UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

AUZEBIO VALVASSORI FILHO

**“Avaliação da Qualidade do Ar de Cabines de Veículos
Automotores Recém-manufaturados”**

“Evaluation of New Vehicles Cabin Indoor Air Quality”

Dissertação de Mestrado

São Paulo, 14 de julho de 2008.

AUZEBIO VALVASSORI FILHO

“Avaliação da Qualidade do Ar de Cabines de Veículos Automotores Recém-manufaturados”

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química Analítica

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Lilian Rothschild
São Paulo
2008

Auzebio Valvassori Filho
Título da Dissertação de Mestrado.

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Química Analítica*

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr.

Instituição:

Assinatura:

Prof. Dr.

Instituição:

Assinatura:

Prof. Dr.

Instituição:

Assinatura:

Resumo

Cabines de veículos automotores recém-manufaturados podem ser consideradas críticas quando se avalia a qualidade do ar interno, pois concentrações de compostos orgânicos voláteis encontram-se em níveis mais altos que os ambientes externos. Determinadas substâncias presentes no ar da cabine podem ser prejudiciais ao ser humano em função da sua toxicidade, principalmente nos grandes centros urbanos. A avaliação do ar da cabine automotiva se faz necessária.

Nesse estudo, foi feita uma avaliação da qualidade do ar interno da cabine de 7 veículos populares recém-manufaturados contendo materiais de acabamento interno iguais. Um total de 46 compostos orgânicos voláteis foi identificado, sendo que 14 deles são compostos carbonílicos e 32 são hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, compostos halogenados e um nitrogenado. Os compostos carbonílicos foram identificados e quantificados por cromatografia a líquido e os outros VOCs apenas identificados por GC-MS.

No ar interno da cabine dos veículos estudados, as concentrações médias encontradas para os compostos carbonílicos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) em ordem decrescente foram: formaldeído (165,3); acetona (67,5); acetaldeído (56,8); isovaleraldeído (40,8); propionaldeído (21,1); butiraldeído (17,9); crotonaldeído (14,9); hexaldeído (14,9) valeraldeído (9,8); 2,5- dimetilbenzaldeído (9,3); o-tolualdeído (8,4); p/m – tolualdeído (6,8); acroleína (4,2) e benzaldeído (3,8).

Com relação aos outros VOCS foram identificados o metilbutano, que apresentou a maior porcentagem de abundância relativa, 8,5%, seguido de outros hidrocarbonetos com abundância relativa entre 5 e 2% , como, 2,7,10-trimetildodecano, 2,2,6-trimetildecano, ciclopentano, 2,3,4-trimetildecano, n-pentano, 3,6-dimetilundecano, 4-metildodecano, 4,6-dimetildodecano, 3,6-dimetildecano e 1,2-dimetilbenzeno. Dois derivados de hidrocarbonetos halogenados também foram encontrados, sendo que o triclorofluormetano foi o majoritário com 5,7%, e um composto nitrogenado, a acetonitrila com 5,4%. Os compostos derivados do benzeno identificados foram: 1,2-dimetilbenzeno, etilbenzeno, metilbenzeno, 1-etil-3-metilbenzeno, 1-etil-3-metilbenzeno e 1,3,5-trimetilbenzeno que perfazem 6,6 % de abundância relativa. O mais abundante entre os aromáticos foi o 1,2-dimetilbenzeno (2,5%).

Os resultados experimentais revelaram também a liberação de VOCs pelos materiais de acabamento interno dos veículos automotores recém-manufaturados.

Palavras-chaves: Qualidade Ar Ambiente Interno, Ar Cabine Automotiva, Compostos Carbonílicos, COV, Cheiro do Carro Novo

Abstract

New motor vehicles cabins may be critical when considering the internal air quality, because concentrations of volatile organic compounds are at levels higher than the outdoors.

Certain substances present in the cabin air can be harmful to humans according to their toxicity, mainly in the big cities. Assessment of the cabin air becomes necessary.

In this study, cabin air quality was assessed and 7 popular new vehicles containing same interior trim materials were evaluated. A total of 46 volatile organic compounds were identified, with 14 of them were carbonylic compounds and 32 are aliphatic and aromatic hydrocarbons, halogenated compounds and a nitrogenated compound. The carbonylic compounds were identified and quantified by the liquid chromatography and other VOCs only identified by GC-MS.

Cabin air vehicles studied showed the following average concentrations found for carbonylic compounds ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in a descending order: formaldehyde (165.3), acetone (67.5); acetaldehyde (56.8); Isovaleraldehyde (40.8); propionaldehyde (21.1); butyraldehyde (17.9); crotonaldehyde (14.9); hexaldehyde (14.9) Valeraldehyde (9.8); dimetilbenzaldehyde-2.5 (9.3); the - tolualdehyde (8.4), p / m - tolualdehyde (6.8); acrolein (4.2) and benzaldehyde (3.8).

Concerning the other VOCs the following compounds were identified: methylbutane, which had the highest percentage of relative abundance, 8.5%, followed by other hydrocarbons with relative abundance between 5 and 2%, 2,7,10-trimetildodecano, 2,2,6-Trimetildecano, ciclopentano, 2,3,4-trimetildecano, n-pentane, 3,6-dimetilundecano, 4-metildodecano, dimetildodecano-4,6, 3,6 and 1,2-dimetildecano-dimetilbenzeno. Two halogenated hydrocarbons were also found, and triclorofluormetano had the biggest relative abundance percentage 5.7%, and a nitrogen compound, the acetonitrile with 5.4%. The benzene compounds identified were: 1,2-dimetilbenzeno, ethylbenzene, methylbenzene, 1-ethyl-3-methyl, ethyl-1-and 3-methyl 1,3,5-trimethylbenzene which comprise 6.6% of relative abundance. 1,2-dimetilbenzeno was the most abundant aromatic compound with relative abundance 2.5%.

Results also showed that VOCs were released by studied vehicles interior trim materials.

Key words: Indoor Air Quality, Vehicle Cabin Air, Carbonyl Compounds, VOC, New Car Smell

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	Estratégia de amostragem utilizada para coleta de ar de cabines de veículos automotores.....	24
FIGURA 2	Esquema de amostragem de ar na cabine automotiva próximo ao encosto de cabeça do banco do motorista.....	25
FIGURA 3a	Esquema de amostragem dos VOCs provenientes das emissões de materiais de acabamento interno.....	27
FIGURA 3b	Forma de aquecimento do sistema de Amostragem.....	28
FIGURA 4	Amostragem do ar com cartucho de sílica impregnada.....	30
FIGURA 5	Amostragem dos outros VOCs com cartucho de Tenax e Carbotrap.....	30
FIGURA 6	Cromatograma do eluato resultante da extração do cartucho de DNPH recuperado.....	31
FIGURA 7	Cromatograma do efluente proveniente da dessorção térmica do cartucho de Tenax/Carbotrap, recém-confeccionado.....	32
FIGURA 8	Reação de derivatização dos compostos carbonílicos formando as hidrazonas.....	33
FIGURA 9	Cromatograma da mistura padrão de compostos carbonílicos: (1)Formaldeído, (2)Acetaldeído, (3)Acetona, (4)Acroleína, (5)Propionaldeído, (6)Crotonaldeído, (7)Butiraldeído, (8)Benzaldeído, (9)Isovaleraldeído, (10)Valeraldeído, (11)o-tolualdeído, (12)p/m-tolualdeído, (13)Hexaldeído, (14)2,5-dimetilbenzaldeído.....	35
FIGURA 10	Equação para o cálculo do LD.....	36
FIGURA 11	Equação para o cálculo do LQ.....	36
FIGURA 12	Cromatograma obtido de uma amostra de ar referente ao veículo A7.....	39
FIGURA 13	Concentração média dos compostos carbonílicos encontrados nas amostras (A1, A2, A3, A4, A5, A6 e A7) no ar interno dos veículos estudados.....	40
FIGURA 14	Concentração média de compostos carbonílicos encontradas no ar interno dos 7 veículos estudados com os seus respectivos desvios padrões.....	42
FIGURA 15	Cromatograma obtido no GC-MS referente a amostra de ar interno da cabine do veículo (A2).	49
FIGURA 16	Abundância relativa dos outros VOCs (em %).	50

ÍNDICE DE TABELA

Tabela 1:	Comparação entre concentrações de substâncias em ambiente interno externo.....	12
Tabela 2:	Medidas realizadas em um veículo australiano em diferentes períodos após a aquisição pelo cliente.....	16
Tabela 3:	Limites de exposição sugeridos pelo Ministério da Saúde e Bem Estar do Japão.....	17
Tabela 4:	Níveis máximos de exposição em veículos automotores para alguns VOCs.....	18
Tabela 5:	Substâncias utilizadas na amostragem e análise dos VOCs.....	22
Tabela 6:	Método de análise para compostos carbonílicos (HPLC).....	34
Tabela 7:	Valores de LD e LQ obtidos.....	37
Tabela 8:	Valores de concentrações de compostos carbonílicos encontradas para os veículos avaliados.....	41
Tabela 9:	Faixas de concentração e médias e desvios padrões para compostos carbonílicos encontrados no ar interno dos veículos...	43
Tabela 10:	Concentrações de formaldeído e acetaldeído encontradas para as duplicatas referentes aos veículos avaliados.....	44
Tabela 11:	Medidas simultâneas das concentrações de formaldeído e acetaldeído no ar interno da cabine veicular e no ar externo.....	45
Tabela 12:	Comparação dos valores médios obtidos em São Paulo para compostos carbonílicos, com os limites de exposição em ambientes internos veiculares estabelecidos por Schupp e colaboradores (Alemanha) 6 e pelo Ministério da Saúde, Trabalho e Bem-estar do Japão.....	46
Tabela 13:	Massa de compostos carbonílicos emitidos por massa de material de acabamento interno.....	47
Tabela 14:	. Massas totais de compostos carbonílicos emitidos por massas totais dos materiais no interior do veículo.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS

