

AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS AROMÁTICOS NA ATMOSFERA EM CAMPOS DOS GOYTACAZES E ITAPERUNA APLICANDO A ANÁLISE MULTIVARIADA DE DADOS**Hellen Gonçalves Vieira^{a,ib}, Ana Paula de Souza Figueiredo^{b,ib}, Murilo de Oliveira Souza^{a,b,*,ib} e Maria Cristina Canela^{a,ib}**^aUniversidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 28013-602 Campos dos Goytacazes – RJ, Brasil^bLaboratório de Análises Químicas e Agroambientais, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense, 28300-000 Itaperuna – RJ, Brasil

Recebido em 14/05/2022; aceito em 24/08/2022; publicado na web em 26/09/2022

EVALUATION OF AROMATIC VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN THE ATMOSPHERE IN CAMPOS DOS GOYTACAZES AND ITAPERUNA APPLYING MULTIVARIATE DATA ANALYSIS. Volatile Organic Compounds (VOCs) are air pollutants emitted from different sources, mainly by industries and motor vehicles. The evaluation of the emission of these compounds into the atmosphere should be done systematically and with a varied class of compounds. The large number of data generated during the monitoring of these VOCs requires the use of multivariate data tools to interpret the results. In this sense, this work aimed to monitor 10 aromatic VOCs present in the atmosphere of the largest cities in the Norte Fluminense (Campos dos Goytacazes) and Noroeste Fluminense (Itaperuna) regions. The VOCs were actively sampled and analyzed by gas chromatography with mass spectrometry detection after thermal desorption. After treatment of analytical results, it was observed that in both cities there is influence of vehicular emissions. In the city of Itaperuna, due to the relief and lower dispersion of contaminants, there is a higher occurrence of photochemical reactions. The exploratory analysis of the data allowed identifying the variables that were more significant and correlating these variables with the main sources of emission of the compounds. This is the first study of VOCs evaluation in Campos dos Goytacazes and Itaperuna, demonstrating the relevance of this research for understanding the behavior of VOCs in these cities, which have different reliefs and high traffic of cars and trucks in the studied sites.

Keywords: aromatic VOCs; monitoring; air quality; chemometrics; PCA; ATD-GC/MS.

INTRODUÇÃO

A química atmosférica sempre se destacou no Brasil principalmente devido aos danos que os compostos químicos presentes no ar podem causar à saúde humana.¹⁻⁵ A Organização Pan-Americana da Saúde divulgou em 2018, que a poluição atmosférica é responsável por 51 mil mortes por ano no Brasil.⁶ Devido a isso, na última década, diversos estudos foram realizados com o intuito de avaliar os principais compostos químicos presentes nos ambientes internos e externos,⁷⁻¹³ correlacionando-os com os impactos ao meio ambiente e à saúde das pessoas.

Existem diversas substâncias químicas que contribuem para a poluição atmosférica e entre elas estão os Compostos Orgânicos Voláteis (COV). Esses contaminantes químicos são compostos orgânicos distribuídos na atmosfera, que evaporam sob condições normais de temperatura e pressão.¹⁴⁻¹⁶ Muitas são as classificações de COV, entretanto, a classe dos aromáticos recebe bastante atenção, devido à sua alta toxicidade.^{17,18} Esses COV são facilmente absorvidos nas vias respiratórias e apresentam um grande risco mutagênico, teratogênico e cancerígeno ao ser humano, principalmente para a região da nasofaringe.^{15,19-21} Além disso, os COV são precursores do ozônio (O₃) na troposfera, um poluente atmosférico tóxico que causa doenças respiratórias e prejudica a fauna e a flora.^{18,22}

Esses riscos se tornam preocupantes visto que os COV estão amplamente presentes nos ambientes, seja em ambientes *indoor* (locais confinados com baixa renovação de ar) ou *outdoor* (locais ao ar livre), devido às suas diversas fontes de emissão.^{18,21,23,24} Além disso, diversos fatores podem influenciar na concentração dos COV nesses ambientes, como por exemplo: a composição do ambiente,

a sua localização, tipos de combustíveis utilizados nos automóveis, densidade do tráfego de veículos, reações químicas no ar, fatores sazonais, topografia da área e condições meteorológicas. Todos esses fatores contribuem significativamente para a exposição da população aos compostos orgânicos voláteis.^{17,18,23,25-29}

Por desempenharem um papel importante na poluição atmosférica e por seus efeitos adversos para a saúde humana, diversos trabalhos vêm propondo uma avaliação sistemática desses compostos em diferentes ambientes e cidades.³⁰⁻³⁴ Compreender suas fontes e comportamentos é fundamental para o desenvolvimento de estratégias para a redução desses poluentes na atmosfera.³⁵⁻⁴⁰ Entretanto, devido à composição complexa e ao alto número de dados gerados, entender a distribuição espaço-temporal desses compostos pode se tornar extremamente desafiador.^{36,37}

Nesse sentido, a análise de componentes principais (PCA) torna-se uma abordagem estatística multivariada eficiente na redução da dimensionalidade dos dados, simplificando o grande conjunto de resultados gerado.^{31,41,42} Trabalhos como o de Guo e colaboradores³⁷ usaram a PCA para analisar de forma exploratória 21 COV em locais distintos de diferentes áreas (rural, suburbano e urbano). Foram gerados 248 dados de amostragem de COV e por meio da PCA foi possível identificar as principais fontes de emissão desses ambientes. Como resultado, os autores observaram que as emissões veiculares são as principais fontes de emissão de COV nos ambientes urbanos (65,4%) e suburbanos (50,3-53,4%). Sánchez e colaboradores³¹ utilizaram a PCA para a avaliação de 40 COV no Museu Arqueológico Nacional (MAN) da Espanha, durante sua remodelação e reforma. Utilizando as quatro primeiras componentes principais na construção dos gráficos foi possível descrever 54,6% da variância explicada. Eles verificaram que devido à restauração que estava ocorrendo no museu, houve o aumento nas concentrações de hexametilciclotrisiloxano, benzaldeído e 2-butoxi acetato de etila. Esses compostos eram

*e-mail: murilo.souza@ifff.edu.br

#e-mail alternativo: mcccanela@uenf.br

emitidos de adesivos, selantes e outros materiais utilizados na reforma do museu durante os anos de 2014 e 2015. Além disso, por meio da PCA foi observado que o uso de um sistema de filtração dentro de vitrines usadas para acondicionar múmias permitia uma melhor purificação do ar, garantindo a preservação desse patrimônio cultural. Por fim, Villanueva e colaboradores⁴² usaram a PCA para avaliar 32 COV em 18 escolas localizadas em áreas rurais, uma área urbana (Ciudad Real) e uma área industrial (Puertollano) da província de Ciudad Real – Espanha. Na PCA construída foi possível observar que o benzeno teve grande relevância da fonte externa associada às emissões de tráfego, enquanto a maioria dos demais hidrocarbonetos aromáticos foi classificada como provenientes de fontes internas.

A região Norte e Noroeste Fluminense no Estado do Rio de Janeiro tem sofrido um processo de urbanização e industrialização nas últimas décadas, principalmente devido à exploração de petróleo, gás natural e minérios no Norte Fluminense.^{43,44} Além disso, essas regiões são fortemente influenciadas por atividades agropecuárias (Noroeste Fluminense) e canavieira (Norte Fluminense).^{9,45} Campos dos Goytacazes é o maior município da região Norte Fluminense e do interior do estado do Rio de Janeiro e sua sede é formada ao longo das planícies litorâneas, áreas de relevo predominantemente plano e, por isso, com alto deslocamento de ar do mar para o continente. Itaperuna é o maior município da região do Noroeste Fluminense e caracteriza-se por um relevo ondulado, com ausência de escarpas íngremes e vales em constante aprofundamento e alargamento, embora em áreas de pequeno declive. Devido ao fato de se encontrar entre vales, Itaperuna é conhecida por ter o clima mais quente do estado do Rio de Janeiro. Além disso, por estarem localizadas no interior do Rio de Janeiro não há trabalhos científicos realizados para avaliar a qualidade do ar dessas cidades, a fim de acompanhar as mudanças de cenário de urbanização e crescimento industrial ocorridas nas últimas décadas. Dessa forma, avaliar as possíveis fontes de emissão de COV nessas cidades do Norte e Noroeste Fluminense é de extrema importância, visto que esses compostos apresentam uma considerável nocividade à saúde humana.

