Anais 6º Congresso Internacional de Tintas. Vol 1, p. 235 – 238, 1999.

[21] IPIRANGA COMERCIAL QUÍMICA LTDA. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Texanol.** São Paulo, fevereiro/2005.

[22] PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Agurrás.** Rio de Janeiro, 25/02/2005.

[23] OXITENO NORDESTE SA INDUSTRIA E COMERCIO. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Butilglicol.** São Paulo, 08/11/2004.

[24] RHODIA BRASIL LTDA. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Hexilenoglicol.** São Paulo, 01/11/2001.

[25] MAKENI CHEMICALS COMÉRCIO DE PRODUTOS QUÍMICOS LTDA. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Isopropanol.** Diadema-SP, 22/09/2003.

[26] MAKENI CHEMICALS COMÉRCIO DE PRODUTOS QUÍMICOS LTDA. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Etanol.** Diadema-SP, 25/02/2004.

[27] MIRACEMA NUODEX Indústria Química Ltda. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Metil Etil Cetoxima.** Campinas-SP, 28/01/2002.

[28] OXITENO NORDESTE SA INDUSTRIA E COMERCIO. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Monoetilenoglicol.** São Paulo, 04/06/2003.

[29] MIRACEMA NUODEX Indústria Química Ltda. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Octoato de Cobalto.** Campinas, 28/01/2002.

[30] MIRACEMA NUODEX Indústria Química Ltda. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Octoato de Chumbo.** Campinas, 28/01/2002.

[31] MIRACEMA NUODEX Indústria Química Ltda. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Octoato de Cálcio.** Campinas, 28/01/2002.

[32] MIRACEMA NUODEX Indústria Química Ltda. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Octoato de Zinco.** Campinas, 28/01/2002.

[33] MIRACEMA NUODEX Indústria Química Ltda. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Octoato de Zircônio.** Campinas, 28/01/2002.

[34] PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Xileno.** Rio de Janeiro, 25/02/2005.

- [35] PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Tolueno.** Rio de Janeiro, 25/02/2005.
- [36] SHAFER, David F. **Uma nova família de solventes hidrocarbonetos.** Anais 6^a Congresso Internacional de Tintas. Vol 1, p. 287 – 298, 1999.
- [37] SPARKS, Leslie E.; TICHENOR, Bruce A.; CHANG, John C.S. **Predicting the emissions of individual VOCs from petroleum-based indoor coatings.** Atmospheric Environment. Vol. 32, p. 231 – 237, 1998.
- [38] CHANG, John C.S.; GUO, Zhishi. **Emissions of odorous aldehydes from alkyd paint.** Atmospheric Environment. Vol. 32, nº 20, p. 3581 – 3586, 1998.
- [39] GUO, H. *et al.* **Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong.** Atmospheric Environment. Vol. 37, p. 73 – 82, 2003.
- [40] NA, Kwangsam *et al.* **Chemical composition of major VOC emission sources in the Seoul atmosphere.** Chemosphere. Vol. 55, p. 585 – 594, 2004.
- [41] ZHANG, L.Z.; NIU, J.L. **Modeling VOCs emissions in a room with a single-zone multi-component multi-layer technique.** Building and Environment. Vol. 39, p. 523 – 531, 2004.
- [42] BRICKUS, L.D.; CARDOSO, J.N.; AQUINO NETO, F.R. *Environ.Sci.Techol.*, 1998, 32, 3485.
- [43] LEITE, F.; BRICKUS, L.S.R.; COSTA, M.F.B.; MOREIRA, J.C.; AQUINO NETO, F.R.; *Internacional Conference On Environment and Occupational Câncer in Developing Countries*, Rio de Janeiro, Brasil, 1998.
- [44] UEMOTO, K.L.; AGOPYAN, V. **Identifying and quantifying voc emissions from brasilian paints: methodology.** Healthy Buildings, 2003.
- [45] UEMOTO, Kai Loh e AGOPYAN, Vahan. **Impacto ambiental das tintas imobiliárias.** Anais 7^o Congresso Internacional de Tintas. Vol. 1, p. 251 – 258, 2001.

[46] UEMOTO, Kai Loh e AGOPYAN, Vahan. **Impacto ambiental das tintas imobiliárias** – Parte II. Anais 8º Congresso Internacional de Tintas. Vol. 1, p. 179 – 190, 2003.

[47] SUZUKI, A.; SUGIYAMA, N.; HAYASAKA, T.; NOSAKI, A. **A study on de emission of chemical substances from housing equipments**. Healthy Buildings 2006. Abstract, p. 39.

[48] AQUINO NETO, F.R.; SANTOS, C.Y.M.; SILVA, T.F. **Distribution of indoor air pollutants in a printing facility in Rio de Janeiro, Brasil**. Healthy Buildings 2006. Abstract, p. 40.

[49] DÉCIO, M.; CERULLI, T.; LEONI, R. **Comparison between some natural and syntetic VOC emissions**. Healthy Buildings 2006. Abstract, p. 50.

[50] JANG, S.K. *et al.* **Characteristics of VOCs and aldehydes emission at new non-occupied apartment bey alright tim in Korea**. Healthy Buildings 2006. Abstract, p. 132.

[51] NARITA, Y. *et al.* **A study on the chemical substance emission from electric household appliances**. Healthy Buildings 2006. Abstract, p. 138.

[52] FANG, L e SAEBJORNSSON, K.O. **Laboratory study on incomplete oxidation of a photocatalytic oxidation air purifier**. Healthy Buildings 2006. Abstract, p. 44.

