



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

---

**GIL LUCIANO GUEDES DOS SANTOS**

**Desenvolvimento e aplicação de método de dessorção química  
para determinação de BTEX em ar ambiente de postos de  
combustíveis utilizando cromatografia a gás**

**Salvador  
2014**

---

**GIL LUCIANO GUEDES DOS SANTOS**

**Desenvolvimento e aplicação de método de dessorção química  
para determinação de BTEX em ar ambiente de postos de  
combustíveis utilizando cromatografia a gás**

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

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Salvador  
2014

---

Sistema de Bibliotecas/IQ - UFBA

Santos, Gil Luciano Guedes dos.

Desenvolvimento e aplicação de método de dessorção química para determinação de BTEX em ar ambiente de postos de combustíveis utilizando cromatografia a gás / Gil Luciano Guedes dos Santos. – 2014.

154 f : il.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2014.

1. Ar - Poluição. 2. Compostos orgânicos voláteis. 3. Saúde ocupacional. 4. Cromatografia de gás. I. Teixeira, Leonardo Sena Gomes. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 614.715  
CDU – 504.3.054:543.63

## TERMO DE APROVAÇÃO

GIL LUCIANO GUEDES DOS SANTOS

"Desenvolvimento de método de dessorção química para determinação de BTEX em ar ambiente de postos de combustíveis utilizando cromatografia a gás"

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

Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira Leonardo Sena Gomes Teixeira  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Profª. Dra. Gisele Olímpio da Rocha Gisele Olímpio da Rocha  
Doutorado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)  
Universidade Federal da Bahia

Profª. Dra. Ana Maria Pinto dos Santos Ana Maria Pinto dos Santos  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Luiz Stragevitch Luiz Stragevitch  
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Federal de Pernambuco

Dra. Fernanda Seabra Vianna Vieira Fernanda Seabra Vianna Vieira  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Braskem

Salvador, 04 de junho de 2014.

## **DEDICATÓRIA**

Á minha esposa Kelen e a meus filhos João e Davi,  
pelo amor e incentivo sempre.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre iluminar meu caminho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira, pela oportunidade, atenção, orientação e, principalmente, pela amizade no decorrer desta pesquisa.

A minha esposa Kelen e a meus filhos João e Davi, pelo amor, paciência e por estarem sempre ao meu lado, principalmente nos momentos mais adversos.

Aos meus pais, Gildasio e Cristina, que são minhas referências e que me dão sempre a certeza dos caminhos que devo trilhar.

A todos os meus familiares, em especial aos meus irmãos, Christiano, Shirley e Adriano, pelo apoio e companheirismo em todos os momentos.

As minhas amigas Creuza Silva e Elenir Santos, pelo apoio incondicional e por compartilharem comigo as alegrias e os desafios desta etapa de minha vida.

A BRASKEM S.A., pela permissão e parceria no desenvolvimento das pesquisas.

Aos colegas do Laboratório de Cromatografia da Unidade de Insumos Básicos – UNIB/BRASKEM, Fernanda Seabra, Márcio Rebouças, Claudia Fonseca, Mércia Andrade, Denise Brandão, Márcio Viana, Marcos Vinícios, Nélia, Márcia, Belenita, Daniela Domingos, Albérico, Aurino, Leila, Lucila, Maria Denise, Rose, Vinicius, Flavia, Jamile, pela colaboração e, em especial, Jaciara Araújo, pelo acompanhamento e orientações ao longo do desenvolvimento desta pesquisa.

Aos estagiários da UNIB/BRASKEM, Carlos Eduardo (Kadu) e Juliane pelo auxílio na preparação das soluções e nas análises.

Ao pessoal da PREVINE - Segurança e Saúde Ocupacional, em particular a Arli Santana e Glória, pelas instruções e empréstimo do material para amostragem.

Aos colegas do Grupo de Investigação, desenvolvimento e Inovação Analíticas – IDEIA, que sempre estiveram presentes ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos gerentes dos postos de combustíveis, por autorizarem a realização da pesquisa.

A todos os frentistas voluntários, que viabilizaram a execução deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo apoio financeiro durante parte do período de estudos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFBA, por possibilitar o desenvolvimento deste trabalho.

Aos docentes do Programa de Pós-Graduação em Química da UFBA, pela dedicação ao ensino de qualidade, em especial as professoras Dra. Gisele Olímpio da Rocha e Dra. Ana Maria Pinto dos Santos, pelas contribuições e orientações no exame de qualificação.

A UNIFACS – Universidade Salvador, pelo acolhimento e apoio a esta pesquisa.

A Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - UFRB pelo apoio e permissão para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos discentes de Iniciação Científica da UFRB, pela colaboração na realização das entrevistas com os frentistas e no período de amostragens nos postos de combustíveis.

E a todos os amigos e colegas que de alguma forma colaboraram ou me incentivaram na busca pelo sucesso acadêmico e profissional.

SANTOS, Gil Luciano Guedes dos. Desenvolvimento e aplicação de método de dessorção química para determinação de BTEX em ar ambiente de postos de combustíveis utilizando cromatografia a gás. 154 f. 2014. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

## RESUMO

A poluição atmosférica é, dentre os diversos tipos de poluição, a que mais tem causado incômodo a população com implicações à saúde, originando desde simples irritações até o desenvolvimento de câncer. A concentração de alguns poluentes do ar em ambientes ocupacionais pode ser muitas vezes, superior aos valores estabelecidos por lei, devido à localização de fontes potenciais de emissão e pela ausência de sistemas de ventilação adequados. A princípio, o objetivo deste trabalho foi fazer uma pesquisa exploratória de caráter quantitativo/qualitativo com trabalhadores de postos de combustíveis de cidades do Recôncavo Sul da Bahia e realizar uma reflexão crítica sobre suas percepções sobre os efeitos à saúde causados pelos compostos orgânicos voláteis (COV) durante suas atividades laborais. Após essa análise inicial, foi desenvolvido um método analítico para determinação das concentrações de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) em amostras de ar ambiente de postos de combustíveis por amostragem ativa em tubos adsorventes contendo carvão ativo, seguido de dessorção química e análise por cromatografia a gás com detector de ionização em chama (CG/DIC). Foram realizados testes com diversos solventes a fim de se verificar a taxa de recuperação (TR) de cada um deles. Os testes revelaram que o diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) apresentou os melhores resultados de TR, com valores acima de 75% de extração dos compostos BTEX. Os parâmetros analíticos utilizados para validação do método cromatográfico foram: seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação. A amostragem foi realizada em ar ambiente dos postos de combustíveis da cidade de Amargosa, Bahia. As concentrações encontradas no ar ambiente dos postos de combustíveis variaram de 16,9 a 44,5  $\mu\text{g m}^{-3}$  para o benzeno; de 39,9 a 247  $\mu\text{g m}^{-3}$  para o tolueno; de 15,6 a 29,4  $\mu\text{g m}^{-3}$  para o etilbenzeno; de 12,7 a 68,5  $\mu\text{g m}^{-3}$  para o m-xileno; de 13,7 a 63,3  $\mu\text{g m}^{-3}$  para o p-xileno e de 13,1 a 42,2  $\mu\text{g m}^{-3}$  para o o-xileno. Os resultados obtidos pelo método proposto foram comparados com os resultados obtidos por um método usando dessorção térmica e não apresentou diferenças significativas para a faixa de concentração estudada, ratificando a validade do método. As concentrações dos compostos encontrados neste trabalho são consideradas pela NR-15 do Ministério do Trabalho e Emprego, com exceção do benzeno, como não cancerígeno para seres humanos. Segundo estudo realizado pela Organização Munidal da Saúde (OMS), os níveis de benzeno encontrados são classificados como possíveis causadores de câncer devido seu caráter cumulativo durante o tempo de vida laboral de um trabalhador nesses ambientes.