Portanto, este trabalho teve como objetivo monitorar 10 COV aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m*-xileno, *p*-xileno, *o*-xileno, propilbenzeno, 4-etiltolueno, 1,2,3-trimetilbenzeno e butilbenzeno) em um local de grande tráfego de carros e caminhões na cidade de Campos dos Goytacazes e Itaperuna. Além disso, foi avaliado um ambiente *indoor* em Campos dos Goytacazes para verificar o transporte desses compostos do ar externo para os ambientes confinados. As concentrações obtidas para os COV (Tabela 1S – Material Suplementar) foram usadas como variáveis originais para a construção de um modelo estatístico multivariado, utilizando a análise de componentes principais (PCA). Por fim, a PCA contribuiu para a interpretação e exploração dos COV aromáticos no ar das duas cidades avaliadas, visando compreender as suas possíveis fontes de emissão e dinâmicas na atmosfera.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostragem dos COV

As amostras de ar foram coletadas em duas cidades distintas localizadas no interior do Estado do Rio de Janeiro. Todas as amostragens foram realizadas das 12:00 h às 13:00 h, e os parâmetros de temperatura, umidade e velocidade do vento foram registrados. A amostragem foi realizada em uma altura de 1,50 m do chão e um total de 45 amostras foi coletado de agosto de 2020 a agosto de 2021. A agência reguladora de saúde e segurança no local de trabalho (*Health and Safety Executive*)⁴⁶ sugere amostragens com tempos de duração menor que 8 h e volume amostrado em torno de 10 L para técnicas

de análise de COV que incluem a dessorção térmica. Nesta pesquisa, as amostragens foram realizadas de forma ativa, onde os COV foram coletados por 1 h em tubos de vidro (PerkinElmer) preenchidos com 250 mg de Tenax® TA (óxido de 2,6-difenileno). O ar foi forçado por meio dos tubos usando bombas de sucção Gilliant com vazão de 200 mL min⁻¹ (12 L de amostra).^{10,31,47} Antes das amostragens, os tubos preenchidos com Tenax® TA foram pré-condicionados por 45 min a 300 °C sob uma taxa de fluxo de 150 mL min⁻¹ de hélio puro. Em todas as amostragens, um tubo limpo foi levado ao local de amostragem com a intenção de verificar a possível contaminação da Tenax® TA durante o transporte, servindo como branco da amostragem. Os tubos foram posicionados sempre no mesmo local de amostragem e após a coleta os mesmos foram tampados com conexões Swagelok e anilhas de Teflon e acondicionados em freezer a -20 °C, no qual permaneceram até o momento da análise. Seguindo o Método EPA TO-17,¹⁶ os tubos foram analisados dentro de duas semanas após a amostragem.

Campos dos Goytacazes

As amostragens foram realizadas *indoor* e *outdoor* na Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Na amostragem *outdoor*, a coleta foi realizada no portão de entrada principal da universidade (Figura 1a), em uma avenida com grande circulação de veículos no norte do estado do Rio de Janeiro (Brasil). Durante o período de pandemia, que coincidiu com o período de amostragem, o fluxo de veículos na universidade foi intensificado devido à vacinação. Vale ressaltar que um dos principais postos de vacinação da COVID-19 era localizado dentro da UENF na forma de *drive-thru*, onde os veículos se mantinham em marcha lenta nas filas, justificando o alto tráfego de veículos dentro da universidade. Do lado oposto da avenida onde foram feitas as coletas, está instalado um posto de distribuição de gasolina, óleo diesel e etanol. Na amostragem *indoor*, o ar foi coletado em uma sala de equipamentos dentro de um laboratório de química. Esse laboratório localiza-se no 2º andar de um edifício (P3-CCT) de 28 anos, localizado em frente a local de amostragem *outdoor*. A ocupação durante a semana variou de 3 a 6 pessoas devido às restrições em decorrência da pandemia da COVID-19. A sala de equipamentos é um ambiente fechado, resfriado por um ar-condicionado com temperatura constante de 25 °C. As atividades de limpeza foram reduzidas nesse ambiente devido às restrições da pandemia, sendo realizada apenas a retirada de lixos no período da manhã. Durante o período do estudo, nenhum novo equipamento ou mobiliário foi instalado no ambiente.

Itaperuna – RJ

Na cidade de Itaperuna, as amostragens foram realizadas apenas em ambiente *outdoor*, na Avenida Cardoso Moreira, nº 572, Centro (Figura 1b). O local atribuído para a coleta de amostras é localizado no centro da cidade de Itaperuna – RJ, onde há um intenso fluxo de veículos automotores, bem como uma alta circulação de pessoas. Esse ponto de coleta possui um cruzamento com semáforos para a orientação no trânsito, além de um ponto de ônibus próximo. Além disso, no período de agosto a novembro de 2020, as vias da BR 356 encontravam-se em obras de drenagem das vias pluviais e recapeamento do asfalto, aumentando a lentidão do trânsito. No período de amostragem realizado no ano de 2021, o fluxo de veículos já havia sido retomado nas vias da BR e as obras de drenagem das vias pluviais já haviam sido finalizadas.

Análise Instrumental

As amostras foram analisadas utilizando a Dessorção Térmica (ATD) para a introdução dos compostos ao Cromatógrafo a Gás acoplado ao Detector por Espectrometria de Massa (ATD-GC/MS).

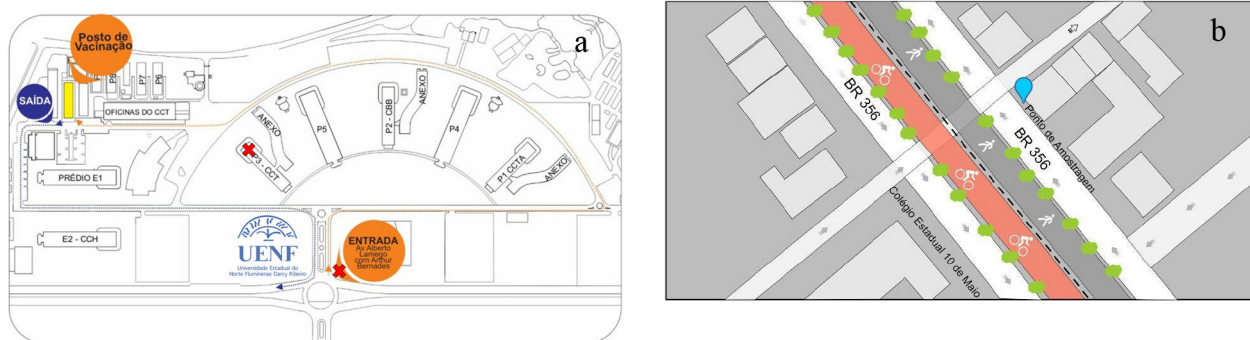


Figura 1. (a) Local de amostragem na cidade de Campos dos Goytacazes – RJ, (b) Local de amostragem na cidade de Itaperuna – RJ

O equipamento automatizado de dessorção térmica (ATD-20, Shimadzu, Japão) foi usado para aquecer o tubo de amostragem a 280 °C por 5 min sob um fluxo de 30 mL min⁻¹ de gás inerte (hélio, 99,999%, White Martins). A dessorção dos COV coletados por uma armadilha contendo Tenax[®] TA (material adsorvente) foi resfriado a -20 °C. Depois que a armadilha foi rapidamente aquecida a 250 °C, os COV foram transportados por uma linha de transferência mantida a 250 °C diretamente para análise em um sistema de GC/MS (Cromatógrafo de Gás com Espectrômetro de Massa – Modelo GCMS-QP2010 Plus, Shimadzu, Japão) equipado com uma coluna capilar VF-5MS (Agilent), de 30 m x 0,25 mm, 0,25 µm no filme interno. O programa de temperatura iniciou-se em 40 °C e foi mantido por 10 minutos sendo, posteriormente, aquecido até 150 °C com uma taxa de 5 °C min⁻¹ e, por fim, de 150 a 300 °C a 15 °C min⁻¹. Para a quantificação dos compostos presentes nos ambientes estudados, o detector operou no modo *Selective Ion Monitoring* (SIM). O método de análise utilizado foi baseado no descrito por Nunes e colaboradores e Sánchez e colaboradores.^{10,31}

Características de desempenho para o procedimento analítico desenvolvido

Os 10 compostos aromáticos quantificados foram: benzeno, tolueno, etilbenzeno, isômeros de xileno (orto, meta e para), propilbenzeno, 4-etiltolueno, 1,2,3-trimetilbenzeno e butilbenzeno (Sigma-Aldrich). As análises quantitativas foram realizadas por meio do preparo das curvas analíticas para cada composto de interesse, a partir de misturas padrão desses compostos em metanol (Tedia, High Purity Solvent 99%). As curvas analíticas foram criadas agrupando os compostos em uma solução estoque, que foi diluída formando padrões de diferentes concentrações (na faixa de 0,12 ng à 22,00 ng), e injetando 5 µL de cada mistura com uma microseringa (Hamilton, Reno, NV, EUA) de acordo com o Método TO-17 EPA¹⁶ no Tubo Tenax[®] TA.