A1 – A7	Amostra de veículos de 1 a 7
ABC	Cidades de Santo Andre, São Bernado do Campo e São Caetano
ACN	Acetonitrila
AERO	Modelo do Dessorvedor Térmico
AV	Adesivos dos Vidros
CA	carpete
CB	Capa do Banco
DNPH	Dinitrofenilhidrazina
EB	Espuma do Enchimento do banco
ELIA (CM)	Exposure Levels Inside Automotive vehicles, Carcinogenic and Mutagenic
ELIA (L)	Exposure Levels Inside Automotive vehicles, Local
ELIA (R)	Exposure Levels Inside Automotive vehicles, Reproduction
ELIAS (S)	Exposure Levels Inside Automotive vehicles, Systemic
ELIAS (H/N)	Exposure Levels Inside Automotive vehicles, Hematotóxico/ Neurotóxico
EPDM	Borracha de etileno – propileno - dieno
GC-MS	Gas Chromatography - Mass Spectrometer
GP	Guarnição de porta
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IAQ	Qualiodfade de Ar Interno
IC	Inclinação da Curva de Calibração
KI	Iodeto de Potassio
LC10AD	Modelo dos Pistões do HPLC
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MEK	Metil – etil - Cetona
MeOH	Metanol
MIBK	Metilisibutilcetona
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PA	Placas asfálticas
PET	Polietileno tereftalato
PI	Painel de instrumento
PL	Painel Lateral da porta
PP	Polipropileno
PUR	Poliuretano
RT	Revestimento do Teto
SCL	Sistema de Controle do HPLC
STELIA	Short Term Exposure levels in Automotive vehicles
SBS	Sick – building Syndrome
SVOC	Semi Volatile Organic Compounds
TA	Tinta de Acabamento
TD	Termic Dessorber
TDGC – MS	Termic dessorber Gas Chromatography – Mass Spectrometer
THF	Tetrahidrofurano
TO	Toxic Organic
TVOC	Total Volatile Organic Compounds
USEPA	United State environmental Protection Agency
UV	Ultraviolet visible
VOCS	Volatile Organic Compounds

SUMÁRIO

Resumo.....	4
Abstract.....	5
Índice de figuras.....	6
Índice de Tabelas.....	7
Lista de Abreviaturas.....	8
Sumário.....	9
1. Introdução.....	10
2. Objetivo.....	20
3. Parte experimental.....	21
3.1 Solventes e reagentes.....	21
3.2 Amostragem	23
3.2.1 Amostragem do ar interno das cabines automotivas.....	23
3.2.2. Amostragem dos VOCs proveniente das emissões de materiais de acabamento..	25
3.2.3 Cartuchos utilizados na amostragem.....	29
3.3 Tratamento das amostras: extração.....	32
3.4 Método de análise dos compostos carbonílicos.....	33
3.5 Método de análise dos VOCs.....	37
4. Resultados e discussão.....	39
4.1 Medidas de compostos carbonílicos no ar interno dos veículos.....	39
4.2 Medidas de compostos carbonílicos emitidos por material de acabamento.....	46
4.3 Medidas de outros VOCs no ar interno dos veículos.....	49
5. Conclusão.....	52
6. Referências Bibliográficas.....	55

1 Introdução

A sociedade moderna vem utilizando alguns recursos, como por exemplo, formas de transporte, climatização de ambientes, etc., buscando praticidade, conforto, ou até mesmo, pela própria necessidade, porém, a evolução tecnológica, muitas vezes, ocorre sem que haja a devida preocupação com os efeitos colaterais que pode causar ao meio ambiente. Sistemas de climatização de ambientes internos podem permitir a concentração de alguns poluentes, tornando a qualidade do ar desses ambientes inadequada.^{1,2} Como as pessoas, muitas vezes, ficam grande parte do tempo expostas a substâncias presentes no ar de ambientes internos, a boa qualidade do ar é importante e deve ser tratada como um direito do ser humano.^{3,4,5,6}

Os estudos relacionados à poluição do ar de ambientes internos e os efeitos tóxicos à saúde causados pelos poluentes encontrados em ar de ambientes internos vêm sendo explorados significativamente nas últimas décadas, pois o bem estar das pessoas depende do nível de exposição a certas substâncias contidas neste ar.¹⁻⁶

Ambientes internos são considerados ambientes fechados que podem ser destinados a atividades de escritórios, comerciais, hospitalares e outros, assim como residências e meios de transporte. É importante salientar que dentre os ambientes internos ocupacionais não estão incluídos os ambientes industriais. No ar desses ambientes internos podem estar presentes determinadas substâncias e certos microorganismos prejudiciais ao ser humano. A climatização e os sistemas de vedação de ambientes internos têm uma influência forte na qualidade do ar interno.^{1,2}

Poluentes podem se concentrar no ar de ambientes internos climatizados devido a instalação de sistemas eficientes de vedação, redução de ventilação para economizar energia elétrica, falta de manutenção de sistemas de ar condicionado, utilização de materiais de acabamento interno e produtos de higiene e limpeza que emitem substâncias, etc.. A

necessidade global de economizar energia elétrica na década de 70 resultou em problemas relativos à qualidade do ar em ambientes internos.^{1,2}

A partir de 1973 vários trabalhos surgiram nesta área e organizações internacionais, como a Organização Mundial da Saúde (WHO, World Health Organization) e outras organizações governamentais de vários países, começaram a conscientizar as pessoas e a estabelecer normas para garantir a boa qualidade do ar em ambientes internos, como medida de prevenção de doenças ocupacionais (exemplo: síndrome do edifício doente - sick-building syndrome, SBS).^{1,2,5}

Em grandes centros urbanos, as pessoas permanecem em ambientes internos pelo menos 95% do tempo (65% em suas residências, 25% no trabalho ou outro ambiente interno, 5 a 7% em trânsito)⁷. Os materiais de acabamento e a arquitetura utilizada em construções de edifícios, assim como os meios de transporte são fatores que podem influenciar a qualidade do ar em ambientes interno.¹⁻⁷

Geralmente o ar de ambientes internos apresenta uma concentração maior de substâncias quando comparados com o ar atmosférico. Na Tabela 1 é apresentada uma comparação entre as concentrações de compostos orgânicos voláteis em ambiente interno e externo.

Estudos de exposição humana indicam que os níveis de poluentes do ar de ambientes internos podem ser de 2 a 5 vezes, e ocasionalmente mais de 100 vezes, maior que o nível de poluentes presentes no ar atmosférico.⁸

Assim, para assegurar a qualidade de ar interno (IAQ) em nível que não apresente risco para o ser humano, é conveniente normatizar os projetos de edifícios e meios de transporte com guias específicos para evitar a exposição de pessoas a ambientes insalubres.¹⁻⁶

A qualidade do ar interno é um fator fundamental a ser avaliado no diagnóstico de exposição integrada total.⁹

Tabela 1: Comparação entre concentrações de substâncias em ambiente interno e externo.¹⁰

Composto Orgânico Voláteis	Amb. Ext.	Amb.Int.	Int. / Ext.
	(µg/m³)		
benzeno	1,6	5,8	3,6
etilbenzeno	0,7	3,9	5,6
d-limoneno	0,3	16,1	53,7
cloreto de metileno	0,4	7,8	19,5
α-pineno	0,2	6,7	33,5
estireno	0,2	0,8	4
tetracloroetileno	0,4	2,9	7,2
tolueno	4,8	22,4	4,6

Um interesse recente em estudos sobre ar de ambientes internos tem sido as cabines veiculares. Veículos de transporte, como os automotores, onde as pessoas gastam um tempo demasiado para a própria locomoção, enfrentando muitas vezes congestionamentos de tráfego, são microambientes que tem chamado a atenção de autoridades e da comunidade científica. A qualidade do ar em ambiente interno de veículos automotores, em especial, os recém-manufaturados, é de interesse dos fabricantes, consumidores e órgãos regulamentadores. A emissão de compostos orgânicos voláteis pelos materiais usados internamente na montagem de veículos pode influenciar a qualidade do ar da cabine automotiva.^{11,12,13,14,15,16}

Compostos orgânicos voláteis (VOCs) podem ser liberados de diversas fontes e uma avaliação da exposição humana a poluentes tóxicos presentes no ar de ambiente interno é necessária.¹¹⁻¹⁶

Dentre os poluentes encontrados normalmente em ambientes internos, uma questão importante a ser mais bem elucidada é o nível de VOCs aceitável. Conforme definição estabelecida pela WHO, a classe de VOC inclui compostos com intervalo de ponto de ebulição de 50°C - 100°C a 240°C - 260°C; compostos orgânicos muito voláteis, VVOC, com

baixo ponto de ebulição, de $< 0 - 50^{\circ}\text{C}$ a 100°C e compostos orgânicos semi-voláteis, SVOC, com altos pontos de ebulição, de $240^{\circ}\text{C} - 260^{\circ}\text{C}$ a $380^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$.¹⁷

Os compostos orgânicos mais comuns que são encontrados em ambientes internos são: hidrocarbonetos alifáticos ($\text{C}_1\text{-C}_5$, $\text{C}_6\text{-C}_{16}$, $\text{C}_{17}\text{-C}_{20}$), hidrocarbonetos alifáticos insaturados ($\text{C}_2\text{-C}_5$, $\text{C}_6\text{-C}_{16}$, $\text{C}_{17}\text{-C}_{20}$), hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, C_2 - e C_3 – alquil benzenos), terpenos (α -pineno, limoneno, careno), álcoois (propanol, 1-butanol, 2-etilhexanol), aldeídos (formaldeído, acetaldeído, hexanal, heptanal, nonanal, benzaldeído), cetonas (acetona, metil-etil-cetona, octanonas), ácidos carboxílicos (ácido acético), éteres (acetato de butila). Também são encontrados os hidrocarbonetos halogenados, como 1,1,1-tricloroetano, tetraclorometano, tetracloroetano, p- diclorobenzeno e ainda alguns compostos fluorados.¹⁷

Determinados VOCs são tóxicos mesmo em concentrações baixas e normalmente são encontrados em ambientes internos de automóveis, residências, escritórios e outros ambientes internos de trabalho. Além das substâncias originárias dos próprios ambientes internos, poluentes externos podem migrar para ambientes internos alcançando, muita vezes, níveis bem mais críticos que a poluição do ar atmosférico.^{1,2,17}

Os efeitos prejudiciais à saúde humana decorrente da exposição aos VOCs em ambientes internos podem ser classificados em (1) sensorial: reação localizada, irritação nas mucosas; (2) sistêmico: hematotóxico, neurotóxico, organotóxico; (3) carcinogênico e mutagênico, anomalia em nível celular^{15 - 18}