**Palavras-chave:** Poluição atmosférica; BTEX; dessorção química; cromatografia a gás; ambientes ocupacionais; saúde ocupacional.



SANTOS, Gil Luciano Guedes dos. Development and application of a chemical desorption method for determination of BTEX in ambient air from gas stations using gas chromatography. 154 pp. 2014 – Doctoral Thesis, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

## ABSTRACT

Air pollution is the type of pollution that has caused more discomfort for the population. This type of pollution has caused damage to human health resulting from simple irritations to the development of cancer. Many times, the concentration of some air pollutants in occupational environments can be greater than the values established by law due to the location of potential emission sources and the default of adequate ventilation systems. First, this work aimed to develop an exploratory quantitative/qualitative research with gas station attendants in cities located in the Southern Recôncavo of Bahia and promoting a critical reflection on their perceptions about the effects on human health caused by volatile organic compounds (VOC) during their work activities. After this initial analysis, an analytical method was developed to determination of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) concentrations in samples of ambient air of gas stations by active sampling on adsorbent tubes containing activated charcoal followed by chemical desorption and analysis by gas chromatography with flame ionization detector (GC/FID). Tests were done using various solvents in order to verify the recovery rate (RR) of each one of them. So, tests indicated that dichloromethane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) presented the best results of RR, with values above 75% of extraction of BTEX compounds. The selectivity, linearity, precision, accuracy and detection and quantification limits of the chromatographic method were validated. Sampling was performed in ambient air of gas stations located in Amargosa city in Bahia. The concentrations found in ambient air of gas stations ranged from 16.9 to 44.5  $\mu\text{g m}^{-3}$  for benzene; 39.9 to 247  $\mu\text{g m}^{-3}$  for toluene; 15.6 to 29.4  $\mu\text{g m}^{-3}$  for ethylbenzene; 12.7 to 68.5  $\mu\text{g m}^{-3}$  for m-xylene; 13.7 to 63.3  $\mu\text{g m}^{-3}$  for p-xylene and 13.1 to 42.2  $\mu\text{g m}^{-3}$  for o-xylene. The results obtained in this proposed method were compared with the results obtained in a method using thermal desorption and showed no significant differences for the studied analytical range, confirming the validity of the method. The concentrations of the compounds found in this study are classified not carcinogenic to humans by NR-15 from the Ministério do Trabalho e Emprego, with the exception of Benzene. According to a study developed by the World Health Organization (WHO), the levels of Benzene found are classified as possible causes of cancer because of its cumulative feature during the work lifetime of a gas station attendant in those environments.

**Keywords:** Air pollution; BTEX; chemical desorption; gas chromatography, occupational environments; occupational health.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Formas estruturais dos compostos BTEX.	15
<b>Figura 2</b>	Valores relativos aos 18% (m/m) da fração dos compostos BTEX na composição da gasolina.	16
<b>Figura 3</b>	Publicações envolvendo BTEX em ar registradas pelo <i>ScienceDirect</i> de 1994 até julho de 2014.	22
<b>Figura 4</b>	Micrografia eletrônica do carvão ativado.	25
<b>Figura 5</b>	Cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama, Modelo 3800 da Varian.	40
<b>Figura 6</b>	Dessorvedor térmico acoplado a cromatógrafo à gás com detecção por ionização em chama utilizada nas análises por dessorção térmica.	41
<b>Figura 7</b>	Tubos de vidro SKC contendo carvão ativado (50/100 mg) utilizado para amostragem pelo método de dessorção química.	43
<b>Figura 8</b>	Tubo de vidro Perkin-Elmer contendo carvão ativado (100 mg) utilizado para amostragem pelo método de dessorção térmica.	43
<b>Figura 9</b>	Bomba de sucção para amostragem ativa.	44
<b>Figura 10</b>	Foto aérea da cidade de Amargosa, Bahia.	45
<b>Figura 11</b>	Armazenamento em geladeira dos tubos amostradores após a injeção de concentrações conhecidas dos compostos BTEX para adsorção no carvão ativado durante o pernoite.	51
<b>Figura 12</b>	Procedimento de rompimento dos tubos amostradores (a) e de dessorção dos compostos BTEX do carvão ativado utilizando solvente (b).	52
<b>Figura 13</b>	Procedimento de coleta dos compostos BTEX na zona de respiração dos frentistas utilizando amostragem ativa em postos de combustíveis da cidade de Amargosa, Bahia.	60
<b>Figura 14</b>	Percepção dos frentistas em relação às partes do corpo humano expostas ao contato com os combustíveis.	65
<b>Figura 15</b>	Percepção dos frentistas em relação às alterações no seu corpo durante a jornada de trabalho.	66

- Figura 16** (A) Cromatograma de BTEX utilizando coluna capilar DB-Wax; (B) Cromatograma de BTEX utilizando coluna capilar DB-1. Condições cromatográficas: Temperatura do injetor 260 °C; Split inicial 50:1 e split após 10 min. 5:1; Temperatura inicial do forno 35 °C por 3,2 min; depois aquecido a 60 °C a 6,2 °C min<sup>-1</sup> e aquecido a 220 °C a 30 °C min<sup>-1</sup>. 70
- Figura 17** Fator de recuperação da dessorção dos compostos BTEX utilizando diclorometano como solvente. 78
- Figura 18** Cromatograma dos compostos BTEX utilizando acetona como solvente. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 da seção 3.2.1. 80
- Figura 19** Cromatograma dos compostos BTEX utilizando etanol como solvente. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 da seção 3.2.1. 81
- Figura 20** Cromatograma dos compostos BTEX utilizando metanol como solvente. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 da seção 3.2.1. 81
- Figura 21** Cromatograma dos compostos BTEX utilizando isopropanol como solvente. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 da seção 3.2.1. 82
- Figura 22** Cromatograma dos compostos BTEX utilizando n-hexano como solvente. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 da seção 3.2.1. 82
- Figura 23** Cromatograma dos compostos BTEX utilizando ciclohexano como solvente. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 da seção 3.2.1. 83
- Figura 24** Cromatograma dos compostos BTEX utilizando clorofórmio como solvente. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 da seção 3.2.1. 83
- Figura 25** Cromatograma dos compostos BTEX utilizando diclorometano como solvente. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 da seção 3.2.1. 84