Além disso, o LD e o LQ também foram calculados de acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC): o LD foi calculado como sendo três vezes o desvio-padrão do intercepto (s) dividido pela inclinação da curva analítica (a), ou seja, $3s/a$, enquanto o LOQ foi calculado como sendo 10 vezes o desvio-padrão do intercepto (s) dividido pela inclinação da curva analítica (a), ou seja, $10s/a$.

Para a quantificação e monitoramento dos compostos aromáticos, o detector operou no modo *Selective Ion Monitoring* (SIM), a fim de aumentar a sensibilidade do método, melhorar a repetitividade e distinguir o padrão interno utilizado (Tolueno-d8).¹⁵ Na Tabela 1 estão ilustrados os íons de quantificação e os íons de confirmação utilizados para as análises dos COV aromáticos. Os compostos foram identificados usando os tempos de retenção dos padrões analíticos juntamente com os espectros de massas comparados na biblioteca

do equipamento. Entretanto, devido à sobreposição do *p*-xileno e o *m*-xileno no mesmo tempo de retenção e a concordância dos íons de quantificação e confirmação, esses dois compostos foram quantificados conjuntamente.

Tabela 1. Fragmentos selecionados para análise no método SIM para cada composto analisado e o respectivo tempo de retenção

Compostos	Tempo de Retenção (min)	Íon de Quantificação (m/z)	Íon de Confirmação (m/z)
Benzeno	2,754	78	77
Tolueno	4,499	91	92
Etilbenzeno	8,387	91	106
<i>m</i> -Xileno	9,025	91	106
<i>p</i> -Xileno	9,025	91	106
<i>o</i> -Xileno	10,570	91	106
Propilbenzeno	14,400	91	120
4-Etiltolueno	14,977	105	120
1,2,3-Trimetilbenzeno	17,678	105	120
Butilbenzeno	19,265	91	92
Tolueno-d8	4,391	98	100

Razões entre as concentrações de COV aromáticos em ambientes outdoor

Os cálculos de razões entre as concentrações foram realizados neste estudo como indicadores da qualidade do ar, podendo indicar uma atmosfera envelhecida, possíveis fontes de emissão para esses compostos e a ocorrência de reações fotoquímicas.³⁵ Dessa forma, a razão entre a concentração de xileno/benzeno (X/B) foi utilizada para indicar a parcela de ar envelhecido.⁴¹ Outra razão importante é entre a concentração de xileno/etilbenzeno (X/E), que indica a ocorrência de reações fotoquímicas em massa de ar em um determinado local. Por fim, a razão tolueno/benzeno (T/B) foi utilizada para indicar a abundância relativa entre o tráfego de veículos e locais sem tráfego.⁴⁸ As concentrações médias de benzeno, tolueno, etilbenzeno e *m,p*-xileno, mesmo que estivessem abaixo do LQ, foram utilizadas para a avaliação das razões entre os COV avaliados.

Para verificar a influência da velocidade do vento na ocorrência de reações fotoquímicas, foi realizado um teste qualitativo durante 5 dias diferentes. A amostragem dos compostos ocorreu conforme descrito anteriormente, assim como o processo de análise na dessorção térmica e rampa de aquecimento no cromatógrafo. Entretanto, o detector de massas operou no modo *Scan* (varredura) na faixa de 40 a 600 m/z (razão massa carga). Dessa forma, os picos foram identificados pelo método de tentativa, no qual se utiliza o tempo de retenção dos padrões

analíticos juntamente com os espectros de massas comparados a biblioteca NIST do equipamento. Os compostos selecionados para essa análise foram acetofenona, benzaldeído e etilbenzeno, visto que esse último é um dos aromáticos avaliados neste estudo e precursor da acetofenona e benzaldeído na atmosfera.

Concentração de COV em Campos dos Goytacazes (razão I/O)

A razão *indoor* (I) e *outdoor* (O) da concentração de COV no ar (razão I/O) é um indicador que permite verificar a significância da origem desses COV no ambiente de estudo.^{41,49,50} Para a razão I/O, todos os dados foram considerados, mesmo que estivessem abaixo do limite de quantificação. Os padrões de comparação foram realizados considerando os valores descritos por Souza *et al.*,²¹ podendo haver três situações:

- Razão I/O > 1: as fontes de emissão dos COV são predominantemente derivadas dos ambientes *indoors*;
- Razão I/O = 1: as fontes de emissão dos COV são equivalentes (os dois ambientes possuem as mesmas contribuições);
- Razão I/O < 0,05: as fontes de emissão dos COV são predominantemente derivadas dos ambientes *outdoor*.

Análise quimiométrica

A fim de avaliar a influência dos compostos aromáticos dentro dos ambientes estudados, foi realizado um estudo quimiométrico aplicando a análise de componentes principais (PCA) para avaliação de 10 COV durante os meses de agosto de 2020 até agosto de 2021. A PCA foi utilizada visando reduzir a dimensionalidade dos dados gerados sem que houvesse a perda de informações químicas e descritivas das amostras.^{21,31} O procedimento quimiométrico foi construído nos softwares Matlab^{®51} e Microsoft Excel^{®52}.

As concentrações obtidas para os COV durante as 45 amostragens e os resultados obtidos para temperatura, umidade e velocidade do vento foram pré-processados usando o autoescalamamento. A matriz para a comparação dos ambientes *outdoor* de Campos dos Goytacazes e Itaperuna foi gerada a partir de um *rank* = 12 (posto da matriz), sendo considerados os COV e os parâmetros meteorológicos avaliados (matriz 45 × 12). Para a comparação dos ambientes de Campos dos Goytacazes *indoor* e *outdoor* a matriz foi gerada com *rank* = 9, apenas para os COV avaliados (matriz 25 × 9). As matrizes de dados geradas foram utilizadas para a obtenção dos gráficos de escores e pesos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características de desempenho para o procedimento analítico desenvolvido

Os principais parâmetros de desempenho obtidos para a quantificação dos COV aromáticos nos ambientes estudados estão apresentados na Tabela 2.

Na construção das curvas analíticas para os 10 compostos estudados, obteve-se uma boa linearidade (coeficiente de determinação entre 0,927–0,984) para todos os compostos, exceto para o 4-Etiltolueno. Além disso, a curva analítica foi avaliada usando a análise de variância ANOVA para verificar a regressão e a falta de ajuste.⁵³ A qualidade do método foi considerada adequada devido à boa regressão e ausência de falta de ajuste. Além disso, o comportamento da distribuição dos resíduos foi homocedástico. Dessa forma, os COV foram quantificados utilizando as curvas analíticas construídas e as concentrações obtidas durante o seu monitoramento estão demonstrados na Tabela 1S no Material Suplementar.

Tabela 2. Características de desempenho para os Compostos Orgânicos Voláteis estudados

Compostos	LD em ng	LQ em ng	Coefficiente de Determinação (r ²)
Benzeno	4	13	0,937
Tolueno	4	13	0,937
Etilbenzeno	3	10	0,955
<i>m,p</i> -Xileno	3	10	0,927
<i>o</i> -Xileno	1	4	0,978
Propilbenzeno	1	4	0,984
4-Etiltolueno	8	28	0,856
1,2,3-Trimetilbenzeno	2	7	0,978
Butilbenzeno	3	10	0,961

Razões das concentrações de COV aromáticos em ambientes *outdoor*

Entre os compostos aromáticos mais importantes estão os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno) que fazem parte de uma classe de compostos orgânicos derivados do petróleo e contribuem significativamente para a poluição atmosférica devido à difícil degradação. Além disso, esses compostos são importantes para a formação de ozônio e participam de diversas reações foto-oxidativas. Neste trabalho foram observadas concentrações médias de benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m,p*-xileno e *o*-xileno de 6,28 µg m⁻³, 9,44 µg m⁻³, 10,76 µg m⁻³, 7,92 µg m⁻³ e 12,11 µg m⁻³, em Itaperuna e 8,04 µg m⁻³, 9,26 µg m⁻³, 11,84 µg m⁻³, 7,03 µg m⁻³ e 7,73 µg m⁻³, em Campos dos Goytacazes, respectivamente.