Com relação aos períodos de exposição, os efeitos podem ser imediatos e a longo prazo. Para os períodos curtos de exposição à resposta do organismo ocorre através do sistema sensorial, como, irritação local da mucosa no trato respiratório superior, olhos, etc.; ou através de reações no sistema nervoso, sangue, rim ou fígado, como, dores de cabeça, náuseas, vômitos, alterações de pressão arterial, etc..¹⁵⁻¹⁸

É importante observar que além das reações imediatas mais comuns do organismo humano, as reações alérgicas podem surgir em função de sensibilidades específicas a algumas substâncias, manifestadas por certos indivíduos. A sensibilidade específica a uma substância permite afirmar que para tal indivíduo não há limite de exposição, pois o efeito é qualitativo e não quantitativo, ou seja, qualquer quantidade pode ser crítica.¹⁵⁻¹⁸

Para longo prazo de exposição do ser humano, os efeitos podem ser crônicos, manifestando-se no organismo através do (1) sistema sensorial, como, lesão, ulceração localizada no trato respiratório superior, etc.; (2) sistema nervoso, sangue, rim ou fígado, como, dores de cabeça crônicas, anemia, cirrose, etc.; e ainda, (3) alteração em nível celular, carcinogenicidade, mutagenicidade, como, câncer.¹⁵⁻¹⁸

Apesar da relevância da qualidade do ar de ambientes internos para a saúde humana o seu controle não é geralmente efetivo. Outros interesses, como o econômico, adiam a implementação de um programa para controle de qualidade do ar interno, mesmo frente às evidências científicas que mostram o impacto negativo e prejudicial ao ser humano.^{1,2}

Para analisar a exposição do ser humano a poluentes é necessário caracterizar a composição química do ar. Estudos feitos em microambientes como cabines de automóveis têm sido realizados em países da Ásia, Europa, América do Norte, Austrália e Japão. Apesar da importância desses estudos e o reconhecimento global dos problemas inerentes à toxicidade dos eventuais poluentes, esse tema é ainda pouco explorado no Brasil.¹⁵⁻¹⁸

Além de poluentes que podem migrar do ar atmosférico para o habitáculo de um veículo, é importante destacar que substâncias podem ser emitidas por materiais de acabamento interno do próprio veículo. Um risco potencial à saúde humana pode ser apresentado em função da toxicidade dessas substâncias emitidas. Muitas vezes, a contribuição de qualquer substância pode não ser tão significativa em um curto período de exposição, porém, o efeito acumulativo, ou a longo prazo de exposição pode ser crítico.¹⁵⁻¹⁸

As montadoras de veículos automotores avaliam os materiais de acabamento interno em função das substâncias emitidas, que geram os odores característicos. Por exemplo, o teste realizado baseado em avaliação subjetiva, classificando-se o odor de acordo com uma escala de 1 a 10.¹⁹ A classificação do odor não define exatamente quais são as substâncias exaladas e mesmo quando o odor é suportável não implica que a substância é inofensiva.

Uma vez que vem ocorrendo à conscientização das pessoas sobre a qualidade do ar nas cabines automotivas, os fabricantes de automóveis atualmente estabelecem restrições para algumas substâncias críticas para a saúde humana. Assim, procedimentos mais eficientes de amostragem e análise química vêm sendo desenvolvidos, permitindo avaliações mais específicas dos materiais utilizados na manufatura dos veículos.¹⁵⁻¹⁸

A avaliação global do ar interno das cabines dos veículos novos em função do nível de exposição do ser humano aos VOCs não é ainda uma prática comum nas indústrias automobilísticas. As novas exigências para garantir a boa qualidade do ar de ambientes internos têm exigido das indústrias algumas mudanças nas quais estão sendo adaptadas para atender às novas regulamentações e especificações.²⁰

Grande parte dos poluentes do ar de ambientes internos de veículos automotores são VOCs. O odor do carro novo é, às vezes, um estímulo agradável para algumas pessoas, por outro lado tem sido uma preocupação no que se refere à saúde pública. Em trabalhos recentes, mais de 100 VOCs foram identificados em amostras de ar coletadas em cabines de veículos novos.^{21,22,23}

Na Tabela 2 é apresentada a identificação e quantificação de VOCs por Brown e Cheng.¹³

Table 2. Medidas realizadas em um veículo australiano em diferentes períodos após a aquisição pelo cliente. ¹³

Composto orgânico	Concetração em $\mu\text{g}/\text{m}^3$			
	Veículo		Ar atmosférico	
	3	9	95	9 - 95
acetona + n-pentano	3700	1000	21	10
n-hexano + MEK*	500	34	5,7	<1
benzeno	84	26	20	2,4
n-heptano	740	17	1,1	<1
metilciclohexano	630	22	0,7	<1
MIBK**	590	43	4,1	<1
tolueno	9500	450	57	13
n-octano	890	35	0,9	<1
etilbenzeno	880	56	7,5	1,4
m+p-xileno	2900	230	30	5,5
estireno + o-xileno	2000	430	16	1,4
alceno (C10)	1300	130	2,0	<1
n-decano	3600	610	7,2	1,2
1,2,4-trimetilbenzeno	400	130	15	2,2
n-undecano	870	310	4,6	<1
Outros VOCs	<850	<190	<7	<1
TVOC	64000	9500	410	100

*metiletilcetona

**metilisobutilcetona

A emissão de compostos orgânicos por materiais de acabamento interno usados em veículos automotores novos pode causar efeitos nocivos à saúde humana, entretanto, na maioria dos países, níveis máximos de exposição para certas substâncias ainda não foram estabelecidos oficialmente por órgãos reguladores. Existem limites máximos de concentrações de certas substâncias para ambientes internos de escritórios e residências. Alguns órgãos, como o Ministério da Saúde e Bem Estar do Japão incluiu também limites de exposição para cabines de veículos automotores. Ver a Tabela 3, dados divulgados oficialmente no Japão. ²⁴

TABELA 3 – Limites de exposição sugeridos pelo Ministério da Saúde e Bem Estar do Japão.²⁴

Substância	Limite de Exposição $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Ano
Acetaldeído	48	2002
Formaldeído	100	1997
Tolueno	260	2000
Xilenos	870	2000
Etilbenzeno	3800	2000
Estireno	220	2000
p-diclorobenzeno	240	2000
Tetradecano	330	2001
Di-n-butilftalato	220	2000
Di-2-etilhexilftalato	120	2001
TVOC	400	2000

Alguns estudos também vêm sendo desenvolvidos para estabelecer níveis de exposição específicos para substâncias encontradas em ar de cabines de veículos automotores novos. Ver na Tabela 4 limites máximos sugeridos por Schupp e colaboradores.^{15,16}

TABELA 4 – Níveis máximos de exposição em veículos automotores para alguns VOCs^{15,16}

Composto	Limites Máximos de Exposição ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	STELIA	ELIA(S) – (H/N)	ELIA(L)	ELIA(R)	ELIA(CM)
Formaldeído	125	125	125	----	125
Acetaldeído	15300	635	1700	57	635
Benzeno	16000	128/83	nd***	1280	nd*
Tolueno	30000	22500/1200	nd***	2500	nd**
Trimetilbenzeno	25000	1230/380	nd***	5000	nd**
Xileno	29000	8800/8800	17600	44000	nd**

STELIA (Short Term Exposure Levels in Automotive Vehicles) – Níveis máximos para período curto de exposição dentro de veículos automotores.

ELIA(S) (Exposure Levels Inside Automotive Vehicles, Systemic) – Níveis de exposição crônica dentro de veículos automotores, sistêmico (efeito não genotóxico), H – hematotóxico e N – neurotóxico.

ELIA(L) (Exposure Levels Inside Automotive Vehicles, Local) – Níveis de exposição crônica dentro de veículos automotores, local.

ELIA(R) (Exposure Levels Inside Automotive Vehicles, Reproduction) – Níveis de exposição crônica dentro de veículos automotores, reprodução

ELIA(C/M) (Exposure Levels Inside Automotive Vehicles, Carcinogenic and Mutagenic) – Níveis de exposição crônica dentro de veículos automotores (com efeito carcinogênico ou mutagênico)

nd* (não determinado): como o benzeno é um composto genotóxico e carcinogênico não há limite de exposição, pois é uma substância proibida.

nd** (não determinado): através de ensaios foi revelado que estas substância não apresentam potencial carcinogênico ou mutagênico significativo.

nd*** (não determinado): não foi determinado o limite máximo de exposição.

Os limites de exposição propostos seguem o modelo estabelecido por Schupp e colaboradores. Tanto o **STELIAs** quanto os **ELIAs** são resultados da derivação, que extrapola valores de concentrações máximas de exposição às substâncias para o homem, que

resulta dos ensaios realizados com animais, mais especificamente ratos, considerando os efeitos causados devido à toxicidade.^{15,16}

STELIA representa os limites máximos de exposição do ser humano dentro da cabine veicular quando a temperatura do ar interno chega à 65°C. Esta é a situação mais severa, quando o veículo fica estacionado sob ação da radiação solar no período de verão. Apesar das concentrações de VOCs diminuir gradativamente em aproximadamente 5 minutos desde o momento que o veículo entra em movimento, este curto período de exposição é relevante, pois substâncias podem causar irritações ou agir no sistema nervoso central (SNC), provocando falta de concentração, dores de cabeça, depressão, etc.^{15,16}

Os **ELIAs** permitem determinar níveis de exposição para o ser humano em função de alguns efeitos tóxicos, como: sistêmico (hematotóxico e neurotóxico); carcinogênico e mutagênico (câncer); reprodução (dano ao embrião); local (efeito local, irritação ou lesão localizada, por exemplo, membranas mucosas no trato respiratório superior).^{15,16}

Segundo o conceito de Schupp e colaboradores, o nível máximo de exposição crônica é aquele que não permite efeitos nocivos às pessoas durante um período de inalação contínuo, admitindo que as pessoas possam ficar até 148 h por semana em ambientes internos.

Em função da problemática apresentada sobre poluentes presentes em ambientes de cabines automotivas e também da conscientização das pessoas com relação à qualidade do ar em ambientes internos, cabe à comunidade científica explorar e apresentar formas de avaliações e caminhos para a mitigação dos poluentes destes ambientes.^{15,16}

Contribuindo para uma tendência global de garantia da boa qualidade do ar em ambientes internos, o presente trabalho com o título: **Avaliação da Qualidade do Ar em Cabines de Veículos Automotores Recém-manufaturados**, tem o intuito de mostrar o perfil do ar interno das cabines de automóveis recém-manufaturados no Brasil, para a conscientização da sociedade, das autoridades competentes e dos fabricantes.