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Limites de exposição aos compostos BTEX por diferentes agências.	19
<b>Tabela 2</b>	Principais características físico-químicas dos compostos BTEX.	20
<b>Tabela 3</b>	Procedimentos encontrados na literatura para amostragem dos compostos BTEX utilizando o método de dessorção química.	29
<b>Tabela 4</b>	Porcentagem de recuperação dos COV estudados.	32
<b>Tabela 5</b>	Procedimentos encontrados na literatura para amostragem dos compostos BTEX utilizando o método de dessorção térmica.	34
<b>Tabela 6</b>	Dados dos reagentes utilizados neste estudo.	39
<b>Tabela 7</b>	Condições operacionais do sistema Cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama.	40
<b>Tabela 8</b>	Condições operacionais do sistema dessorvedor térmico acoplado ao cromatógrafo a gás com detecção por ionização em chama.	42
<b>Tabela 9</b>	Características dos postos revendedores de combustíveis participantes do estudo.	46
<b>Tabela 10</b>	Propriedades físico-químicas e toxicidade dos solventes utilizados neste trabalho e do dissulfeto de carbono.	49
<b>Tabela 11</b>	Concentração dos compostos BTEX presentes nas soluções-estoque dos solventes estudados.	68
<b>Tabela 12</b>	Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as equações das retas dos compostos BTEX utilizando acetona como solvente.	71
<b>Tabela 13</b>	Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as equações das retas dos compostos BTEX utilizando etanol como solvente.	71
<b>Tabela 14</b>	Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as equações das retas dos compostos BTEX utilizando metanol como solvente.	71
<b>Tabela 15</b>	Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as equações das retas dos compostos BTEX utilizando isopropanol como	

	solvente.	72
<b>Tabela 16</b>	Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as equações das retas dos compostos BTEX utilizando n-hexano como solvente.	72
<b>Tabela 17</b>	Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as equações das retas dos compostos BTEX utilizando ciclohexano como solvente.	72
<b>Tabela 18</b>	Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as equações das retas dos compostos BTEX utilizando clorofórmio como solvente.	72
<b>Tabela 19</b>	Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as equações das retas dos compostos BTEX utilizando diclorometano como solvente.	73
<b>Tabela 20</b>	Taxa de recuperação média (%) referente a dessorção química dos compostos BTEX extraídos de carvão ativado com diferentes solventes utilizando três níveis contendo alíquotas de 4, 6 e 8 $\mu\text{L}$ da solução-estoque, em duplicata.	74
<b>Tabela 21</b>	Resultados obtidos nos ensaios de taxa de recuperação química dos compostos BTEX na etapa de dessorção utilizando diclorometano como solvente.	76
<b>Tabela 22</b>	Grau de pureza e o tempo de retenção de cada solvente estudado.	79
<b>Tabela 23</b>	Parâmetros de avaliação da exatidão do método.	86
<b>Tabela 24</b>	Avaliação da precisão do método pelo teste de repetitividade.	88
<b>Tabela 25</b>	Avaliação da precisão do método pelo teste de precisão intradias (precisão intermediária).	88
<b>Tabela 26</b>	Limite de Detecção e de Quantificação do método analítico.	90
<b>Tabela 27</b>	Dados operacionais e climatológicos utilizados para os cálculos das concentrações dos compostos BTEX.	91
<b>Tabela 28</b>	Concentração de BTEX ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) em ar ambiente de postos de combustíveis da cidade de Amargosa, Bahia por cromatografia a gás após procedimento de dessorção dos analitos do tubo	

	amostrador com diclorometano (A) e dessorção térmica (B).	92
<b>Tabela 29</b>	Concentração dos compostos BTEX encontradas em outras cidades do Brasil e do mundo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ).	95

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIPC	Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APA	Agência de Proteção Ambiental
ASTM	American Society for Testing and Materials
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, o,m,p-Xilenos
CG	Cromatografia Gasosa
CIRETRAN	Circunscrição Regional de Trânsito
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DETRAN	Departamento de Transito da Bahia
DIC	Detector de Ionização em Chama
EM	Espectrometria de Massa
EPI	Equipamento de Proteção Individual
FENEPOSPETRO	Federação Nacional dos Empregados em Posto de Serviços de Combustíveis e Derivados de Petróleo
FISPQ	Fichas de Informações de Produtos Químicos
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HSE	Health and Safety Executive
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
ISO	International Organization of Standardization
LD	Limite de Detecção
LEO	Limite de Exposição Ocupacional
LQ	Limite de Quantificação
LT	Limite de Tolerância

MRC	Material de Referência Certificado
MTE	Ministério do Trabalho e Emprego
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
OEL	Occupational Exposure Limits
OMS	Organização Mundial da Saúde
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PAST	Programa de Atenção à Saúde do Trabalhador
SINDICOM	Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes
SINPOSPETRO	Sindicato dos Empregados em Postos de Gasolina e Derivados de Petróleo
TBSMA	Treinamento Básico de Segurança e Meio Ambiente
TLV	Threshold Limit Values
TR	Taxa de recuperação
VRT	Valor de Referência Tecnológica



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
1.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	1
1.2. OBJETIVOS	3
<b>1.2.1. Objetivo Geral</b>	3
<b>1.2.2. Objetivos Específicos</b>	3
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	6
2.1. POLUIÇÃO DO AR EM AMBIENTES OCUPACIONAIS	6
2.2. QUALIDADE DO AR AMBIENTE EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS	7
2.3. POSTOS REVENDEDORES DE COMBUSTÍVEIS	9
2.4. ATIVIDADES NOS POSTOS REVENDEDORES DE COMBUSTÍVEIS E AS IMPLICAÇÕES À SAÚDE	11
2.5. COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV)	14
<b>2.5.1. O grupo BTEX</b>	14
<i>2.5.1.1. Efeitos toxicológicos e riscos de exposição ocupacional</i>	17
<i>2.5.1.2. Características físico-químicas dos compostos BTEX</i>	19
2.6. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE BTEX EM AR AMBIENTE	21
<b>2.6.1. Considerações preliminares</b>	21
<b>2.6.2. Tipos de amostragens</b>	22
<i>2.6.2.1. Amostradores passivos</i>	23
<i>2.6.2.2. Amostradores ativos</i>	24
<b>2.6.3. Métodos de dessorção</b>	24
<i>2.6.3.1. Método de dessorção química</i>	28
<i>2.6.3.2. Método de dessorção térmica</i>	32
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	39
3.1. REAGENTES	39
3.2. EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES DE ANÁLISES	39
<b>3.2.1. Cromatógrafo a gás com detecção por ionização em chama</b>	39
<b>3.2.2. Dessorvedor térmico acoplado a cromatógrafo a gás com detecção</b>	41