As concentrações de BTEX obtidas neste estudo são próximas às observadas em Campinas (São Paulo) por Ueda & Tomaz: benzeno (0,90–2,1 µg m⁻³), tolueno (2,4–10 µg m⁻³), etilbenzeno (0,71–1,2 µg m⁻³) e xilenos (1,5–5,0 µg m⁻³).⁵⁴ Devido aos frequentes episódios de estagnação dos poluentes na cidade de Itaperuna, que serão discutidos posteriormente nesse trabalho, é esperado que ela apresente maiores concentrações médias para os compostos estudados. Entretanto, altas concentrações também são observadas na cidade de Campos dos Goytacazes, possivelmente devido à presença de um posto de distribuição de combustíveis próximo ao local de amostragem (aproximadamente 90 metros de distância). Correa e colaboradores⁵⁵ avaliaram concentrações de BTEX em onze postos de gasolina na cidade do Rio de Janeiro. Eles verificaram que mesmo em ambiente com 250 metros de distância do posto de gasolina são observadas concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m,p*-xileno e *o*-xileno de 16,9 µg m⁻³, 22,8 µg m⁻³, 11,0 µg m⁻³, 16,3 µg m⁻³ e 5,10 µg m⁻³, respectivamente. Esses resultados corroboram com o que é observado neste trabalho.

As razões foram calculadas considerando a média das concentrações de cada composto (Tabela 3).

Tabela 3. Razões calculadas para os COV aromáticos em ambientes externos

Razões	Itaperuna	Campos dos Goytacazes
Xileno/Benzeno (X/B)	1,3	0,9
Xileno/Etilbenzeno (X/E)	0,7	0,6
Tolueno/Benzeno (T/B)	1,5	1,2

A razão X/B < 1 indica a presença de uma atmosfera envelhecida, com pouca ocorrência de reações fotoquímicas; enquanto a razão X/B > 1 indica a alta ocorrência de reações fotoquímicas.^{35,41} Portanto,

como se pode notar pelos valores demonstrados na Tabela 3, na cidade de Itaperuna há maior ocorrência de reações fotoquímicas ($X/B = 1,3$) do que a observada na cidade de Campos dos Goytacazes ($X/B = 0,9$). Isso pode estar relacionado ao fato da cidade de Itaperuna possuir menor circulação de ar, em decorrência da topografia dessa região (Figura 2). Os ventos na cidade de Itaperuna sofrem desvios devido à presença de montanhas ao redor e podem provocar uma menor dispersão desses compostos à medida que são gerados. Com a estagnação do ar, aumenta a probabilidade de reações fotoquímicas. Esse fator é comprovado pela média da velocidade do vento durante o período de amostragem nas duas cidades. Em Itaperuna a média é de $2,5 \text{ m s}^{-1}$ (valor máximo atingido de $4,0 \text{ m s}^{-1}$), enquanto em Campos dos Goytacazes é de $5,4 \text{ m s}^{-1}$ (com valor máximo de $9,0 \text{ m s}^{-1}$). A incidência de radiação sobre essa massa de ar contaminada provoca essas reações fotoquímicas nessa cidade.

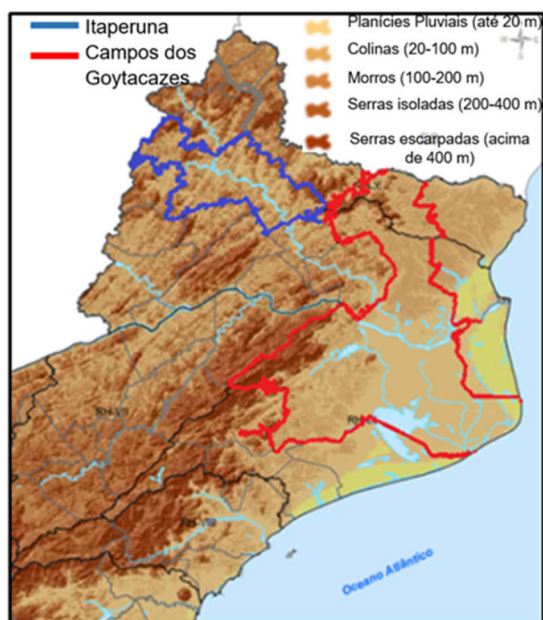


Figura 2. Geomorfologia da Região Norte-Noroeste Fluminense do Estado do Rio de Janeiro⁵⁶

Comprovando esse fato, um teste qualitativo foi realizado, no qual foram avaliadas as possíveis formações de acetofenona (A) e benzaldeído (Bz), produtos das reações fotoquímicas do etilbenzeno (E).^{57,58} A Tabela 4 relaciona as razões de concentração desses compostos com a velocidade do vento nos dias de amostragem.

Tabela 4. Razões entre as concentrações dos produtos de reações fotoquímicas

Amostragem	Velocidade do vento	Razões entre as concentrações	
		Bz/E	A/E
Dia 1	1 m s^{-1}	14,1	16,3
Dia 2	1 m s^{-1}	5,1	6,5
Dia 3	3 m s^{-1}	4,5	2,7
Dia 4	6 m s^{-1}	0,4	0,7
Dia 5	6 m s^{-1}	0,9	1,3

Dessa forma, é possível observar uma tendência no aumento da concentração dos produtos oxidados (acetofenona e benzaldeído) com a redução da velocidade do vento. Devido à menor velocidade do vento, ocorre frequentes condições de estagnação de COV, que resultam em mais episódios de reações fotoquímicas. De acordo com Xu *et al.*,⁵⁸ a razão produto/precursor superior a 3 é um indicativo da

ocorrência de reações fotoquímicas, enquanto inferior a 3 indica a predominância das fontes de emissão similares como, por exemplo, emissão por combustíveis fósseis e indústrias. Corroborando com esses resultados, An, Co e Kim Oanh⁵⁹ relataram que próximo às 12:00 h, horário em que foram realizadas as amostragens, os óxidos de nitrogênio presentes na atmosfera reagem com os hidrocarbonetos (COV) formando aldeídos como os principais poluentes nesse período, corroborando com os dados deste estudo.

Por outro lado, valores da razão xileno/etilbenzeno (X/E) superiores à 3,8 indicam massas de ar envelhecidas e valores baixos indicam que as massas de ar são de emissões recentes ou ocorrência de reações fotoquímicas.^{41,48} Em ambas as cidades, observa-se valores bastante inferiores à 3,8 (Campos dos Goytacazes = 0,6 e Itaperuna = 0,7), demonstrando que a massa de ar apresenta fontes de emissões recentes ou uma alta ocorrência de reações fotoquímicas em ambas as cidades.

Por fim, as razões tolueno/benzeno (T/B) menores que 2 indicam a influência de emissões veiculares. Por outro lado, valores maiores que 2 indicam a associação com outras fontes, como fontes industriais.^{41,48} Dessa forma, nas cidades de Campos dos Goytacazes (T/B = 1,2) e Itaperuna (T/B = 1,5) há a predominância de fontes veiculares, concordante com o fato de que ambos os locais são rodovias de grande tráfego de veículos.

Concentração de COV em Campos dos Goytacazes (razão I/O)

Para a comparação das contribuições das fontes de emissão internas e externas foi realizada uma avaliação da razão I/O (concentração média *indoor*/concentração média *outdoor*) para todos os compostos para as amostragens realizadas em um mesmo dia. A Tabela 5 apresenta os valores das razões I/O obtidas.

Tabela 5. Razão I/O dos COV monitorados

COV	I/O
Benzeno	1,1
Tolueno	2,8
Etilbenzeno	1,4
<i>m,p</i> -Xileno	1,6
<i>o</i> -Xileno	1,2
Propilbenzeno	1,4
4-Etiltolueno	0,1
1,2,3-Trimetilbenzeno	0,2
Butilbenzeno	0,5

Nota-se que a maioria dos compostos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m,p*-xileno, *o*-xileno e propilbenzeno) apresentou uma razão I/O superior à 1. Esses resultados podem indicar que as fontes de emissão dos COV são predominantemente derivadas do ambiente *indoor* ou se acumulam nesse ambiente. Esses resultados corroboram com diversos estudos relatando que ambientes *indoor* são mais poluídos do que os ambientes *outdoor*.^{17,31} No caso dos aromáticos, devem ser avaliadas fontes de poluição interna para considerar se há um acúmulo ou não desses compostos. Como o ambiente estudado nesse caso é um laboratório de química que trabalha com diferentes compostos aromáticos, a possibilidade de que esses compostos são provenientes de fontes internas prevalece como a hipótese mais aceita. Já os compostos 4-etiltolueno, 1,2,3-trimetilbenzeno e butilbenzeno possuem fontes de emissão *indoor* e *outdoor* equivalentes. Nenhum composto apresentou uma razão I/O inferior a 0,05, não havendo a predominância de fontes externas.