2 Objetivo

Avaliação da qualidade do ar de cabines de veículos automotores recém-manufaturados através de medidas de VOCs presentes neste ar e estudo de alguns materiais de acabamento interno de veículos que potencialmente contribuem para a composição química do ar interno.¹⁵⁻¹⁸

2.1 Objetivos específicos

- Identificação de compostos orgânicos voláteis (VOCs).
- Medidas de concentração de compostos carbonílicos presentes no ar de cabines de veículos automotores recém-manufaturados
- Medidas das concentrações de compostos carbonílicos provenientes de materiais de acabamento interno, como, feltros, carpetes, peças plásticas, espumas, borrachas, etc.

3 Parte experimental

Como descrito anteriormente, os VOCs podem ser classificados, de acordo com os seus pontos de ebulição: de < 0 - 50 a 100°C, os compostos muito voláteis, de 50 a 100°C a 240 - 260°C, os compostos voláteis e de 240 - 260°C a 380 - 400°C, os compostos semi-voláteis. Neste trabalho, os VOCs foram considerados em dois grupos distintos de acordo com os diferentes procedimentos analíticos de coleta e análise. No primeiro grupo foram considerados os compostos carbonílicos amostrados utilizando-se cartuchos de sílica impregnados com agente derivatizante específico e analisados por HPLC – High Pressure Liquid Chromatograph (Cromatógrafo a Líquido de Alto Desempenho) e, no segundo grupo, os outros compostos orgânicos voláteis amostrados utilizando-se cartuchos contendo adsorventes sólidos específicos e analisados por GCMS – Gas Chromatograph coupled to Mass Spectrometer (cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas).^{17,2526}

As medidas de VOCs no ar foram feitas empregando os métodos oficiais recomendados pela Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana, US EPA, os métodos para determinação de compostos orgânicos tóxicos - TO (Methods for Determination of Toxic Organic Compounds). Para os compostos carbonílicos foi empregado o método TO – 11 e para os demais compostos orgânicos, a TO – 1 e TO – 17. ^{27,28,29}

3.1 Solventes e reagentes

Na Tabela 5 estão listadas as substâncias utilizadas na amostragem e análise dos VOCs.

TABELA 5. Substâncias utilizadas na amostragem e análise dos VOCs.

Substância	Pureza	Marca	Aplicação
Acetonitrila (ACN)	g.c.	J.T.BAKER	Soluções derivatizantes, extração e fase móvel (HPLC)
Metanol (MeOH)	g.c.	J.T.BAKER	Limpeza na recuperação de cartuchos de sílica
Tetrahidrofurano (THF)	g.c.	J.T.BAKER	Fase móvel na cromatografia líquida
2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH)	p.a.	ALDRICH	Impregnação dos cartuchos de sílica
Ácido orto-fosfórico	p.a.	MERCK	Impregnação dos cartuchos de sílica
Padrão de compostos carbonílicos (47285-U)	g.c.	SUPELCO	Mistura de compostos carbonílicos para a quantificação
Água Ultra-pura	g.c.	Equipamento: Barnstead System	Fase móvel (HPLC)
Cartuchos de sílica impregnado com DNPH da Waters 37500	p.a.	WATERS	Amostragem de VOCs
Tenax TA 60/80 Resina: óxido de 2,6- difenilfenileno	p.a.	SUPELCO	Amostragem de VOCs
Carbotrap 20/40 Carbono grafitizado	p.a.	SUPELCO	Amostragem de VOCs
Nitrogênio Líquido	Industrial	White Martins / Aga / Air Liquid	Criogênia na dessorção térmica e transferência para a coluna
Hélio	g.c.	White Martins / Aga / Air Liquid	Gás de arraste para o GCMS

g.c.: grau cromatográfico

p.a.: grau para análise

3.2 Amostragem

A coleta dos VOCs nos ambientes estudados foi feita empregando adsorventes sólidos com o auxílio de uma bomba de vácuo, conforme método comumente usado para medidas de VOCs no ar de ambientes internos.

Foram amostrados o ar interno de cabines de automóveis recém-manufaturados do tipo popular com características básicas de acabamento interno ($n = 7$) e, as emissões provenientes de diversos materiais de acabamento interno ($n = 10$). Os automóveis recém-manufaturados usados para os experimentos, assim como os materiais de acabamento interno foram fornecidos por uma montadora.³⁰

3.2.1 Amostragem do ar interno das cabines automotivas¹¹⁻¹⁴

As coletas das amostras de ar de ambientes internos nas cabines dos automóveis foram realizadas em veículos com até 30 dias após a sua fabricação. As coletas do ar nos veículos cedidos para o estudo foram feitas quando os mesmos permaneceram estacionados no pátio da fábrica ($n = 6$), região do ABC em São Paulo e, em outro momento, no estacionamento localizado no campus da Universidade de São Paulo, Butantã, cidade de São Paulo ($n = 1$). Em ambos os locais, os veículos foram expostos à radiação solar previamente a amostragem (9:30 – 13:30 h) e durante a amostragem (13:30 - 14:00 h). Para a realização da amostragem seguiu-se a previsão do tempo objetivando-se a execução dos ensaios em dias ensolarados com temperatura máxima de $(32 \pm 3)^{\circ}\text{C}$. As datas de coleta foram: 24/08/2006 ($n = 1$; amostra A1) na cidade de São Paulo e 29/03/2007 ($n = 1$; amostra A2) 30/03/2007 ($n = 1$; amostra A3), 31/03/2007 ($n = 3$; amostras A4, A5 e A6) e 04/04/2007 ($n = 1$; amostra A7) na região do ABC no Estado de São Paulo.

Em cada veículo, foram feitas simultaneamente coletas de compostos carbonílicos e os outros VOCs, em duplicata. No período de amostragem, a temperatura interna registrada com o auxílio de um termopar variou de 58 a 65°C. Essa medida foi feita na altura do encosto de cabeça do banco dianteiro do veículo¹¹⁻¹⁴. A luminosidade máxima encontrada nos dias dos experimentos foi aproximadamente 87000 Lux às 13:00 h.

A Figura 1 apresenta a estratégia de amostragem utilizada para a coleta do ar interno dos veículos automotores.

FIGURA 1. Estratégia de amostragem utilizada para coleta de ar de cabines de veículos automotores.

As portas do veículo foram mantidas abertas por aproximadamente 20 min antes do acondicionamento do mesmo (exposição à radiação solar) para eliminar substâncias que eventualmente poderiam estar presentes no ar interno. Esse procedimento foi usado para que os experimentos tivessem a mesma condição inicial.

Na amostragem foram usados tubos de *Teflon* devidamente limpos para captação do ar. A extremidade do tubo de *Teflon* localizada internamente foi posicionada na altura do encosto de cabeça do banco dianteiro do motorista, assim como o *Termopar* (Figura 2).¹¹

FIGURA 2. Esquema de amostragem de ar na cabine automotiva próximo ao encosto de cabeça do banco do motorista.

Os tubos foram colocados de forma que a guarnição de borracha da porta do próprio veículo serviu como vedação, selando o interior. Para amostragem do ar interno, os sistemas de coleta (cartuchos contendo adsorventes sólidos) foram posicionados na parte externa do veículo, próximo a guarnição das portas.

O fluxo de ar na amostragem foi de 1 L.min^{-1} durante 30 min para a coleta de compostos carbonílicos (cartuchos de sílica impregnada com DNPH) e 200 mL.min^{-1} duante 5 min para a coleta de demais VOCs (cartuchos contendo Tenax e Carbotrap).

3.2.2. Amostragem dos VOCs proveniente das emissões de materiais de acabamento

Vários materiais de acabamento interno dos veículos automotores de versão popular foram selecionados para avaliação dos VOCs emitidos:

- Feltros (isolantes acústicos)
- Carpetes (PET, base de resina)
- Peças plásticas (PP)
- Adesivos para fixação dos vidros (PUR)
- Placas asfálticas (anti-ruídos)
- Espuma de PUR (assentos de espuma)
- Borrachas EPDM (guarnição de porta)
- Pintura de acabamento (base e verniz, resina poliuretânica)

Revestimento do teto (PUR com fibra de vidro).

A amostra do carpete do assoalho foi retirada da parte dianteira onde existe a acoplagem com isolante acústico. O carpete compõe-se de fibras de poliéster, conhecido como o PET (polietileno-tereftalato) agulhadas, com uma base resinada (resina vinílica) e o isolante acústico de fibras têxteis mistas ligadas por fios termoplásticos de polipropileno (PP).

As peças plásticas aqui consideradas para a execução dos experimentos são as peças de polipropileno injetadas. Para avaliação, foi retirada uma amostra da cobertura do painel de instrumentos.

As placas asfálticas são peças fabricadas a partir do asfalto e cargas minerais. Um composto é obtido a alta temperatura, e depois é feita a calandragem para obtenção das placas, as quais são utilizadas como anti-ruídos, minimizando a vibração das chapas de aço dos painéis estampados, por exemplo, o assoalho do veículo.

O adesivo para fixação de vidros é feito com um pré-polímero uretânico e também cargas, como o negro de fumo.

Os assentos e encostos dos bancos são de espuma de poliuretano e perfazem uma grande massa de material na cabine. Também, foram avaliadas as respectivas capas, as quais

são formadas por tecidos acoplados à espuma de poliuretano. As guarnições de EPDM - ethylene propylene diene monomer rubber (borracha de etileno-propileno-dieno) são peças que ficam parcialmente com suas superfícies expostas para o interior das cabines automotivas, e têm um odor forte e bem característico.

A pintura de acabamento é constituída principalmente pelo veniz poliuretânico, que forma a camada mais externa. Existem algumas regiões, superfícies pintadas, que ficam expostas ao ambiente interno veicular.

O forro do teto do veículo estudado é constituído de poliuretano, fibras de vidro e tecido de poliéster na superfícies.

Os seguintes materiais de acabamento foram estudados para avaliar as emissões de VOCs: carpete mais isolante – CA; peça plástica – PI, adesivos para fixação dos vidros – AV; placas asfálticas – PA; espuma do enchimento do banco - EB e capa do banco – CB; guarnição de porta – GP; pintura de acabamento – PA e forro do teto – RT.

A Figura 3 (a e b) mostra o esquema para amostragem dos VOCs emitidos pelos diversos materiais.