**por ionização em chama**

3.3. TUBOS AMOSTRADORES E BOMBAS DE SUCÇÃO PARA AMOSTRAGEM ATIVA	42
3.4. DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	44
<b>3.4.1. Município de Amargosa, Bahia.</b>	44
<b>3.4.2. Descrição dos pontos de amostragem</b>	45
3.5. PESQUISA AOS FRENTISTAS SOBRE OS RISCOS A SAÚDE CAUSADOS PELOS COV	46
3.6. MÉTODO PARA AMOSTRAGEM DE BTEX	47
<b>3.6.1. Solventes selecionados para os testes</b>	47
<b>3.6.2. Preparo dos padrões de BTEX</b>	50
<b>3.6.3. Construção das curvas analíticas</b>	50
<b>3.6.4. Procedimento de dessorção química para avaliação da taxa de recuperação</b>	50
3.7. VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO	53
<b>3.7.1. Parâmetros de análise</b>	53
3.7.1.1. <i>Seletividade</i>	53
3.7.1.2. <i>Linearidade</i>	54
3.7.1.3. <i>Exatidão</i>	54
3.7.1.4. <i>Precisão</i>	55
3.7.1.5. <i>Limite de Detecção (LD)</i>	57
3.7.1.6. <i>Limite de Quantificação (LQ)</i>	58
3.8. APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS	59
<b>3.8.1. Procedimentos de amostragem dos compostos BTEX</b>	59
<b>3.8.2. Dessorção e análise dos tubos adsorventes</b>	61
3.8.2.1. <i>Extração dos compostos BTEX para análise por dessorção química e por dessorção térmica</i>	61
3.8.2.2. <i>Calculo das concentrações dos compostos BTEX</i>	62
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	64
4.1. PERCEPÇÃO DOS FRENTISTAS QUE TRABALHAM EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS EM CIDADES DO RECÔNCAVO SUL DA BAHIA SOBRE OS EFEITOS NA SAÚDE	64

4.2. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX	67
<b>4.2.1. Preparo dos padrões de BTEX para cada solvente estudado</b>	67
<b>4.2.2. Avaliação da separação dos compostos BTEX utilizando colunas cromatográficas com diferentes polaridades</b>	68
<b>4.2.3. Construção das curvas de calibração</b>	71
<b>4.2.4. Avaliação da taxa de recuperação com diferentes solventes</b>	73
<b>4.2.5. Taxa de recuperação dos compostos BTEX pelo diclorometano</b>	76
4.3. VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO	79
<b>4.3.1. Avaliação dos parâmetros de análise</b>	79
4.3.1.1. <i>Seletividade</i>	79
4.3.1.2. <i>Linearidade</i>	85
4.3.1.3. <i>Exatidão</i>	85
4.3.1.4. <i>Precisão</i>	87
4.3.1.5. <i>Limites de Detecção e Limite de Quantificação</i>	89
4.4. APLICAÇÃO DO MÉTODO DE DESSORÇÃO QUÍMICA PROPOSTO	90
<b>4.4.1. Amostragem dos compostos BTEX</b>	90
<b>4.4.2. Concentração dos compostos BTEX presentes no ar ambiente dos postos de combustíveis</b>	92
<b>4.4.3. Comparação dos resultados obtidos com outros trabalhos de pesquisa</b>	93
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS</b>	97
<b>REFERÊNCIAS</b>	100
<b>APÊNDICE A</b> Modelo do Termo de Intenção de Pesquisa	121
<b>APÊNDICE B</b> Modelo do Termo de Anuência Prévia	122
<b>APÊNDICE C</b> Modelo do Termo de Consentimento Livre e Esclarecido	123
<b>APÊNDICE D</b> Roteiro de Investigação da Pesquisa	125
<b>APÊNDICE E</b> Formulário de Monitoramento	128
<b>APÊNDICE F</b> Cromatograma dos solventes utilizados neste estudo	129
<b>APÊNDICE G</b> Dados dos testes de exatidão do método cromatográfico	133
<b>APÊNDICE H</b> Dados dos testes de precisão do método cromatográfico	134

# CAPÍTULO I

---

## INTRODUÇÃO

---

**Uma longa caminhada começa com o primeiro passo  
(Lao-Tsé)**

---

## CAPITULO I

### 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

O grande desenvolvimento da economia e o crescimento industrial das últimas décadas contribuíram para que se aumentasse a demanda pelo uso dos recursos naturais. Além disso, o crescimento da população nas áreas urbanas juntamente com o aumento do número de veículos em circulação tem colaborado com inevitáveis impactos ambientais como a poluição do ar, da água e do solo [1].

Nos últimos anos, tem crescido a preocupação da população em relação aos possíveis efeitos adversos causados à saúde pela exposição à poluição do ar, particularmente nos grandes centros urbanos. No entanto, esta preocupação, acerca dos efeitos nocivos da poluição do ar vem sendo observado desde a primeira metade do século XX, durante episódios de alta concentração de poluentes como os que ocorreram, por exemplo, no Vale de Meuse, na Bélgica [2] em 1930; em Donora, na Pensilvania [3], em 1948; e em Londres, Inglaterra, no inverno de 1952-1953 [4]

Segundo a Resolução nº 3 de 28 de junho de 1990 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA [5], parágrafo único, entende-se como poluente atmosférico:

“qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: (i) impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; (ii) inconveniente ao bem-estar público; (iii) danoso aos materiais, à fauna e flora; e (iv) prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”.

A contaminação da atmosfera é um fenômeno que ocorre em consequência das atividades naturais e/ou da ação humana. Dos impactos ambientais intensificados pelo homem, os efeitos causados a atmosfera do planeta tem sido cada vez mais onerosos. A queima de combustíveis fósseis, por exemplo, tem contribuído de forma significativa com a poluição atmosférica, causando

perturbações térmicas em todo planeta. Dessa forma, é imprescindível, a prática de ações para melhorar a qualidade do ar e proteger a saúde dos seus habitantes. Esse conjunto de pequenos atos de preservação ambiental é que implica em grandes feitos para os ecossistemas e para a humanidade [6].

No Brasil, cidades metropolitanas como São Paulo, Rio de Janeiro ou Salvador vêm enfrentando graves problemas relacionados ao aumento da poluição do ar. Para evitar a crescente e descontrolada contaminação do ar é necessário a adoção de medidas, tais como a aplicação de políticas preventivas educacionais. O crescimento da frota de veículos automotivos na última década e o aumento do consumo de combustíveis fósseis têm provocado um aumento nas emissões de poluentes do ar agravando as condições de saúde dos seres humanos e da poluição ambiental [7].

A poluição em ambientes ocupacionais tem sido um dos principais problemas enfrentados atualmente [8,9,10,11,12]. Diversas doenças, tais como alergias, irritações e diversos tipos de câncer têm sido reportados em ambientes de trabalho, devido aos níveis elevados de poluentes, sobretudo os derivados do petróleo através do grupo de mono aromáticos constituído pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) [13]. Neste grupo, o benzeno é considerado pelas agências de monitoramento do ar, tanto nacional quanto internacional [5,14,15,16,17], como uma substância potencialmente cancerígena ao ser humano, enquanto que os seus derivados apresentam uma toxicidade menor, porém com possibilidade de risco à saúde humana, especialmente quando inalados de forma crônica [18,19].