Avaliação quimiométrica (Campos dos Goytacazes e Itaperuna outdoor)

O autoescalamento foi o pré-processamento utilizado para esse conjunto de dados, visto que eles apresentam magnitudes e naturezas diferentes. Dessa forma, usar o autoescalamento permite que todas as variáveis (concentração dos COV, temperatura, umidade e velocidade do vento) apresentem o mesmo peso, contribuindo com a mesma influência na construção da PCA.

Neste estudo foram utilizadas 4 componentes principais (PCs) para descrever toda a informação sistemática dos dados gerados para os ambientes *outdoor* de Campos dos Goytacazes e Itaperuna, contendo 86,35% da variabilidade total dos dados explicada. A maior variância é explicada pela PC1 (51,35%) e a segunda maior variância é explicada pela PC2 (14,53%). No gráfico de escores PC1 versus PC2 não é possível identificar a separação entre as amostras de Campos dos Goytacazes e Itaperuna (*outdoor*), apresentando inúmeras amostras misturadas e agrupadas entre si sem distinção (Figura 1S – Material Suplementar). Isso demonstra que apesar de apresentar uma maior variabilidade dos dados (PC1 + PC2 = 65,88%), a utilização da PC1 versus PC2 não é eficiente na separação das amostras coletadas em Campos dos Goytacazes e Itaperuna. Entretanto, analisando o eixo da PC4 foi possível observar uma melhor separação entre as amostras de Campos dos Goytacazes e Itaperuna (*outdoor*) (Figura 3).

Observa-se uma tendência para a formação de dois grupos ao longo da PC4, sendo essa a principal componente descritiva. A separação ao longo da PC4 está relacionada às concentrações de COV emitidos no ar das duas cidades avaliadas. Analisando os gráficos de pesos em PC4 (Figura 4b) conjuntamente com o gráfico de escores (Figura 3) é possível identificar as variáveis que foram mais significativas na separação entre as amostras de Campos dos Goytacazes e Itaperuna (*outdoor*).

Nota-se que na PC4 (Figura 4b) as principais variáveis para a separação de Itaperuna são o *o*-xileno e o 1,2,3-trimetilbenzeno. Compostos como os isômeros de xileno e 1,2,3-trimetilbenzeno são frequentemente encontrados na gasolina e são compostos muito importantes usados na sua identificação.⁶⁰ O 1,2,3-trimetilbenzeno (parte negativa da PC4, ou seja, 3º e 4º quadrantes da Figura 3) é um dos compostos mais estáveis do intemperismo na gasolina, tornando-se um indicador-chave desse combustível.⁶¹ Portanto, sugere-se que a contaminação dos aromáticos na cidade de Itaperuna (amostras agrupadas majoritariamente no 3º e 4º quadrantes da Figura 3) tem como característica os veículos automotores movidos a gasolina. Além disso, a alta contribuição da velocidade do vento (parte positiva da PC4 – Figura 4b) influencia na dispersão dos COV na cidade de Campos dos Goytacazes. Entretanto, pode-se observar que devido à escassez de vento na cidade de Itaperuna, em decorrência

da topografia dessa região, há uma menor dispersão dos COV e, conseqüentemente, um acúmulo desses compostos na atmosfera dessa cidade.

A cidade de Campos dos Goytacazes possui como principais variáveis as altas concentrações de 4-etiltolueno e butilbenzeno. Chin & Batterman⁶² relataram que o diesel de enxofre ultrabaixo e o etanol com 15% de gasolina podem contribuir para o aumento da emissão de COV menos voláteis, como o 4-etiltolueno e o butilbenzeno. Além disso, as baixas concentrações de tolueno, etilbenzeno, isômeros de xileno e 1,2,3-trimetilbenzeno nessa cidade, podem ser justificadas devido ao uso de combustíveis alternativos como etanol e gás natural veicular (GNV), visto que os compostos aromáticos representam o grupo mais abundante na composição da gasolina no Brasil.⁶³ Na última década, a energia mais limpa do gás natural vem substituindo o uso de combustíveis fósseis tradicionais em Campos dos Goytacazes devido ao seu baixo custo. A cidade de Campos dos Goytacazes possui 21 postos de distribuição de GNV, enquanto Itaperuna só possui 3.

A coleta da amostra S_16.09.2020 (4º quadrante da Figura 3) foi realizada durante o período de obras de infraestrutura na BR 356. O resultado discrepante dessa amostra em relação às demais coletas de COV em Itaperuna pode estar correlacionado à emissão de COV devido às atividades de infraestrutura ocorridas nesse dia (máquinas industriais, caminhões e tratores). Isso pode ser explicado pela alta concentração de todos os COV e da alta temperatura ao longo da PC1 (Figura 4a).

Os compostos *m,p*-xileno, propilbenzeno, etilbenzeno, propilbenzeno e 1,2,3-trimetilbenzeno são fortemente emitidos por tintas, borracha, solventes, entre outros.⁶³ Outra variável identificada foi a abertura de um canal de esgoto em frente ao local de coleta, o qual pode ter influenciado no deslocamento da amostra ao longo da PC1, nesse dia (Figura 3). Vale ressaltar também que a elevação da temperatura proporciona uma maior taxa de emissão de COV, o que pode justificar o aumento desses compostos nesse dia de amostragem.

As amostras coletadas em Campos dos Goytacazes (1º quadrante da Figura 3) também apresentaram forte influência da temperatura, visto que essa variável se apresentou significativa na PC1 (Figura 4a). O aumento da concentração dos COV em razão da variação da temperatura é um fator relatado em diversos trabalhos.⁶⁴ Xiong e colaboradores⁶⁵ observaram que as concentrações do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos aumentam significativamente com o aumento da temperatura. Eles relataram que uma variação de 6 °C (de 29 °C para 35 °C) pode ocasionar no aumento em cerca de 102% na concentração de benzeno dentro de um automóvel. As elevadas concentrações dos aromáticos estão relacionadas ao efeito de evaporação como um importante mecanismo de emissão

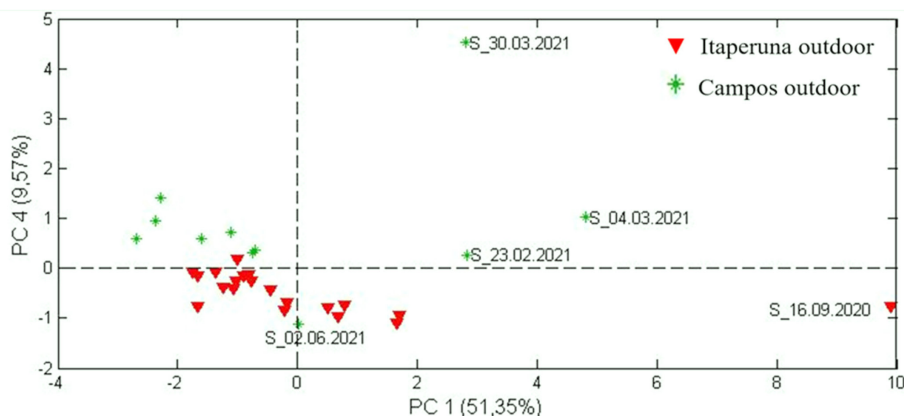


Figura 3. Gráfico de escores PC1 versus PC4 construído para as amostras de Campos dos Goytacazes e Itaperuna outdoor