[53] FISK, W.J.; HODGSON, A.T.; SULLIVAN, D.P. **Evaluation of ultra-violet photocatalytic oxidation for indoor air applications**. Healthy Buildings 2006. Abstract, p. 36.

[54] SALTHAMMER, T. *et al.* **Removal of indoor contaminants by photocatalytic reaction**. Healthy Buildings 2006. Abstract, p. 37.

[55] NETO, Francisco Radler de Aquino; NUNES, Denise da Silva e Souza. **Princípios Básicos e Técnicas Afins**. Rio de Janeiro, Interciência, 2003.

[56] JENNINGS, Walter; MITTFEHLDT, Eric; STREMPLE, Philip. **Analytical Gas Chromatography**. 2ª edição, Califórnia, Academic Press, 1997.

[57] CIOLA, Remola. **Fundamentos da Cromatografia a Gás**. 2ª edição, São Paulo, Edgard Bücher, 1985.

[58] BAUGH, P.J. **Gas Chromatography: A practical Approach**. New York, Oxford University Press INC., 1993.

[59] LANÇAS, Fernando M. e GOBATO, Elaine A.A.F. **Comparação entre injeção na coluna (“on-column”) e headspace dinâmico na determinação de benzeno, tolueno e xileno (BTX) em amostras de água**. Química Nova, Vol. 24, nº 02, p. 176-179, 2001.

[60] BERGREN, M.S.; FOUST, D.W. **Comments on USP General Chapter, Organic Volatile Impurities <467>, and Associated Monograph Proposals**. Pharmacopoeial Forum. Vol. 17, No. 3, p. 1963-1968, May/June 1991

[61] KRASOWSKI, J.A. *et al.* **Comments on Organic Volatile Impurities, Method I**. Pharmacopoeial Forum. Vol. 17, No. 3, pp. 1969-1972, May/June 1991.

[62] PHARMACOPOEIAL FORUM. Vol. 17, No. 2, p. 1653, March/April 1991.

[63] USP-NF. **Organic Volatile Impurities**. Fifth Supplement. p. 2706-2708, Nov. 15, 1991.

[64] PHARMACOPOEIAL FORUM. **Organic Volatile Impurities**. Vol. 19, No. 3, p. 53355337, May-June 1993.

[65] PHARMACOPOEIAL FORUM. Vol. 18, No. 5, p. 4028, September/October 1992.

[66] USP 24/NF 19. **Organic Volatile Impurities**. p. 1877- 1878.

[67] **ICH Harmonized Tripartite Guideline, Impurities: Guideline for Residual Solvents**. The Fourth International Conference on Harmonization, July 17, 1997.

[68] EUROPEAN PHARMACOPOEIA. Supplement 1999, p. 14-15, 208, 1999.

[69] PHARMACOPOEIAL FORUM. Vol. 25, Number 6, p. 9223 -9224, November - December 1999.

[70] USP-NF. **Organic Volatile Impurities**. Sixth Supplement. p. 3766-3768, May, 1997.

[71] WASHIEL, Jerry W. **As causas do odor e comportamento odoríficos de formulações de tinta látex**. Anais 6º Congresso Internacional de Tintas. Vol. 1, p. 155 – 164, 1999.

[72] ROTTA, Albio Calvete *et al.* **Um panorama das novas aplicações UV/EB para o mercado brasileiro**. 7º Congresso Internacional de Tintas. Vol. 2, p. 659 – 666, 2001.

[73] SAPPOK, R.; MAYER, B.; RINK, H.P. **Tintas à base de água para repintura automotiva**. Anais 5º Congresso Internacional de Tintas. Vol. 2, p. 727 – 738, 1997.

[74] STOPFORD, Woodhall e BUNN, William B. **Effects of Exposure to Toxic Gases: First Aid & Medical Treatment** 3ª Edição, Editora Matheson Gas Products, 1988.

[75] GIANNINI, Roberto. **Avaliação ambiental de solventes petroquímicos de baixa toxidez**. Anais 8º Congresso Internacional de Tintas. Vol. 1, p.31 – 36, 2003.

[76] SOUZA, André Luiz Anton de; SIQUARA, Lúcia. **Segurança/Meio Ambiente/Saúde Ocupacional mais do que uma tendência, um diferencial competitivo no uso de solventes**. Anais 7º Congresso Internacional de Tintas. Vol. 1, p. 311 – 320, 2001.

[77] GRANIER, Vicent; GARCIN, Eric. **Novos isocianatos para tintas poliuretânicas de alto desempenho e baixos VOC's**. Anais 8º Congresso Internacional de Tintas. Vol. 1, p. 119 – 130, 2001.

[78] FLORIO, John; SHAIN, Richard. **Formulando revestimentos poliuretânicos de dois componentes de melhor desempenho com menores VOC's**. Anais 6º Congresso Internacional de Tintas. Vol. 2, p. 479 – 492, 1999.

[79] CLAUSEN, Per A. *et al.* **Long-term emission of volatile organic compounds from waterborne paints – methods of comparison**. Indoor Air. Vol. 4, p. 562 – 576, 1991.

[80] BUTT, Craig M. *et al.* **Semivolatile organic compounds in window films from lower Manhattan after the september 11th world trade center attacks.** Environ.Sci.Technol. Vol. 38, p. 3514 – 3524, 2004.

[81] ZHU, J.P.; ZHANG, J.S.; SHAW, C.Y. **Comparison of models for describing measured VOC emissions from wood-based panels under dynamic chamber test condition.** Chemosphere. Vol. 44, p. 1253 – 1257, 2001.

[82] JONES, A.P. **Indoor air quality and health.** Atmospheric Environment. Volume 33, p. 4335-4564, 1999.