A Organização Mundial de Saúde - OMS [20] estima que uma exposição crônica das populações urbanas à concentrações de  $1,7 \mu\text{g m}^{-3}$  de benzeno pode causar 10 casos de leucemia por milhão de habitantes. As principais fontes exteriores destes compostos são: escapes de automóveis, perdas por evaporação de combustíveis, emissões industriais, refino de petróleo, armazenamento, revestimentos de superfície e a utilização de solventes [21].

Apesar do aumento da poluição nesses ambientes e do número cada vez maior de pessoas doentes, não existe, em geral, uma rede de monitoramento estabelecida e os dados sobre a poluição do ar são escassos e fruto de pesquisas

isoladas. Assim, esses fatos são os principais motivadores desta pesquisa, pois o conhecimento da qualidade do ar que se respira é imprescindível, principalmente nas áreas com concentrações elevadas de poluentes, como os postos de combustíveis, onde várias pessoas transitam e trabalham diariamente.

A finalidade desse trabalho foi o desenvolvimento e aplicação de método de dessorção química para a identificação e quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos presentes na atmosfera ambiente de postos de combustíveis, a partir de amostragem ativa, visando o conhecimento dos níveis dos mesmos na atmosfera. O conhecimento desses níveis ambientais de BTEX é necessário para elaborar estratégias adequadas para o controle da emissão desses compostos na atmosfera e, conseqüentemente, o melhoramento da qualidade de vida das pessoas que trabalham ou vivem nas circunvizinhanças desses locais, fazendo com que a cada dia aumente a responsabilidade social com relação a este problema.

## **1.2. OBJETIVOS**

### **1.2.1. Objetivo Geral**

Desenvolver um método de dessorção química para determinar benzeno, tolueno, etilbenzeno e (m,p,o-)xilenos em atmosfera de postos de combustíveis utilizando cromatografia a gás com detector de ionização em chama.

### **1.2.2. Objetivos Específicos**

- ⊕ Empregar o sistema de amostragem ativa utilizando tubos de vidro preenchidos com carvão ativado e análise por dessorção química e cromatografia a gás com detecção por ionização em chama;
- ⊕ Realizar pesquisa de caráter exploratório qualitativo-quantitativa com trabalhadores de postos de combustíveis da região do Recôncavo Sul da Bahia sobre os riscos à suas saúdes causados pelos combustíveis fósseis.

- ⊕ Otimizar e avaliar parâmetros de análise, tais como, solvente e coluna cromatográfica.
- ⊕ Validar o método cromatográfico utilizado para as análises;
- ⊕ Comparar os resultados do método utilizado na investigação com os resultados de outros métodos encontrados na literatura;
- ⊕ Analisar amostras reais utilizando o método proposto e um método comparativo para demonstração da viabilidade operacional da metodologia;
- ⊕ Aplicar os sistemas desenvolvidos na coleta de amostras reais de ar ambiente para a determinação de compostos com número de carbono na faixa de C<sub>6</sub> a C<sub>9</sub> em postos de combustíveis na cidade de Amargosa, localizada no Recôncavo Sul da Bahia;



## CAPÍTULO II

---

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

**Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e  
nunca se arrepende.  
(Leonardo da Vinci)**

---

## CAPITULO II

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Considerando o aumento da poluição atmosférica causada por ações antrópicas e a busca pelo desenvolvimento de novos métodos analíticos para o monitoramento ambiental, são apresentadas a seguir algumas informações sobre poluição em ambientes ocupacionais e alguns trabalhos que elucidam métodos para determinação de BTEX nestes ambientes.

#### 2.1. POLUIÇÃO DO AR EM AMBIENTES OCUPACIONAIS

Nas últimas décadas a poluição do ar e o seu controle têm sido um tema largamente pesquisado e atualmente é apontado como um fator de grande importância na busca da preservação do meio ambiente, e em particular, da saúde humana [22]. A poluição do ar pode ocorrer de forma significativa tanto em ambientes ocupacionais internos como em ambientes externos. Ambiente ocupacional corresponde aos locais ou recintos abertos ou fechados onde se desenvolvem atividades laborativas específicas e próprias desses locais. A poluição ocupacional do ar ambiente é por sua vez, a degradação das condições atmosféricas ambientais de trabalho, que pode prejudicar a saúde do trabalhador e dos usuários [12,23].

Para definir os agentes poluidores do ar em ambientes ocupacionais e seus efeitos sobre homens, animais e vegetais, é necessário estabelecer referenciais e elaborar critérios para medir a frequência de ocorrência dos poluentes e seus efeitos, as fontes de emissão específicas, os tipos de poluentes comuns naquele ambiente, as atividades realizadas, e a magnitude de suas concentrações [24].

Para se avaliar a exposição humana a contaminantes presentes no ar de ambientes ocupacionais é preciso realizar uma estimativa por meio de medidas periódicas das concentrações dos contaminantes em amostras colhidas no ambiente, combinadas com as medidas de determinada substância química ou de

seu metabólito na população exposta [25,26,27,28,29]. As agências de regulamentação realizam esta avaliação determinando as concentrações dos agentes tóxicos no ar ambiente, utilizando como referência os valores máximos permitidos.

Estes valores máximos permitidos para ambientes ocupacionais referem-se às concentrações das substâncias químicas dispersas no ar e representam condições às quais, acredita-se que a maioria dos trabalhadores possa estar exposta, repetidamente, dia após dia, durante toda a vida do trabalhador, sem sofrer efeitos adversos à saúde e recebem diversas denominações como Limites de Exposição Ocupacional (LEO), Limites de Tolerância (LT), *Threshold Limit Values* (TLV) ou *Occupational Exposure Limits* (OEL) [30,17].

No Brasil, o Ministério do Trabalho e Emprego, através da Norma Regulamentadora nº 15 de 1978, estabelece valores máximos permissíveis, denominado de Limite de Tolerância (LT) e definido como a concentração ou intensidade máxima ou mínima no ambiente de trabalho, relacionada com a natureza e o tempo de exposição ao agente, que não causará dano à saúde do trabalhador, durante a sua vida laboral. Para o benzeno utiliza-se o termo valor de referência tecnológico (VRT) [31].

A presença de contaminantes no ar ambiente de locais de trabalho tem causado particular preocupação devido à natureza, a contínua exposição e do tamanho da população em risco. Estudos que relacionam a poluição do ar em ambientes ocupacionais com a saúde têm mostrado que indivíduos que trabalham nesses ambientes insalubres são mais propensos ao desenvolvimento de doenças respiratórias crônicas, diminuição da função pulmonar e maior predisposição à asma [32,33].

## **2.2. QUALIDADE DO AR AMBIENTE EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS**

Uma das fontes mais importante de contaminação do ar dos grandes centros urbanos são os produtos derivados do petróleo, como o óleo diesel e a gasolina [34,35]. A qualidade do ar nas atividades de revenda e abastecimento de

combustíveis líquidos tem sido motivo de preocupação em todo mundo, especialmente nas grandes metrópoles. Essas atividades apresentam um alto risco ocupacional para os trabalhadores, clientes e as pessoas que transitam diariamente pelas vizinhanças destes locais [36,37,38,39,40,41].