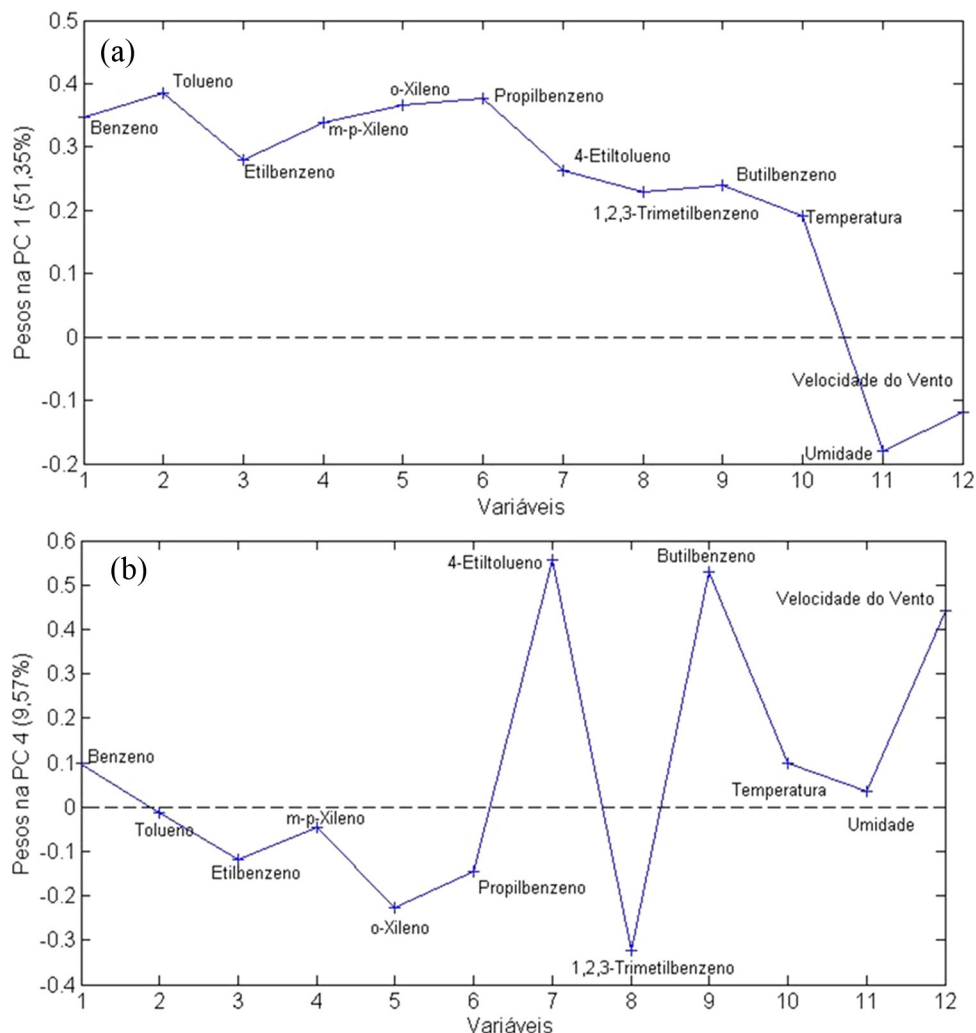


Figura 4. (a) Gráfico de pesos na PC1, (b) na PC4 construído para as amostras de Campos dos Goytacazes e Itaperuna (outdoor)

de COV em altas temperaturas.⁶⁶ Além disso, essas amostras foram coletadas durante o verão e o local de amostragem em questão é uma importante via de acesso para São João da Barra – região litorânea que recebe bastante turista nesse período. Isso pode ter influenciado significativamente na emissão veicular. As amostras S_16.09.2020, S_04.03.2021 e S_30.03.2021 apresentaram alta influência (altos valores de T^2 de Hotelling) na construção do modelo quimiométrico, entretanto, elas não são consideradas *outliers* (Figura 2S – Material Suplementar).

O gráfico de correlação das variáveis (Figura 5) obtido neste estudo demonstra uma alta correlação entre praticamente todos os COV estudados. Essa representação indica, por exemplo, que o aumento da concentração de benzeno presente no ar estar correlacionado com o aumento de 1,2,3-trimetilbenzeno, butilbenzeno, tolueno, propilbenzeno e *o*-xileno. O fenômeno analisado pode ser comprovado ao observar os resultados obtidos através das amostragens *outdoor* de Itaperuna, visto que os compostos correlacionados nesse gráfico apresentaram-se em grandes concentrações nesse ambiente em todos os dias de amostragem.

Além disso, a Figura 5 mostra uma baixa correlação entre a umidade e a temperatura, sendo que a amplitude térmica varia de acordo com a umidade do ambiente estudado, ou seja, são fenômenos inversamente proporcionais. Nesse caso, nos dias de amostragem em que se obteve as menores temperaturas, houve um aumento significativo na umidade local, logo, quando se obtiveram as maiores temperaturas, obteve-se também uma redução da umidade.

Avaliação quimiométrica (Campos dos Goytacazes *indoor* versus *outdoor*)

A PCA também foi utilizada para análise exploratória das amostras *indoor* e *outdoor* da cidade de Campos dos Goytacazes. Nesse modelo, as três primeiras componentes principais foram responsáveis por 78,45% de toda informação sistemática explicada. O gráfico de *biplot* da PC1 versus PC2 foi o que melhor descreveu as amostras (Figura 6). As amostras em verde correspondem ao ambiente *outdoor* e as em azul ao ambiente *indoor*.

É possível notar a sobreposição das amostras *indoor* e *outdoor*. Isso ocorre devido à similaridade nas influências das fontes de emissão nos dois ambientes, indicando um possível acúmulo de poluentes (de fontes externas) dentro do ambiente *indoor* estudado ou mesmo fontes de emissão interna devido às atividades do laboratório.

Os compostos butilbenzeno e 4-etiltolueno, que apresentaram razão *I/O* inferior a 1, demonstraram uma maior significância de fontes externas para esses compostos. Esses COV foram as variáveis determinantes para a separação do pequeno grupo de amostras *outdoor* isoladas no 1º quadrante. Além disso, a amostra S_30.03.2021 foi coletada durante o período de vacinação contra a COVID-19 na UENF, onde os carros ficaram enfileirados em frente ao local de coleta, o que justifica a alta concentração de compostos como 4-etiltolueno e butilbenzeno.

Além da poluição ocasionada por fontes externas, no caso dos aromáticos, as fontes de contaminação internas devem ser