FIGURA 3. (a) Esquema de amostragem dos VOCs provenientes das emissões de materiais de acabamento interno.

(b) Forma de aquecimento do sistema de amostragem.

Para favorecer a emissão dos VOCs, o sistema de amostragem foi aquecido à uma temperatura de $(95 \pm 7)^\circ\text{C}$ empregando-se uma manta de aquecimento³¹. Os materiais de acabamento interno foram subdivididos em pequenos pedaços. Após aproximadamente 1 h, o ar interno do balão foi coletado para a retenção dos eventuais compostos orgânicos emitidos pelos materiais de acabamento. A temperatura utilizada no experimento foi a adotada pela indústria automotiva, normalmente utilizada no “Fogging Test”, um teste feito para avaliar substâncias que são condensáveis em superfícies frias.

O sistema de amostragem usado para avaliar a emissão dos VOCs provenientes dos materiais de acabamento interno foi o cartucho de sílica impregnado com DNPH para análise de compostos carbonílicos.

3.2.3 Cartuchos utilizados na amostragem

Os adsorventes sólidos usados nos cartuchos para a amostragem foram: sílica para análise de compostos carbonílicos; *Tenax* (polímero orgânico adsorvente) e *Carbotrap* (carvão grafitizado) para análise dos outros VOCs.³² Tais adsorventes são comumente usados para análise de poluentes orgânicos presentes no ar.

No caso da análise de carbonílicos, a sílica foi impregnada com uma solução de DNPH, usada como agente derivatizante. Foram usados cartuchos da Waters novos e recuperados. Os cartuchos recuperados (uma vez) foram submetidos a um procedimento de limpeza e testados para avaliar a eficiência do mesmo.¹¹⁻¹⁴

Os cartuchos foram eluídos com metanol e acetonitrila e, em seguida com acetonitrila, metanol e acetonitrila novamente. Depois de limpos, os cartuchos foram mantidos em dessecador a vácuo para a secagem. Soluções de 1 g/L DNPH em acetonitrila, previamente preparadas (DNPH recristalizado e acidificado com 1% (v/v) de H_3PO_4), foram usadas para impregnação da sílica. Os cartuchos de sílica impregnados foram mantidos no dessecador com vácuo contendo papel de filtro umedecido com solução de DNPH. Após a evaporação do solvente os cartuchos foram devidamente fechados com tampas plásticas e embalados em folhas de alumínio. Os cartuchos recuperados foram estocados no refrigerador até a amostragem. A Figura 4 mostra um cartucho de sílica impregnada com DNPH.

Nesse estudo, não foi usado o removedor de ozônio (cartucho de KI, *scrubber*, Waters) na etapa de coleta. O nível de ozônio dentro do veículo (não determinado) foi

considerado baixo pois a entrada permitida do ar externo ocorreu no início da manhã (~ 8:00 h). Uma possível formação de artefatos de amostragem foi descartada e por esse motivo não foi necessário o uso de cartuchos de KI.

FIGURA 4. Amostragem do ar com cartucho de sílica impregnada.

Para a amostragem dos outros VOCs foram utilizados tubos de adsorção (9 cm x 0,6 cm, em aço inox) contendo 100 mg do adsorvente *Tenax TA* adsorvente 60/80 (Supelco) e 50 mg do adsorvente *Carbotrap* 20/40 (Supelco), utilizando-se lã de vidro para separação dos adsorventes e fechamento das extremidades conforme mostra a Figura 5.²⁵

FIGURA 5. Amostragem dos outros VOCs com cartucho de *Tenax* e *Carbotrap*.

Os tubos de aço inox foram submetidos a um procedimento de limpeza empregando banho de ultra-som com solução aquosa 10% de *Extran* (detergente) por 1 hora. Em seguida, os tubos foram mantidos com água destilada por 15 min, mistura 1:1 de metanol e água por 2 h e água destilada por 15 min e, foram secos em estufa à 100°C por 1 h.³³

Nos tubos previamente limpos foram adicionados os adsorventes específicos e estes foram mantidos em uma mufla à uma temperatura de 300°C por 14 h, com um fluxo de 30 mL.min⁻¹ de gás nitrogênio.²⁵

Os cartuchos prontos foram fechados em tubos de vidro com uma tampa e armazenados em *freezer* até a amostragem.

Os cartuchos devidamente preparados para amostragem de compostos carbonílicos e dos outros VOCs foram testados previamente para avaliar uma eventual contaminação e os cromatogramas obtidos mostraram ausência de contaminantes (Figuras 6 e 7).

A Figura 6 mostra o cromatograma obtido por HPLC de um eluato após a recuperação do cartucho de sílica impregnado com DNPH.

FIGURA 6. Cromatograma do eluato resultante da extração do cartucho de DNPH recuperado.

A Figura 7 mostra o cromatograma obtido da análise (TD/GC-MS) do efluente proveniente do cartucho de *Tenax com Carbotrap* previamente confeccionado.

FIGURA 7. Cromatograma do efluente proveniente da dessorção térmica do cartucho de *Tenax/Carbotrap*, recém-confeccionado.

3.3. Tratamento das amostras: extração

Após a amostragem tanto os cartuchos de sílica impregnados com DNPH quanto os cartuchos de *Tenax/Carbotrap* ficaram guardados em *freezer* à temperatura de $(- 8 \pm 2) ^\circ\text{C}$, até no máximo 6 dias. Em seguida, foram feitas as extrações com solvente. As hidrazonas foram eluídas com acetonitrila e os extratos orgânicos foram recolhidos em balões volumétricos de 5 mL completando o volume com a própria acetonitrila. Os balões foram vedados com *Teflon*, embalados com alumínio e guardados em *freezer* até a realização das análises.³⁴

Os compostos carbonílicos reagem com DNPH formando as hidrazonas (Figura 8).

FIGURA 8. Reação de derivatização dos compostos carbonílicos formando as hidrazonas.

Para os cartuchos de *Tenax/Carbotrap*, a extração ocorreu através da dessorção térmica. A dessorção térmica (TD) é um processo de extração no qual ocorre o aquecimento do cartucho de amostragem (temperatura controlada de 225°C por 10 min) e a passagem de um gás inerte (hélio) transferindo o analito retido no cartucho para um compartimento intermediário chamado *trap*. Os analitos ficaram aprisionados no *trap* através de um sistema criogênico (nitrogênio líquido à temperatura de – 50°C) e, em seguida esses foram transferidos para a linha cromatográfica do GC-MS com aquecimento até 240°C em 4 min mantendo um fluxo de hélio.³⁵

3.4. Método de análise dos compostos carbonílicos²⁷

Para análise dos compostos carbonílicos os equipamentos utilizados foram:

- Cromatógrafo a líquido de alto desempenho (HPLC) Shimadzu:
- Duas bombas de pistão Shimadzu modelo LC-10AD, para programação de gradientes de concentração da fase móvel;

- Válvula de injeção de Rheodyne com seis vias e alça de amostragem (*loop*) de 20 μL ;
- Pré- coluna Shim-pack G-ODS(4), com 1 cm de comprimento e 4 mm de diâmetro interno;
- Coluna Phenomenex No. 00G-4435-E0 Gemini 5 μ C18 110A 250 x 4,60 mm 5 μm
- Detetor UV-Vis modelo SPD-10AV;
- Sistema de controle modelo SCL-10 A;
- Programa Shimadzu Class-VP, para microprocessamento do equipamento e dados.

As condições cromatográficas empregadas: detetor UV comprimento de onda 365 nm, fase móvel (fase A: 40% acetonitrila e 60% de água e fase B: 20% tetrahidrofurano e 80% acetonitrila) . Tempo de análise para uma amostra injetada de 27 min conforme mostrado a Tabela 6 .

TABELA 6. Método de análise para compostos cabonílicos (HPLC).

Tempo (min)	Composição fase móvel (%)	
	Fase A	Fase B
0,01	70	30
5,00	70	30
5,01	100	0
17,00	50	50
25,00	50	50
25,01	0	0
27,00	70	30

A identificação foi feita através da comparação dos tempos de retenção das substâncias encontradas na amostra com os padrões e a quantificação foi feita através da curva de calibração com o padrão externo. O padrão usado foi uma mistura de hidrazonas , TO11/IP-6A Aldeídos e Cetonas (47285-U) Supelco, o qual apresenta 14 compostos. Na Figura 9 é ilustrado um cromatograma típico da mistura padrão.

Padrão TO11/IP6A Compostos Carbonílicos - DNPH

FIGURA 9. Cromatograma da mistura padrão de compostos carbonílicos: (1)Formaldeído, (2)Acetaldeído, (3)Acetona, (4)Acroleína, (5)Propionaldeído, (6)Crotonaldeído, (7)Butiraldeído, (8)Benzaldeído, (9)Isovaleraldeído, (10)Valeraldeído, (11)o-tolualdeído, (12)p/m-tolualdeído, (13)Hexaldeído, (14)2,5-dimetilbenzaldeído

Utilizando-se a solução concentrada do padrão (3 $\mu\text{g/mL}$) foram preparadas as soluções diluídas para obtenção da curva de calibração nas seguintes concentrações: 50 ng/mL; 100 ng/mL; 150 ng/mL ; 180 ng/mL; 250 ng/mL e 300 ng/mL.

A estimativa do limite de detecção (LD) foi determinada pela equação da Figura 10.^{36,37}

$$\text{LD} = \frac{\text{DPa} \cdot 3}{\text{IC}}$$

FIGURA 10. Equação para o cálculo do LD.

Onde DPa é o desvio padrão obtido a partir da curva de calibração proveniente da análise no HPLC e IC é a inclinação da curva de calibração.

Para o limite de quantificação (LQ) foi determinado pela equação da Figura 11.

$$\text{LQ} = \frac{\text{DPa} \cdot 10}{\text{IC}}$$

FIGURA 11. Equação para o cálculo do LQ.

Onde DPa e IC, como para o LD, são obtidos da curva de calibração proveniente da análise no HPLC.