As atividades em um posto de revenda de combustível são bastante diversificadas e envolvem não só o abastecimento, mas também prestação de serviços como troca de óleo, lavagem de veículo e calibração de pneus, além de loja de conveniência, lanchonete, pousada, restaurante etc. Essas atividades em conjunto com a elevada taxa de evaporação dos combustíveis comercializados e as emissões oriundas da combustão constituem as principais fontes de diminuição da qualidade do ar nos postos de revenda de combustíveis [42,43].

Além disso, deve-se considerar também os procedimentos de distribuição e a estocagem de combustíveis em postos de revenda como importantes fontes de compostos orgânicos voláteis [44,45,46]. Dos compostos orgânicos voláteis (COV) que constituem a gasolina, destacam-se um grupo de componentes aromáticos constituído por benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Além disso, compostos carbonílicos, tais como acetona, acroleína, formaldeído e acetaldeído são gerados pela queima dos combustíveis e das atividades fotoquímicas [47,48,49,50].

Mesmo em baixas concentrações, estes compostos são considerados depreciadores da qualidade do ar ambiente, podem promover toxicidade aguda e crônica e alguns deles, tais como, o benzeno e o formaldeído são classificados pelas agências de monitoramento ambiental e pesquisas como carcinogênicos em humanos [16,17,51].

A dispersão dos COV em postos revendedores de combustíveis está diretamente relacionada com as condições meteorológicas e geográficas do local, da radiação solar, da direção e velocidade do vento, do fluxo de carros, da temperatura ambiente e dos parâmetros de difusividade no ar. Estes fatores podem contribuir para os altos níveis destes compostos no ar ambiente e, para o alto risco ocupacional dos atendentes e usuários em postos revendedores de combustíveis [52,53,54].

Na literatura são encontrados diversos trabalhos que avaliaram a qualidade do ar em postos de combustíveis de vários países e os riscos ocupacionais pelos compostos orgânicos voláteis causados em trabalhadores durante seu expediente de trabalho [46,53,55,56,57,58]. Em um desses trabalhos, Rekhadevi *et al.* [59] realizaram uma pesquisa na cidade de Hyderabad localizada na região metropolitana no centro da Índia com 200 atendentes de postos de combustíveis. Foram realizadas amostragens no ar ambiente dos postos, na zona de respiração e no sangue dos atendentes. Os resultados sugeriram que a exposição aos compostos orgânicos voláteis, em especial o benzeno, o tolueno e os xilenos, possui potencial para causar alterações genéticas aos indivíduos expostos. Além disso, os dados destacaram a necessidade de manter as medidas de segurança e de intervenção para minimizar os efeitos a exposição. No Brasil, alguns trabalhos para determinação de compostos voláteis na atmosfera, em especial, os compostos BTEX, tem sido realizado nos últimos anos [52,60,61,62,63,64]. Nestes trabalhos, os autores utilizam, especialmente, os métodos da US-EPA [14] para determinação de compostos orgânicos voláteis em ar em ambientes internos e externos. No trabalho desenvolvido em 2007 no Rio de Janeiro por Martins *et al.* [63], o método utilizado para determinação de aldeídos e BTEX foram TO-11A [65], TO-1[66] e TO-2 [67], todos da US EPA. Os autores utilizaram acetonitrila para a extração dos aldeídos dos tubos amostradores e o diclorometano como solvente para extração dos compostos BTEX. Não foram encontrados na literatura trabalhos desenvolvidos no Brasil reportando a determinação de BTEX na atmosfera utilizando diclorometano como solvente extrator combinado com outros métodos, tais como, o método 1501 da NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) [17] ou o método 12 da OSHA (Occupational Safety and Health Administration) [68].

### **2.3. POSTOS REVENDEDORES DE COMBUSTÍVEIS**

No Brasil existem aproximadamente 39.500 postos que envolvem a revenda de combustíveis e abastecem diariamente milhares de veículos automotores, o principal meio de transporte nacional [69]. Segundo o Conselho Nacional de Meio

Ambiente [5], postos revendedores de combustíveis são instalações que revendem de forma varejistas combustíveis líquidos derivados do petróleo, álcool combustível e outros combustíveis.

Estes estabelecimentos, em geral, empregam diversos trabalhadores, dentre eles destacam-se os frentistas, que estão diariamente expostos aos COV, oriundos de diversos combustíveis potencialmente perigosos, muitas vezes sem nenhum tipo de equipamento de proteção individual (EPI), durante a sua atividade. Além disso, estes COV, muitas vezes, são confinados em locais como caixas, barris, subsolo de edificações, dentre outros ambientes, podendo causar acidentes como incêndio, explosão e contaminação ambiental [70].

Segundo dados de 2012 (VERIFICAR DADOS NOVOS) da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) [69], no Brasil existem 39450 postos revendedores de combustíveis, 236 distribuidoras e 16 refinarias. Em 2012, a produção brasileira dos principais combustíveis derivados de petróleo (gasolina C, gasolina de aviação, gás liquefeito de petróleo, óleo combustível, óleo diesel, querosene de aviação e querosene iluminante) foi de 119,8 milhões de metros cúbicos, 7,6% superior à de 2011. Desse volume, 118,5 milhões m<sup>3</sup>, 98,9% do total, foram produzidos em refinarias.

O consumo aparente de combustíveis no mercado brasileiro em 2012 aumentou 6,1% em relação ao consumo referente a 2011. Segundo relatório de dezembro de 2012 da ANP [69] houve um aumento de 7% no consumo de óleo diesel na comparação entre 2011 e 2012, de 52,264 bilhões de litros para 55,900 bilhões de litros. O consumo de gasolina C foi de 39,698 bilhões de litros, um aumento de 11,9% em relação aos 35,491 bilhões de litros relativos a 2011. O consumo de etanol hidratado, que havia sido 10,899 bilhões de litros em 2011, caiu para 9,850 bilhões de litros em 2012, o equivalente a uma diminuição de 9,6%. O etanol total (soma de anidro e hidratado) teve redução de 5,6% em 2012 frente a 2011, de 18,851 bilhões de litros para 17,790 bilhões de litros. A mesma variação foi encontrada no consumo de biodiesel, de 2,580 bilhões de litros em 2011, para 2,762 bilhões de litros em 2012.

O aumento da frota de veículos em circulação no país nos últimos anos tem contribuído diretamente para a ampliação do número de postos revendedores de combustíveis. Segundo dados de maio de 2014 do Departamento Nacional de Trânsito - DETRAN [71], a Bahia possui uma frota de 3.440.389 veículos, um aumento de aproximadamente 4,8% em relação aos 3.281.754 veículos em novembro de 2013. Segundo a 31ª Circunscrição Regional de Trânsito - CIRETRAN, a cidade de Amargosa, localizada no Recôncavo Sul da Bahia, possui uma frota de 8.380 veículos, correspondendo a cerca de 0,25% do total da frota de veículos da Bahia. De acordo com dados de dezembro de 2012 da ANP [69], a Bahia possui 2.323 postos revendedores de combustíveis.

O Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes - SINDICOM [72] relata que a cada ano mais de 500 postos revendedores de combustíveis legais e ilegais surgem no país e esse número só aumenta. A rede varejista brasileira de postos revendedores de combustíveis distribui comumente três tipos de combustíveis líquidos: gasolina (tipo A e C), álcool e diesel (B5). Na Bahia, o consumo de gasolina tipo C, uma das principais fontes de emissão dos compostos BTEX em ar ambiente, foi de 1.843 bilhão de litros em 2012 [69].

#### **2.4. ATIVIDADES NOS POSTOS REVENDADORES DE COMBUSTÍVEIS E AS IMPLICAÇÕES À SAÚDE**

De acordo com a Federação Nacional dos Empregados em Posto de Serviços de Combustíveis e Derivados de Petróleo - FENEPOSPETRO [73], existem no Brasil cerca de 500 mil frentistas. Estes profissionais são submetidos diariamente à exposição aos compostos voláteis presentes nos combustíveis fósseis, em particular o benzeno, substância reconhecida internacionalmente como carcinogênica para humanos. Após a constatação desse problema no início da década de 1980, o Ministério da Saúde vem intensificando as ações para o controle e a restrição do uso desse solvente no Brasil. O Ministério da Saúde também tem promovido, através de articulação interinstitucional, a avaliação do funcionamento dos postos de revenda

de combustíveis e o estado de saúde dos frentistas, bem como o amparo aos trabalhadores afetados (contaminados) por essas substâncias [74].

No Brasil, os funcionários de postos de combustíveis estão entre os que se encontram sob maior vulnerabilidade, pois muitas vezes, não conhecem os riscos da exposição aos compostos orgânicos voláteis presentes nos combustíveis fósseis e, em função da própria natureza do trabalho, lidam com esses agentes continuamente. Dentre as diversas atividades que os põe em contato com esses compostos, pode-se destacar: o abastecimento dos automóveis, a recepção dos combustíveis, a conferência da qualidade dos produtos, além dos riscos de acidentes. Segundo a Classificação Brasileira de Ocupações do Ministério do Trabalho e Emprego [75], das atividades desenvolvidas pelos trabalhadores de postos de combustíveis, a manipulação de agentes químicos é a mais crítica, pois deixam os indivíduos expostos às substâncias nocivas dos combustíveis. A exposição a limites acima dos toleráveis podem comprometer a saúde dos trabalhadores.

Sendo assim, a atividade desses profissionais é classificada como insalubre, tendo respaldo do Anexo 11 da Norma Regulamentadora nº 15 da Portaria 3.214/78, que regulamenta os índices toleráveis durante exposição com produtos químicos presentes nos postos de combustíveis [76,77].

A profissão de frentista é considerada perigosa e insalubre por, muitas vezes, não possuir equipamentos e materiais que possam colaborar com o bem-estar físico e mental destes trabalhadores. Esta atividade requer a utilização de três grandezas do indivíduo: grandezas física, psíquica e cognitiva. Além disso, residir nas imediações de postos de combustíveis pode apresentar possíveis riscos à saúde. Estudos realizados na Universidade de Murcia, Espanha, ratificam esta hipótese. Segundo esse estudo, na hora do abastecimento dos veículos, o ar fica contaminado num raio de até 100 m [78].

A contaminação de frentistas pelos COV em postos de combustíveis tem acontecido com frequência no Brasil. Segundo laudo médico emitido pela médica Mariana Oliveira Barcelos, em julho de 2011, na cidade de Dourados-MS, o frentista Gilberto Filiu morreu devido ao agravamento de sua saúde causado principalmente



pelo benzeno presente nos combustíveis [79]. O atestado médico registrado na época relatou que:

“O paciente Gilberto Filii apresentou exposição ocupacional ao benzeno durante 29 anos e está em acompanhamento médico neste serviço e em serviço médico especializado devido à insuficiência hepática, agravada pela intoxicação crônica ao benzeno (benzenismo). Em decorrência da patologia, apresenta ainda distúrbio plaquetário, hemocromatose e humor deprimido. Deverá permanecer afastado da exposição ao benzeno para diminuir o risco de agravamento do quadro clínico atual e de desenvolvimento de neoplasias”.

Segundo Gilson da Silva Sá, presidente do Sindicato dos Empregados em Postos de Gasolina e Derivados de Petróleo do Mato Grosso do Sul - SINPOSPETRO/MS, este fato alertou os mais de 5000 frentistas do Mato Grosso do Sul na luta por melhores condições de trabalho e de segurança, principalmente em relação aos COV emitidos pelos combustíveis no momento do abastecimento dos veículos e/ou descarregamento de combustíveis [80].

A saúde dos frentistas tem preocupado o Ministério do Trabalho e Emprego. Em setembro de 2010 na cidade de Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, a Secretaria de Saúde, através do Programa de Atenção à Saúde do Trabalhador (PAST), realizou uma pesquisa *in loco* com 80 trabalhadores expostos aos vapores dos combustíveis para averiguar o grau de intoxicação causado por eles. A pesquisa foi realizada em parceria com o Sindicato dos Empregados em Postos de Gasolina e Derivados – SINPOSPETRO/Campos dos Goytacazes/RJ. Segundo a coordenadora do programa, Mara Carvalho, os frentistas representam a categoria com maior grau de risco a intoxicação por COV, em especial o benzeno, na região de Goytacazes [81].

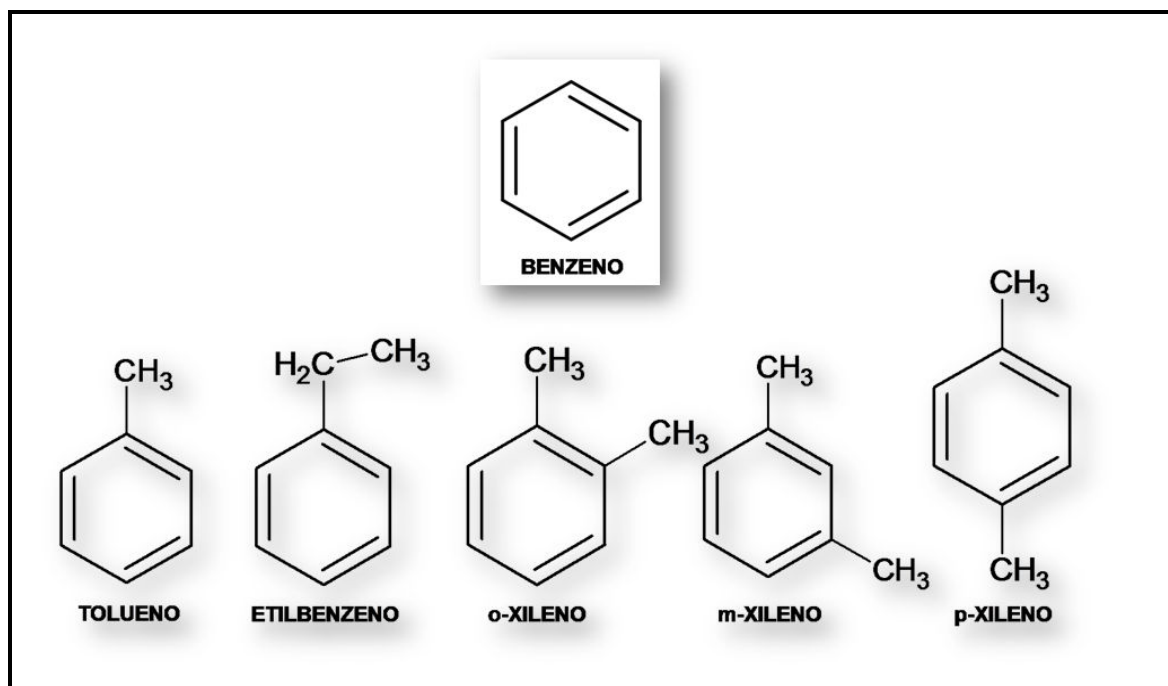
Diante de todas estas informações citadas, surgiu o interesse em investigar a percepção dos frentistas sobre os efeitos a saúde, causados pelos vapores emitidos pelos combustíveis no momento do abastecimento em postos de revenda de combustíveis no município de Amargosa-BA, local da amostragem deste trabalho e em algumas cidades situadas na região do Recôncavo Sul e no Vale do Jiquiriçá.