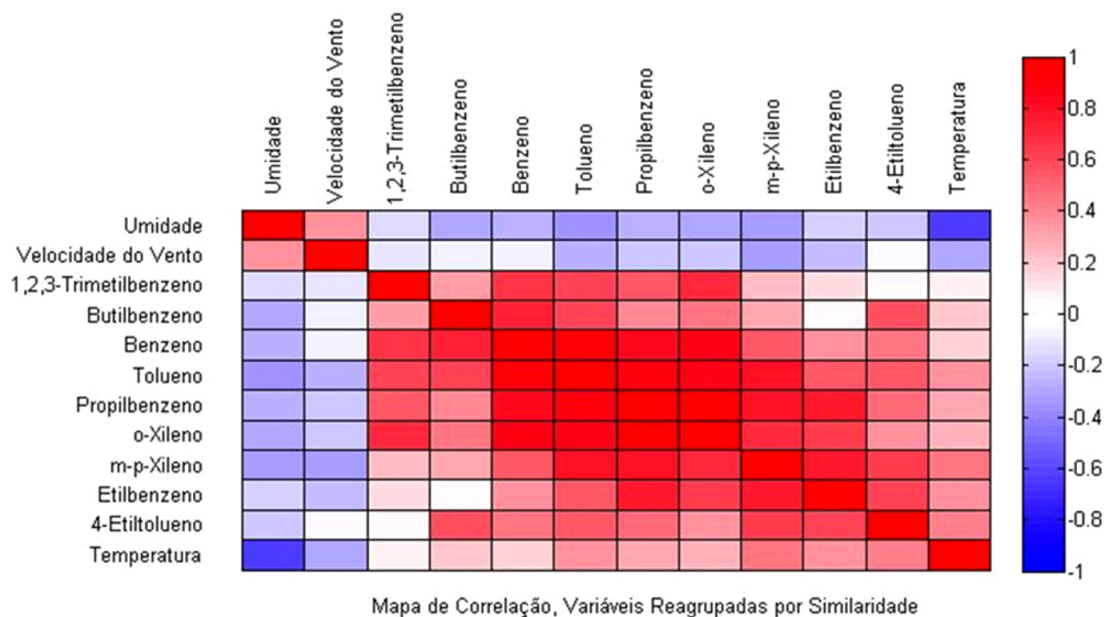


Figura 5. Gráfico de correlação das variáveis

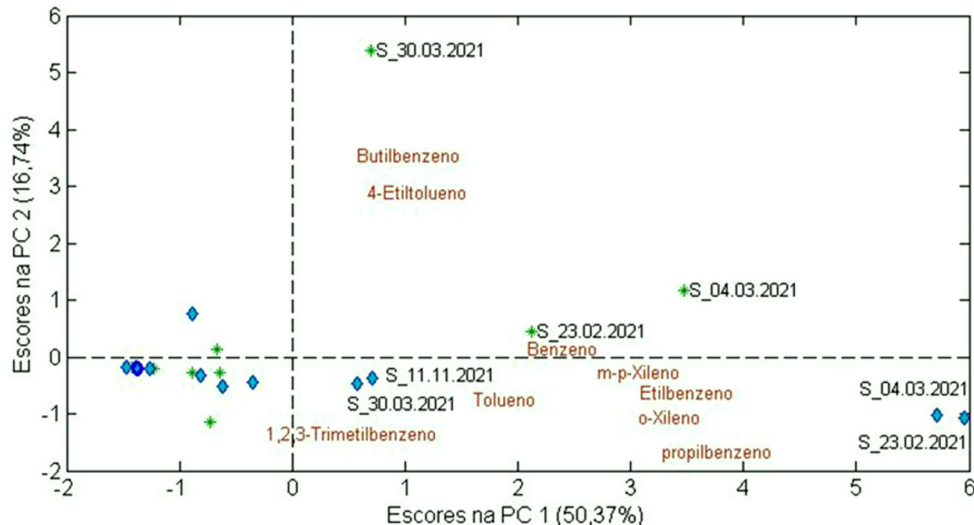


Figura 6. Gráfico biplot (PC1 versus PC2) para as amostras de Campos dos Goytacazes indoor e outdoor

consideradas no favorecimento do acúmulo ou não desses compostos no ambiente. As amostras S_23.02.2021 e S_30.03.2021 apresentaram alta influência (altos valores de T^2 de Hotelling) na construção do modelo quimiométrico, entretanto, elas não são consideradas *outliers* (Figura 3S – Material Suplementar).

CONCLUSÕES

Os cálculos de razões entre as concentrações dos COV analisados possibilitaram compreender como é composta a atmosfera local de cada ambiente estudado. Dessa forma, é possível observar que a cidade de Itaperuna pode ter maior influência das reações fotoquímicas, avaliando-se as razões de aromáticos estudados, e esse fenômeno pode estar atrelado à formação geológica da cidade. O relevo ondulado, com vales em constante aprofundamento, dificulta a circulação de ar, diminuindo assim a velocidade dos ventos, o que provoca uma menor dispersão desses poluentes.

A análise de componentes principais mostrou que em ambas as cidades há uma forte influência da emissão veicular na concentração dos COV, decorrente do intenso tráfego de veículos localizado

nos ambientes *outdoors* estudados. Na cidade de Itaperuna há uma forte influência do uso de gasolina como principal forma de combustível, sendo responsável pela emissão dos compostos benzeno, tolueno, *m,p*-xileno, *o*-xileno, etilbenzeno, propilbenzeno e 1,2,3-trimetilbenzeno. Em Campos dos Goytacazes há indícios de preferência por combustíveis alternativos, com maiores concentrações de 4-etiltolueno e butilbenzeno. A elevação da temperatura em alguns dias de coleta proporcionou uma maior taxa de emissão de COV nas cidades de Campos dos Goytacazes e Itaperuna.

As amostras *indoor/outdoor* de Campos dos Goytacazes não apresentaram um padrão de separação nesses ambientes. Esse fenômeno ocorre devido às semelhanças entre as fontes de emissão de COV em ambos locais. Por outro lado, os compostos butilbenzeno e 4-etiltolueno, que apresentaram razão *I/O* inferior a 1, demonstraram uma maior significância de fontes externas para esses compostos.

Finalmente, os resultados obtidos neste trabalho concordam com estudos sobre a dispersão de poluentes de acordo com as características de relevo e condições climáticas e também com as fontes de emissão em centros urbanos. A avaliação da relação entre os poluentes e a quimiometria auxiliaram na interpretação dos dados

no contexto ambiental estudado, tornando-se um método importante nesse sentido.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Dados complementares estão disponíveis gratuitamente em <http://quimicanova.s bq.org.br>, na forma de arquivo PDF. Nesse material encontram-se o gráfico de escores PC1 versus PC2 para ambientes outdoor (Figura 1S), gráfico de resíduos (Qi) versus influência (T² de Hotelling) para os ambientes outdoor (Figura 2S) e gráfico de resíduos (Qi) versus influência (T² de Hotelling) para amostras de Campos dos Goytacazes (Figura 3S). Nesse material está apresentada também uma tabela contendo as concentrações de todas as análises obtidas neste estudo (Tabela 1S).

AGRADECIMENTOS

Hellen G. Vieira e a profa. Maria C. Canela agradecem ao CNPq pela bolsa PIBIC (Edital 114638/2019-5) e Bolsa Produtividade em Pesquisa (Edital 303285/2019-2). Hellen G. Vieira também agradece à FAPERJ/UENF pela bolsa PIBIC Nota 10.

Ana Paula de S. Figueiredo e prof. Murilo de Oliveira Souza agradecem ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense Campus Itaperuna – RJ pela bolsa PIBIC_UFF (Edital 226/2021) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro pelo auxílio FAPERJ (Edital 27/2021 – APQ1).