Os valores obtidos para LD e LQ estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Valores de LD e LQ obtidos

Amostra	LD	LQ
	(ng/L)	
Formaldeído	0,12	0,38
Acetaldeído	0,16	0,52
Acetona	0,18	0,62
Acroleína	0,14	0,45
Propionaldeído	0,14	0,47
Crotonaldeído	0,17	0,57
Butiraldeído	0,15	0,50
Benzaldeído	0,15	0,49
Isovaleraldeído	0,06	0,20
Valeraldeído	0,14	0,47
o -tolualdeído	0,18	0,55
p/m - tolualdeído	0,26	0,77
Hexaldeído	0,06	0,19
2.5- dimetilbenzaldeído	0,24	0,80

3.5 Método de análise dos VOCs ^{25,28,29}

Para análise dos VOCs, os equipamentos utilizados foram:

- Desorvedor térmico da marca Tekmar, modelo AERO Trap 6000;
- Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolo, marca Shimadzu, modelo QP-5050 A;

- Coluna 30 m x 0,25 μm DB-1 – poli(dimetilsiloxano), caráter apolar.

As condições cromatográficas empregadas no modo SCAN do espectrômetro de massas foram: injetor à 100°C; razão de *split* 1:5; Gás de arraste hélio 5,0 a fluxo constante de 1,0 mL min⁻¹; forno com temperatura variando de -50 (2 min) a 4°C min⁻¹ 200°C; interface a 230°C; tensão do detector em 1,30 kV; velocidade de aquisição de 0,50 s. O tempo de análise foi de 60 min.

Os VOCs foram identificados através da biblioteca Wiley instalada no GC-MS usando como critério o grau de similaridade, o qual foi acima de 90.

4 Resultados e discussão

4.1 Medidas de compostos carbonílicos no ar interno dos veículos.

A Figura 12 mostra o cromatograma típico obtido para os compostos carbonílicos, referente a uma amostra de ar do veículo A7. Os picos das substâncias encontradas foram avaliados a partir de 5 min do início da corrida cromatográfica.

FIGURA 12. Cromatograma obtido de uma amostra de ar referente ao veículo A7.

Na Figura 13 são mostradas as concentrações médias, medidas realizadas em duplicata, de compostos carbonílicos encontrados no ar interno dos veículos estudados ($n = 7$).

FIGURA 13. Concentração média dos compostos carbonílicos encontrados nas amostras (A1, A2, A3, A4, A5, A6 e A7) no ar interno dos veículos estudados.

Em todas as amostras, os compostos carbonílicos majoritários foram formaldeído, acetaldeído e acetona e, em aproximadamente a metade das amostras, o isovaleraldeído teve uma concentração significativa. Por outro lado, propionaldeído, crotonaldeído, butiraldeído, valeraldeído e hexaldeído foram compostos menos abundantes e, acroleína, benzaldeído, o,m,p-tolualdeído e 2,5-dimetilbenzaldeído foram os compostos que apresentaram as menores concentrações.

A Tabela 8 mostra os valores de concentrações obtidos para as os veículos avaliados. Na análise cromatográfica algumas amostras apresentaram valores de concentração abaixo do limite de detecção (< LD).

Tabela 8. Valores de concentrações de compostos carbonílicos encontradas para os veículos avaliados.

Amostra	Veículo						
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
	(µg/m ³)						
Formaldeído	127,9	124,0	346,5	142,8	161,3	111,8	142,8
Acetaldeído	40,7	19,7	68,1	114,7	56,2	37,6	61,0
Acetona	170,8	22,5	41,7	102,8	29,6	47,7	57,4
Acroleína	2,5	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	6,0
Propionaldeído	12,3	11,9	32,4	35,7	21,3	11,9	22,1
Crotonaldeído	17,3	7,7	10,3	32,6	6,1	11,9	18,8
Butiraldeído	18,9	7,3	25,8	28,0	17,8	12,0	15,9
Benzaldeído	7,2	0,4	5,5	6,1	1,4	2,6	3,8
Isovaleraldeído	68,2	10,9	11,9	88,1	8,2	29,5	68,5
Valeraldeído	9,1	6,0	8,8	15,4	7,1	7,5	14,4
o -tolualdeído	3,5	8,8	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
p/m - tolualdeído	6,0	4,5	6,3	12,5	4,3	5,8	8,5
Hexaldeído	12,2	9,5	15,9	27,8	10,6	11,9	16,3
2.5- dimetilbenzaldeído	4,5	< LD	< LD	14,1	< LD	< LD	< LD

LD = limite de detecção

Para avaliar as concentrações dos compostos e a sua variabilidade em relação a todos os veículos estudados foram calculadas as médias das concentrações. Através da Figura 14 é

possível observar que o composto mais abundante foi o formaldeído, seguido da acetona, acetaldeído, isovaleraldeído, propionaldeído e crotonaldeído $\equiv$ hexaldeído, sendo que o restante dos compostos apresentou concentrações bem mais baixas.

FIGURA 14. Concentração média de compostos carbonílicos encontradas no ar interno dos 7 veículos estudados com os seus respectivos desvios padrões.

Na Tabela 9 estão apresentadas as faixas de concentração (valor mínimo e máximo), as concentrações médias e os desvios padrões dos compostos em todas as amostras (n = 7).

TABELA 9. Faixas de concentração e médias e desvios padrões para compostos carbonílicos encontrados no ar interno dos veículos.

Amostra	Faixa		Média $\pm$ Desv. Padrão
			($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Formaldeído	111,8	90,6	165,3 $\pm$ 90,6
Acetaldeído	19,7	33,7	56,8 $\pm$ 33,7
Acetona	22,5	56,7	67,5 $\pm$ 56,7
Acroleína	2,5	6,0	4,2 $\pm$ 2,5
Propionaldeído	11,8	9,9	21,1 $\pm$ 9,9
Crotonaldeído	6,1	9,8	14,9 $\pm$ 9,8
Butiraldeído	7,3	7,7	17,9 $\pm$ 7,7
Benzaldeído	0,3	2,6	3,8 $\pm$ 2,6
Isovaleraldeído	8,2	33,2	40,8 $\pm$ 33,2
Valeraldeído	6,0	3,7	9,8 $\pm$ 3,7
O -tolualdeído	8,0	8,77	8,4 $\pm$ 0,5
p/m - tolualdeído	4,3	3,1	6,8 $\pm$ 3,1
Hexaldeído	9,5	6,8	14,9 $\pm$ 6,8
2.5- dimetilbenzaldeído	4,5	14,1	9,3 $\pm$ 6,5

Como mostrado na Tabela 9 e Figura 14, a variabilidade, dada pelo desvio padrão, foi muito diferente para cada composto. O formaldeído teve aparentemente a maior variabilidade

(desvio padrão = 90,6). A amostra A3, entretanto, mostrou um valor muito mais alto de concentração em relação ao restante das amostras (Figura 13) e, ao desconsiderar esse valor na média, a variabilidade foi diminuída (18,5). Apesar dos veículos em estudo serem da mesma versão, isto é, com características de acabamento interno iguais, outras variáveis podem influenciar na concentração destas substâncias no ar interno da cabine automotiva. O veículo, por exemplo, pode ter passado por um processo de repintura e isso poderia ocasionar uma diferença na concentração de alguns compostos, como o formaldeído, que apresentou grande variabilidade.

È interessante salientar que para cada veículo foram feitas duas amostragens para análise de compostos carbonílicos e as concentrações do formaldeído e acetaldeído, foram, de forma geral, muito próximas (Tabela 8).

TABELA 10. Concentrações de formaldeído e acetaldeído encontradas para as duplicatas referentes aos veículos avaliados.

Amostra	Formaldeído	Acetaldeído
	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
A1	105,03	35,92
	91,39	18,62
A2	123,47	18,88
	124,45	20,46
A3	340,30	67,97
	352,75	68,14
A4	157,00	127,00
	128,52	102,43
A5	151,11	38,35
	171,39	73,99
A6	99,23	54,43
	124,45	20,79
A7	128,66	54,49
	156,98	67,53

O formaldeído e o acetaldeído são os compostos carbonílicos mais abundantes e os mais freqüentemente encontrados nos estudos do ar interno de veículos novos. Além dessas características, os dois compostos apresentam efeitos. Conforme a NIOSH e OSHA, o formaldeído é um agente carcinogênico e o acetaldeído é um agente teratogênico e carcinogênico.³⁸

Foram feitas medidas simultâneas das concentrações de formaldeído e acetaldeído no ar interno da cabine veicular e no ar externo e, as suas relações (ar interno e ar externo) mostraram que quantidades muito maiores de formaldeído e acetaldeído foram encontradas no ar interno das cabines (Tabela 11). No presente estudo, as concentrações de formaldeído e acetaldeído no ar externo foram muito semelhantes aquela observada em outro trabalho realizado na atmosfera urbana de São Paulo (ref.).

TABELA 11. Medidas simultâneas das concentrações de formaldeído e acetaldeído no ar interno da cabine veicular e no ar externo.

Substância	Ar interno	Ar externo	Ar urbano ⁹	Interno/Externo
	(µg/m ³)			
Formaldeído	165,3	8,3	9,0	19,9
Acetaldeído	56,8	7,4	10,0	7,7

Na Tabela 12 foi feita uma comparação dos valores médios obtidos no presente estudo com os valores limites de exposição ao ser humano, em longo período, relacionados ao ar interno de veículos. A média das concentrações de formaldeído apresentou um valor acima dos limites sugeridos por Schupp e colaboradores^{15,16} e pelo Ministério da Saúde, Trabalho e Bem-Estar do Japão²⁴, enquanto a média das concentrações do acetaldeído foi muito

próxima à estabelecida oficialmente no Japão e bem abaixo do valor sugerido por Schupp e colaboradores.

TABELA 12. Comparação dos valores médios obtidos em São Paulo para compostos carbonílicos, com os limites de exposição em ambientes internos veiculares estabelecidos por Schupp e colaboradores (Alemanha)^{15,16} e pelo Ministério da Saúde, Trabalho e Bem-estar do Japão²⁴.

Substância	Limite de exposição ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		4.1.1 Concentração média
	Alemanha	Japão	SP, Brasil
Formaldeído	125	100	165,3
Acetaldeído	635	48	56,8

4.2 Medidas de compostos carbonílicos emitidos por material de acabamento

A Tabela 13 mostra as quantidades em massa de compostos carbonílicos emitidos por massa dos materiais de acabamento interno. Os materiais avaliados foram: carpete acoplado ao isolante acústico (CA), painel lateral de porta (PL), adesivo de vidro curado (AV), placa asfáltica (PA), tinta de acabamento (TA), guarnição de borracha (GP), capa do banco (CB), enchimento do banco (EB), cobertura do painel de instrumentos (PI); revestimento do teto (RT).