REFERÊNCIAS

- Alves, N. O.; Pereira, G. M.; Domenico, M. D.; Costanzo, G.; Benevenuto, S.; Fonoff, A. M. O.; Costa, N. S.; Ribeiro Júnior, G.; Kajitani, G. S.; Moreno, N. C.; Fotoran, W.; Torres, J. I.; Andrade, J. B.; Veras, M. M.; Artaxo, P.; Menck, C. F. M.; Vasconcellos, P. C.; Saldiva, P.; *Environ. Int.* **2020**, *145*, 106150. [Crossref]
- Ferreira, T.; Forti, M.; de Freitas, C.; Nascimento, F.; Junger, W.; Gouveia, N.; *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2016**, *13*, 947. [Crossref]
- Gioda, A.; Tonietto, G. B.; Leon, A. P.; *Ciência & Saúde Coletiva* **2019**, *24*, 3079. [Crossref]
- Rainho, C. R.; Corrêa, S. M.; Mazzei, J. L.; Aiub, C. A. F.; Felzenszwalb, I.; *BioMed Res. Int.* **2013**, *2013*, 765352. [Crossref]
- Santana, F. O.; Campos, V. P.; Santos, I. F.; Cruz, L. P. S.; Brito, A. V. S.; *Microchem. J.* **2019**, *147*, 524. [Crossref]
- OPAS (Organização Pan-Americana da Saúde); *Não polua o meu futuro! O impacto do ambiente na saúde das crianças* [CC BY-NC-SA 3.0 IGO], Brasília, DF, 2018.
- Caumo, S.; Vicente, A.; Custódio, D.; Alves, C.; Vasconcellos, P.; *Air Qual., Atmos. Health* **2017**, *11*, 271. [Crossref]
- Da Silva, I. G.; Nunes, C. R. O.; Costa, R. O.; Pereira, E. C.; Canela, M. C.; *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, *28*, 48569. [Crossref]
- Ferreira, R. S.; Nunes, C. R. O.; Souza, M. O.; Canela, M. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2021**, *32*, 618. [Crossref]
- Nunes, C. R. de O.; Sánchez, B.; Gatts, C. E. N.; de Almeida, C. M. S.; Canela, M. C.; *Sci. Total Environ.* **2019**, *650*, 868. [Crossref]
- Santos, D. R. F.; Souza, J.; Brugin, P.; Amador, I. R.; Solci, M. C.; *Braz. J. Dev.* **2021**, *7*, 37971. [Crossref]
- Song, C.; Liu, Y.; Sun, L.; Zhang, Q.; Mao, H.; *Atmos. Environ.* **2020**, *234*, 117626. [Crossref]
- Vieira-Filho, M. S.; Lehmann, C.; Fornaro, A.; *Atmos. Environ.* **2015**, *101*, 200. [Crossref]
- Atkinson, R.; Arey, J.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4605. [Crossref]
- Sakai, N.; Yamamoto, S.; Matsui, Y.; Khan, M. F.; Latif, M. T.; Ali Mohd, M.; Yoneda, M.; *Sci. Total Environ.* **2017**, *586*, 1279. [Crossref]
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency); *Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling onto Sorbent Tubes* [EPA/625/R-96/010b], Cincinnati, EPA, method TO-17, 1999.
- De Gennaro, G.; Farella, G.; Marzocca, A.; Mazzone, A.; Tutino, M.; *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2013**, *10*, 6273. [Crossref]
- Moussaoui, Y.; Cecinato, A.; Assami, K.; Meklati, B.-Y.; *Fresenius Environ. Bull.* **2012**, *21*, 1090.
- Marchand, C.; Le Calvé, S.; Mirabel, P.; Glasser, N.; Casset, A.; Schneider, N.; de Blay, F.; *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 505. [Crossref]
- Héquet, V.; Raillard, C.; Debono, O.; Thévenet, F.; Locoge, N.; LeCoq, L.; *Appl. Catal., B* **2018**, *226*, 473. [Crossref]
- Souza, M. O.; Vieira, H. G.; Sánchez, B.; Canela, M. C.; *Quim. Nova* **2021**, *44*, 830. [Crossref]
- Raysoni, A. U.; Stock, T. H.; Sarnat, J. A.; Chavez, M. C.; Sarnat, S. E.; Montoya, T.; Holguin, F.; Li, W.-W.; *Environ. Pollut.* **2017**, *231*, 681. [Crossref]
- Gallego, E.; Folch, J.; Teixidor, P.; Roca, F. J.; Perales, J. F.; *Sci. Total Environ.* **2019**, *694*, 133752. [Crossref]
- Zhang, Y.; *Indoor Air Quality Engineering*, CRC Press: Boca Raton, 2004.
- Bari, M. A.; Kindzierski, W. B.; Wheeler, A. J.; Héroux, M.-È.; Wallace, L. A.; *Build. Sci.* **2015**, *90*, 114. [Crossref]
- De Blas, M.; Navazo, M.; Alonso, L.; Durana, N.; Gomez, M. C.; Iza, J.; *Sci. Total Environ.* **2012**, *426*, 327. [Crossref]
- Figueiredo, A. P. S.; Cabral, R. R.; Pinheiro, J. F. R.; Venial, H. J.; Souza, M. O.; *Enciclopédia Biosfera* **2021**, *18*, 360. [Crossref]
- Massolo, L.; Rehwagen, M.; Porta, A.; Ronco, A.; Herbarth, O.; Mueller, A.; *Environ. Toxicol.* **2009**, *25*, 339. [Crossref]
- Tran, V. V.; Park, D.; Lee, Y. C.; *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2020**, *17*, 2927. [Crossref]
- Li, B.; Ho, S. S. H.; Gong, S.; Ni, J.; Li, H.; Han, L.; Yang, Y.; Qi, Y.; Zhao, D.; *Atmos. Chem. Phys.* **2019**, *19*, 617. [Crossref]
- Sánchez, B.; Souza, M. O.; Vilanova, O.; Canela, M. C.; *Build. Sci.* **2020**, *174*, 106780. [Crossref]
- Vasconcellos, P. C.; Carvalho, L. R. F.; Pool, C. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1210. [Crossref]
- Valente, O. S.; Pasa, V. M. D.; Belchior, C. R. P.; Sodrê, J. R.; *Sci. Total Environ.* **2012**, *431*, 57. [Crossref]
- Xue, Y.; Ho, S. S. H.; Huang, Y.; Li, B.; Wang, L.; Dai, I.; Cao, J.; Lee, S.; *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 9979. [Crossref]
- An, J.; Wang, Y.-S.; Wu, F.-K. W.; Zhu, B.; *Environ. Monit. Assess.* **2011**, *184*, 1879. [Crossref]
- An, J.; Zhu, B.; Wang, H.; Li, Y.; Lin, X.; Yang, H.; *Atmos. Environ.* **2014**, *97*, 206. [Crossref]
- Guo, H.; So, K. L.; Simpson, I. J.; Barletta, B.; Meinardi, S.; Blake, D. R.; *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 1456. [Crossref]
- Guan, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Wang, X.; Han, J.; Song, W.; Hou, L.; Duan, E.; *Aerosol Air Qual. Res.* **2020**, *20*, 1886. [Crossref]
- Kuntasal, Ö. O.; Kilavuz, S. A.; Karman, D.; Wang, D.; Tuncel, G.; *J. Air Waste Manage. Assoc.* **2013**, *63*:10, 1148. [Crossref]
- Liu, C.-C.; Chen, W.-H.; Yuan, C.-S.; Lin, C.; *Sci. Total Environ.* **2014**, *470*, 311. [Crossref]
- Liu, Y.; Shao, M.; Fu, L.; Lu, S.; Zeng, L.; Tang, D.; *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 6247. [Crossref]
- Villanueva, F.; Tapia, A.; Lara, S.; Amo-Salas, M.; *Sci. Total Environ.* **2018**, *222*, 622. [Crossref]
- Miranda, D. S.; da Silva, R. G.; de Almeida, L. B.; *Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense* **2010**, *1*, 133.
- Vitô, C. V. G.; Vieira, H. G.; Ferrarez, A. H.; de Almeida, C. M. S.; Silva, F. L. F.; da Matos, W. O.; Souza, M. de O.; *Environ. Monit. Assess.* **2020**, *192*, 380. [Crossref]

45. Seares, A. L. F.; Souza, M. O.; Lionel-Mateus, V.; De Almeida, C. M. S.; *Microchem. J.* **2021**, *163*, 105917. [Crossref]
46. <https://www.hse.gov.uk/>, acessada em setembro 2022.
47. Bortoli, M.; Knoppel, H.; Pecchio, E.; Schauenburg, H.; Vissers, H.; *Indoor Air* **1992**, *2*, 216. [[Crossref]]
48. Bretón, J. G. C.; Bretón, R. M. C.; Ucan, F. V.; Baeza, C. B.; Fuentes, M. de la L. E.; Lara, E. R.; Marrón, M. R.; Pacheco, J. A. M.; Guzmán, A. R.; Chi, M. P. U.; *Atmosphere* **2017**, *8*, 107. [Crossref]
49. Martins, E. M.; Arbilla, G.; Gatti, L. V.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2009**, *84*, 175. [Crossref]
50. Xu, J.; Szyszkowicz, M.; Jovic, B.; Cakmak, S.; Austin, C. C.; Zhu, J.; *Atmos. Environ.* **2016**, *141*, 523. [Crossref]
51. Matlab®, version 7.10.0; The MathWorks Inc.; Natick, MA, USA, 2010.
52. Microsoft Excel®, version 15.0.5441.1000; Microsoft; Redmond, Washington, D. C., USA, 2013.
53. Souza, M. O.; Sánchez, B.; Gilaranz, J.; Fuentes, M.; Canela, M. C.; *Anal. Methods* **2020**, *12*, 5247. [Crossref]
54. Ueda, A. C.; Tomaz, E.; *WIT Trans. Ecol. Environ. (Air Pollut. XIX)* **2011**, *147*, 211. [[Crossref]]
55. Correa, S. M.; Arbilla, G.; Marques, M. R. C.; Oliveira, K. M. P. G.; *Atmos. Pollut. Res.* **2012**, *3*, 163. [Crossref]
56. <https://www.inea.rj.gov.br/portalgeoinea>, acessada em setembro 2022.
57. Obermeyer, G.; Aschmann, S. M.; Atkinson, R.; Arey, J.; *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 3736. [Crossref]
58. Xu, X.; Williams, C.; Plass-Dülmer, H.; Berresheim, H.; Salisbury, G.; Lange, L.; Lelieveld, J.; *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 1461. [Crossref]
59. An, D. D.; Co, H. X.; Kim Oanh, N. T.; *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences* **2008**, *24*, 169.
60. Zhang, M.; Ge, Y.; Li, J.; Wang, X.; Tan, J.; Hao, L.; Xu, H.; Hao, G.; Wang, J.; Qian, L.; *Atmos. Environ.* **2021**, *264*, 118688. [Crossref]
61. Suppajariyawat, P.; Andrade, A. F. B.; Elie, M.; Baron, M.; Gonzalez-Rodriguez, J.; *Open Chem.* **2019**, *17*, 183. [Crossref]
62. Chin, J.-Y.; Batterman, S. A.; *Chemosphere* **2012**, *86*, 951. [Crossref]
63. Piceli, P. C.; Lisboa, H. de M.; *Eng. Sanit. Ambiental* **2018**, *23*, 527. [[Crossref]]
64. Chen, X. K.; Zhang, G. Q.; Zhang, Q.; Chen, H.; *Build. Sci.* **2011**, *46*, 421. [Crossref]
65. Xiong, J.; Yang, T.; Tan, J.; Li, L.; Ge, Y.; *PloS One* **2015**, *10*, e0140081. [Crossref]
66. Kang, S.; Kim, J.-A.; Lee, M.; Park, J.; Jeon, E.; Shim, M.; Shin, Y.; *Atmos. Pollut. Res.* **2022**, *13*, 101338. [Crossref]