TABELA 13. Massa de compostos carbonílicos emitidos por massa de material de acabamento interno.

Substância	Materiais de acabamento									
	CA	PL	AV	PA	TA	GP	CB	EB	PI	RT
	(µg/g)									
Formaldeído	1,4	0,3	0,2	0,5	68,4	2,6	1,0	0,3	0,3	3,0
Acetaldeído	0,5	0,3	1,5	1,3	0,5	0,4	2,6	3,5	0,3	1,9
Acetona	0,1	0,2	< LD	0,3	2,3	< LD	5,1	1,0	1,0	0,7
Acroleína	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Propionaldeído	1,3	1,0	1,8	0,5	< LD	< LD	10,3	3,3	0,2	1,3
Crotonaldeído	0,2	0,2	< LD	< LD	< LD	0,2	0,2	0,2	< LD	< LD
Butiraldeído	< LD	< LD	0,1	0,5	1,9	0,2	0,4	< LD	< LD	0,5
Benzaldeído	0,4	0,3	0,1	0,1	4,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3
Isovaleraldeído	5,7	64,0	0,4	0,3	1,0	2,1	0,3	0,3	0,7	2,4
Valeraldeído	0,2	0,2	0,2	0,4	0,1	0,3	0,5	0,2	0,3	0,3
o -tolualdeído	< LD	< LD	< LD	0,1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
p/m - tolualdeído	< LD	< LD	< LD	< LD	0,1	< LD	0,2	< LD	0,1	0,1
Hexaldeído	0,3	0,3	0,1	0,5	0,2	< LD	0,4	0,2	0,2	0,3
2.5- dimetilbenzaldeído	0,1	0,1	< LD	0,1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

LD = limite de detecção

Os materiais TA, RT, GP, CA e CB em ordem decrescente, foram as que apresentaram as maiores massas de formaldeído emitidas por grama de material de acabamento interno. Da mesma forma, os materiais EB, CB, RT, AV e PA apresentaram as maiores massas de acetaldeído, os materiais CB, TA, EB e PI apresentaram as maiores massas de acetona, os materiais CB, EB, AD, CA e RT apresentaram as maiores massas de

propionaldeído e os materiais PL, CA, RT e GP apresentaram as maiores massas de isovaleraldeído.

O material TA apresentou a maior quantidade de butiraldeído e benzaldeído e, uma quantidade expressivamente mais alta de formaldeído em massa emitida por massa de material de acabamento. Por outro lado, o material PL apresentou a maior quantidade emitida de isovaleraldeído.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 11 e na Figura 11 é possível constatar que os materiais de acabamento influenciam diretamente na composição química do ar interno nas cabines de veículos. O formaldeído encontrado no ar interno dos veículos (de A1 à A7) pode ser proveniente dos materiais de acabamento TA, RT, GP, CA e CB, uma vez que quantidades de formaldeído foram emitidas por estes materiais. Analogamente, os materiais PL, CA, RT e GP podem ter contribuído para o nível de isovaleraldeído encontrado no ar interno principalmente nos veículos A1, A4 e A7.

As massas totais dos materiais PA e EB, fornecidas pelo fabricante dos veículos, foram 8 e 7 kg, respectivamente. Considerando tais valores, foram estimadas as massas totais de formaldeído, acetaldeído e propionaldeído que seria emitida pelos diferentes tipos de material de acabamento, os quais foram analisados em pequenos pedaços, em um período de 1 h e à temperatura de 95 °C. (Tabela 14). Os resultados das massas dos carbonílicos emitidos pelos materiais devem ser vistos com cautela, uma vez que as condições em uma situação real são diferentes. Apesar dos resultados não serem realísticos, é nítido que os materiais de acabamento emitem, muitas vezes, níveis críticos de compostos carbonílicos. Nesse contexto, se faz necessário realizar estudos para futuramente estabelecer critérios para avaliação dos materiais de acabamento interno a serem usados em novos projetos.

TABELA 14. Massas totais de compostos carbonílicos emitidos por massas totais dos materiais no interior do veículo.

Material de Acabamento	Concentração na Cabine (g/m ³)		
	Formaldeído	Acetaldeído	Propionaldeído
EB	2,1	24,5	23,1
PA	4,0	10,4	4,0

4.3 Medidas de outros VOCs no ar interno dos veículos

Através das análises por GC-MS foi possível observar mais de 100 picos correspondentes aos VOCs. Dentre esses inúmeros picos, aqueles de maior intensidade foram identificados (32 compostos). Na Figura 15 é apresentado um cromatograma característico do ar interno da cabine de um veículo estudado (A3).

FIGURA 15. Cromatograma obtido no GC-MS referente a amostra de ar interno da cabine do veículo (A2).

A Figura 16 mostra a abundância relativa, em porcentagem, para os VOCs analisados por GC-MS, que apresentaram picos com maior intensidade.

FIGURA 16. Abundância relativa dos outros VOCs (em %)

Os compostos identificados predominantes foram hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. O metilbutano apresentou a maior porcentagem de abundância relativa (8,5%), seguido de outros hidrocarbonetos (5 - 2%), como, 2,7,10-trimetildodecano, 2,2,6-trimetildecano, ciclopentano, 2,3,4-trimetildecano, n-pentano, 3,6-dimetilundecano, 4-metildodecano, 4,6-dimetildodecano, 3,6-dimetildecano e 1,2-dimetilbenzeno. Para os aromáticos, o mais abundante foi o 1,2-dimetilbenzeno (2,5%). Dois derivados de hidrocarbonetos halogenados também foram encontrados, sendo que o triclorofluormetano foi o majoritário (5,7%). Uma alta porcentagem de abundância relativa foi observada para um composto nitrogenado, a acetonitrila (5,4%).

Os resultados revelaram a presença de determinados derivados do benzeno que são críticos quando se considera os seus efeitos tóxicos. Tais compostos são: 1,2-dimetilbenzeno, etilbenzeno, metilbenzeno, 1-etil-3-metilbenzeno, 1-etil-3-metilbenzeno e 1,3,5-trimetilbenzeno que perfazem 6,6 % de abundância relativa.

A presença de VOCs no interior do veículo pode ser proveniente de componentes internos confeccionados a base de asfalto (PA). Outras fontes prováveis poderiam ser as peças de acabamento manufaturadas com a utilização de adesivos a base de solvente orgânico, pois após a secagem de tais adesivos pode ainda ocorrer liberação desses VOCs. A própria linha de combustível do veículo e dos sistemas de lubrificação, e outros sistemas, também podem liberar VOCs.

5 Conclusão

Esse estudo, foi feita uma avaliação da qualidade do ar interno da cabine de 7 veículos populares recém-manufaturados contendo materiais de acabamento interno iguais.

Foi feito um estudo sobre a composição química orgânica na fase gasosa do ar interno das cabines automotivas. Um total de 46 compostos orgânicos voláteis foi identificado, sendo que 14 deles são compostos carbonílicos e 32 são hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, compostos halogenados e nitrogenado. Os compostos carbonílicos foram identificados e quantificados e os outros VOCs foram apenas identificados.

Dentre os veículos estudados, as concentrações de formaldeído, acetona, acetaldeído, isovaleradeído, propionaldeído, crotonaldeído e hexaldeído foram bastante significativas. Em ordem decrescente, as concentrações médias dos compostos carbonílicos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) encontradas no ar interno da cabine dos veículos estudados foram: formaldeído (165,3); acetona (67,5); acetaldeído (56,8); isovaleraldeído (40,8); propionaldeído (21,1); butiraldeído (17,9); crotonaldeído (14,9); hexaldeído (14,9) valeraldeído (9,8); 2.5- dimetilbenzaldeído (9,3); o-tolualdeído (8,4); p/m – tolualdeído (6,8); acroleína (4,2) e benzaldeído (3,8). Apesar dos veículos serem manufaturados com os mesmos materiais de acabamento interno, os resultados dos desvios padrões mostraram uma grande variabilidade sugerindo que outras variáveis, tais como o ar externo, os processos de fabricação, podem influenciar nas emissões.

A média das concentrações de formaldeído apresentou um valor acima dos limites de exposição sugeridos por Schupp e colaboradores na Alemanha ^{15,16} e pelo Ministério da Saúde, Trabalho e bem-estar do Japão ²⁴. Por outro lado, a média das concentrações de acetaldeído foi muito próxima ao limite estabelecido oficialmente no Japão e bem abaixo do valor sugerido por Schupp e colaboradores. O nível de formaldeído e acetadeído observado em nossos experimentos evidenciam a importância de estabelecer estratégias de controle desses poluentes nos ambientes internos dos veículos, pois tais substâncias podem causar riscos à saúde humana.

A comparação entre as concentrações encontradas para os compostos carbonílicos no ar externo e no ar interno das cabines automotivas mostrou que tais poluentes estão presentes no ar interno em quantidades muito maiores do que no ar externo. Esses resultados experimentais foram obtidos em condições tipicamente de clima tropical, onde os veículos freqüentemente ficam expostos à intensa radiação solar.

Os outros VOCS identificados foram o metilbutano, que apresentou a maior porcentagem de abundância relativa, 8,5%, seguido de outros hidrocarbonetos com abundância relativa entre 5 e 2% , como, 2,7,10-trimetildodecano, 2,2,6-trimetildecano, ciclopentano, 2,3,4-trimetildecano, n-pentano, 3,6-dimetilundecano, 4-metildodecano, 4,6-dimetildodecano, 3,6-dimetildecano e 1,2-dimetilbenzeno. Dois derivados de hidrocarbonetos halogenados também foram encontrados, sendo que o triclorofluormetano foi o majoritário com 5,7%, e um composto nitrogenado, a acetonitrila com 5,4%. Os compostos derivados do benzeno identificados foram: 1,2-dimetilbenzeno, etilbenzeno, metilbenzeno, 1-etil-3-metilbenzeno, 1-etil-3-metilbenzeno e 1,3,5-trimetilbenzeno que perfazem 6,6 % de abundância relativa. O mais abundante entre os aromáticos foi o 1,2-dimetilbenzeno (2,5%).

Os resultados experimentais revelaram a liberação de VOCs pelos materiais de acabamento interno dos veículos automotores recém-manufaturados como, carpete, painéis de porta, adesivo de vidro, placas asfálticas, tinta de acabamento, guarnições de borracha, capas dos bancos, enchimentos dos bancos, peças plásticas injetadas e revestimento do teto. Os compostos carbonílicos liberados em maior quantidade pelos materiais de acabamento foram o formaldeído, acetaldeído, acetona, propionaldeído e isovaleraldeído. Destacaram-se as quantidades emitidas de formaldeído pela pintura de acabamento, e isovaleraldeído pelo painel de porta. E, a acroleína, crotonaldeído, butiraldeído, benzaldeído, valeraldeído e hexaldeído foram emitidos em quantidades menores e, a acroleína, o -tolualdeído, p/m -tolualdeído e 2.5- dimetilbenzaldeído em quantidade bem mais baixas.

Foi constatado que poluentes tóxicos são emitidos pelos materiais de acabamento, os quais podem provocar riscos à saúde humana. A permanência das pessoas no ambiente interno de veículos, principalmente em grandes centros urbanos, faz com que as pessoas tenham exposições prolongadas desses poluentes tóxicos. Apesar dos experimentos serem simulados, os resultados com veículos estacionados são preocupantes. Para uma compreensão mais detalhada da presença dos VOCs no ar interno é interessante realizar outros estudos considerando veículos em movimento, em um tráfego normal.

O presente estudo mostra que investigações futuras devem ser feitas para estabelecer critérios para avaliação dos materiais de acabamento interno a serem usados em novos projetos e, para implementar programas para controle da qualidade do ar em cabines veiculares.

6 Referências Bibliográficas

- 1 WADDEN, R.A. ; SCHEFF, P.A. **Indoor Air Pollution, Characterization, Prediction and Control**; Chicago: John Wiley and Sons Inc., 1983. p.1-9, p.33, p.60-78, p.79-102.
- 2 KELLER; G.E.; MILLER, J.F Overview of the ACS Symposium on Indoor Air Pollution. In: KAY, J.G.; _____. Indoor Air Pollution, Radon, Bioaerosols and VOCs; New York: CRC press Inc, 1991. cap.1, p.3-8.
- 3 SEIFERT, B.; Indoor Air Science: past end future. In: International Conference On Indoor Air Quality And Climate, 7, Nagoya, Tokyo, July 21-26 1996. Compendium of the 7th International Conference On Indoor Air Quality And Climate, Tokyo, Seec Ishibashi, 1996, v.1, p.3 – 8.
- 4 JOHANSSON, I. The Volatile Organic Compounds in the Assessment of indoor Air Quality. Stockholm, 1999.75p. Tese de Doutorado – Department of Chemistry – Royal Institute of Technology.
- 5 MOLHAVE,L.; KRZYZANOWSKI, M. The right to healthy indoor air: status by 2002. Indoor Air. Denmark, v.13, p.50–53, 2003.
- 6 WORLD HEALTH ORGANIZATION. The Right to Healthy Indoor Air. WHO Meeting Report . Nethrlands, 2000.
- 7 SPENGLER, J. Research Interests. Harvard School of Public Health. Disponível em: <http://www.hsph.harvard.edu/faculty/JohnSpengler.html> . Acesso em: 27 de maio de 2005.
- 8 ENERGY SYSTEMS RESEARCH UNIT OF UNIVERSITY OF STRATHCLYDE. Indoor Air Quality. Disponível em: <http://www.esru.strath.ac.uk/Courseware/Class-16293/7-IAQ.pdf>. Acesso em: 11 agosto 2004.

-
- 9 PIRES, MARÇAL; CARVALHO, LILIAN R. F. Presença de compostos Carbonílicos no Ar em Ambientes Internos na Cidade de São Paulo. *Química Nova*, Vol. 22, n.4, p487 – 488, 1999.
 - 10 SEXTON, K.; ADGATE, J. L.; RAMACHANDRAN, G.; PRATT, G. C.; MONGIN, S. J.; STOCK, T. H.; MORANDI, M. T. Comparison of Personal, Indoor, and Outdoor Exposures to Hazardous Air Pollutants in three Urban Communities. *Environmental Science & Technology*, Texas, v.38, p.423-430, 2004.
 - 11 SATO, S. Air Quality in Auto-cabin, R&D Review of Toyota CRDL, Aichi, Japan, Vol. 39, no. 1, p.37-43, 2004. Disponível em: <http://www.tytlabs.co.jp/eindex.html>. Acesso em: 18 agosto 2004.
 - 12 MANURA, J. J. Calculation and Use of Breakthrough Volume. Instrument Service Inc. Disponível em <http://www.et1.tu-harburg.de/private/gk/break/resin10.htm>. Acesso em: 04 dezembro 2004.
 - 13 BROWN, S. K.; CHENG, M. Volatile Organic Compounds (VOCs) in New car Interiors. In: 15TH INTERNATIONAL CLEAN AIR & ENVIRONMENT CONFERENCE , CASANZ 464-8, Sidney, 2000. Clean Air Society of Australia & New Zealand, 2000. Disponível em: <http://www.mindfully.org> . Acesso em: de julho 2004.
 - 14 YOSHIDA, T.; MATSUNAGA, I. A case study on identification of airborne organic compounds and time courses of their concentrations in cabin of a new car for private use. *Environmental International*, Osaka, v.32, p.58-79, 2006.
 - 15 SCHUPP, T.; BOLT, H. M.; HENGSTLER, J. G. Maximum exposure levels for xylene, formaldehyde and acetaldehyde in cars. *Toxicology*, Leipzig, v.206, p.461-470, 2005.
 - 16 SCHUPP, T.; BOLT, H. M.; JAECHH, R.; HENGSTLER, J. G. Benzene and its methyl-derivative: Derivation of maximum exposure levels in automobiles. *Toxicology Letters*, Leipzig, v.160, p.93-104, 2006.

-
- 17 MOLHAVE,L.; CLAUSEN,G.; BERGLUND,B.; DE CEAURRIZ, J.; KETTRUP, A., LINDVALL, T.; . MARON, M.; PICKERINUG,A.C.; RISSE, U., ROTHWEILER,H., SEIFERT,B.; YOUNES, M. Total Volatile Organic Compounds in indoor Air Quality Investigations. Indoor Air. Denmark, v.7, p.225-240.1997.
 - 18 SPEIJERS, G.J.A. VOCs and the environment and public health, health effects. In: BLOEMEN, H.J.T.; BURN,J. Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment.Netherlands. Blackie Academic & Professional. 1993. Cap. 2, p.25-91.
 - 19 GENERAL MOTORS CORPORATION - Europe Engineering Standards. GME 60276. Test Method for Determining the Resistance to Odour Propagation of Trim Materials. 2000.
 - 20 GENERAL MOTORS CORPORATION - Europe Engineering Standards. GME 8081. Static Headspace GC-MS for Interior Materials. 2004.
 - 21 SMELLS Swell But Is It Good For You? Prism Magazine Online-America Society For Engineering Education, Washington, April 2002, Vol 11, n.8, p2.
 - 22 BAD Odours Worst In Sunshine. Volvo Press Release-Volvo Owners Club.22 Abril 2004. Disponível em: <http://www.volvoclub.org.uk> .Acesso em: 12 julho 2004
 - 23 WEINHOLD, B. Don't Drive and Breathe pollutants Lurk Inside Vehicles. Enviromental Health Perspectives, v.109, n.9, September 2001. Disponível em: <http://www.mindfully.org/Air/Pollutants-Inside-Vehicles>. Acesso em: 12 julho 2004.
 - 24 JAMA. Japan Automobile Manufacturers Association,Inc. JAMA to pursue voluntary approach in reducing cabin VOC concentration Levels. Japan. 2006. Disponível em: <http://www.jama.jp/release/release/2006/060331.html>. Acesso em: 30 maio 2008.

-
- 25 POOL, C.S. Contribuições dos compostos Antropogênicos e Biogênicos na Atmosfera da Cidade de São Paulo. São Paulo, 2004. 75p. Dissertação de Mestrado – instituto de química – Universidade de São Paulo.
- 26 PISANI, S.O Medidas da Emissão de Compostos Carbonílicos por Plantas. São Paulo, 2003. 105p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química – Universidade de São Paulo.
- 27 U.S.EPA Compendium Method for Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-11 – Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC) .1999.
- 28 U.S.EPA Compendium Method for Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-1 – Determination of volatile organic compounds in ambient air using Tenax adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (CG/MS). 1984.
- 29 U.S.EPA Compendium Method for Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO- 17 – Determination of volatile organic compounds in ambient air using sampling onto sorbent tubes. 2a. Ed.1999
- 30 GENERAL MOTORS CORPORATION - Europe Engineering Standards. GME 60326. Test Method for Evaluating Fogging Characteristics of Trim Materials. 1996
- 31 BARROS NETO, B.; SCARMINIO,I.S.; BRUNS,R.E. Como fazer experimentos pesquisa e Desenvolvimento na Ciência da Indústria. 2ª. Edição. Campinas: Editora Unicampi, 2003. P56-60.
- 32 CAO, X.; HEWITT,C.N. The Sampling and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. In: HEWITT,C.N. Reactive hydrocarbons in the Atmosphere. Lancaster, Academic Press, 1999. cap. 4, p.119-156.

-
- 33 KUNTASAL,O.O.; KARMAN,D.; WANG,D; TUNCEL,S.G.; TUNCEL,G. Determination of volatile organic compounds in different microenvironments by multibed adsorption and short-path thermal desorption followed by gas chromatography-mass spectrometry analysis. *Journal of Chromatography A*, Ottawa, v.1099, p43-54, 2005.
- 34 UCHIYAMA S.; KANEKO T.; TOKUNAGA H., ANDO M.; OTSUBO Y. Acid – catalyzed isomerization and decomposition of ketone-2,4-dinitrophenylhydrazones. *Analytica Chimica Acta* , Tokyo, v.605, p198-204, 2007.
- 35 HINSHAW,J.V. Thermal Dessorption Sampling. *GC Connections*. Disponível em: <http://www.chromatographyonline.com>. Acesso em 04 setembro 2005.
- 36 BRASIL. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária determina a publicação do "Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos"; fica revogada a Resolução RE nº 475, de 19 de março de 2002. D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 02 de junho de 2003.
- 37 MILLER,J.C.; MILLER,J.N. *Statistics for Analytical Chemistry*. 3rd Edition. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1993. P.101-124.
- 38 NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. *Guide to Chemical Hazards*. Disponível em: <http://www.cdc.gov/niosh>. Acesso em: 20 maio 2008.