## 2.5. COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV)

Dentre os contaminantes atmosféricos, os COV constituem o maior grupo de poluentes e apresentam um impacto nocivo à saúde humana devido aos seus efeitos tóxicos, mutagênicos e cancerígenos [82,83,84]. Quando presentes na atmosfera atuam como precursores do *smog* fotoquímico, que leva a produção de ozônio troposférico, além de realçar o efeito estufa global [85]. Os COV são encontrados na troposfera e suas concentrações variam em níveis desde ppt até ppb. A introdução desses compostos na atmosfera é feita através dos combustíveis fósseis, queima de biomassa, processos geoquímicos e emissões das vegetações tanto nos continentes como nos mares [86]. Entre os COV, uma atenção especial tem sido dada ao grupo BTEX, especialmente ao benzeno, devido aos seus efeitos adversos sobre a saúde humana. A principal fonte de BTEX em áreas urbanas são as emissões evaporativas provenientes da gasolina e das emissões veiculares.

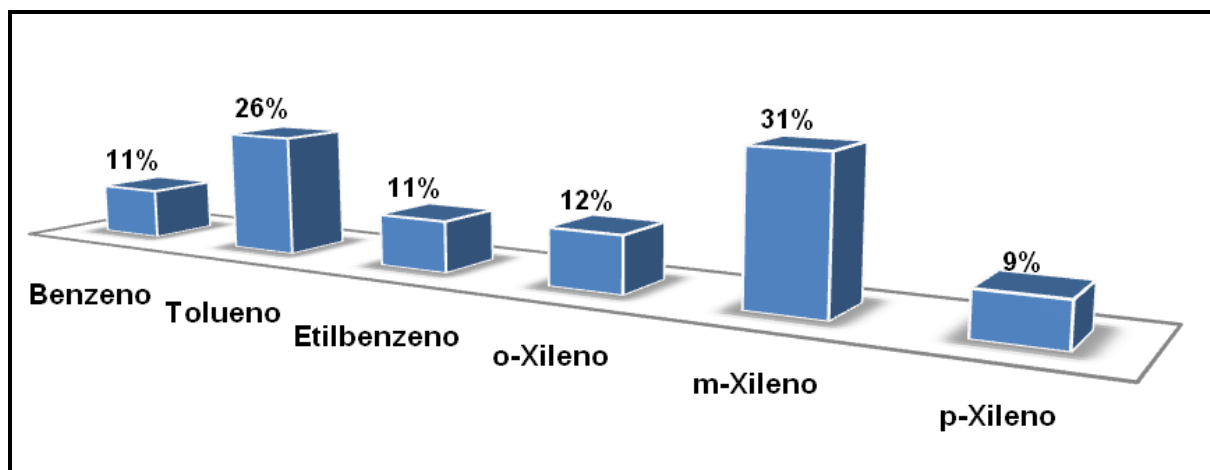
### 2.5.1. O grupo BTEX

Os compostos BTEX (BTEX é um acrônimo para Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e orto, meta e para-Xileno). São compostos monoaromáticos e têm como principal característica a presença de uma única estrutura cíclica insaturada. Os componentes desse grupo são classificados como compostos orgânicos voláteis, apresentam fácil absorção, são usualmente metabolizados e não permanecem no organismo humano por grandes períodos de tempo [87,88]. Nos últimos anos, diversos estudos têm sido realizados para verificar os níveis de poluentes no ar ambiente nas zonas urbanas, muitos dos quais, estão focados na determinação de compostos do grupo BTEX [89,90,91,92,93]. No grupo BTEX, o benzeno ou anel benzênico é considerado o principal composto e seus derivados (tolueno, etilbenzeno e xilenos), possuem um hidrogênio do anel benzênico substituído por grupos metil ( $\text{CH}_3$ ) ou etil ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ). Na Figura 1 são mostrados os compostos do grupo BTEX e, em destaque, o benzeno.



**Figura 1.** Formas estruturais dos compostos BTEX.

Em geral, a origem de BTEX no ambiente é através da vaporização da gasolina e pelos vapores emitidos pela combustão incompleta em veículos motorizados [94,95,96]. A volatilização dos compostos BTEX que compõem a gasolina ocorre, frequentemente, no momento em que os automóveis são abastecidos nas bombas. Na composição da gasolina de origem petrolífera, o grupo BTEX representa aproximadamente 18% (m/m) em uma mistura padrão [97]. No entanto, é importante ressaltar que, dependendo do fabricante, o processo de refino e do tempo de produção, a composição da gasolina pode variar muito. Dos compostos presentes na gasolina, o grupo BTEX está associado com algumas doenças relacionadas à saúde humana. Os naftalênicos, que também causam problemas à saúde, constituem apenas 1% (m/m) de gasolina. A fração de 18% (m/m) de BTEX na gasolina pode ser dividida em frações específicas conforme é mostrado na Figura 2.



**Figura 2.** Valores relativos aos 18% (m/m) da fração dos compostos BTEX na composição da gasolina [97].

Os compostos BTEX são emitidos, principalmente, de fontes antrópicas. Quando liberados no ambiente, podem volatilizar, dissolver ou adsorver nas partículas de solo ou podem ser biologicamente degradados. As fontes de contaminação por BTEX mais comuns são os grandes pátios de estocagem de derivados de petróleo, oleodutos com vazamentos, oficinas mecânicas que manipulam derivados de petróleo e vazamento de gasolina de tanques subterrâneos mal conservados ou manejados de forma incorreta [98,99,100].

Dentre os compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera em áreas urbanas, os compostos BTEX representam uma parcela significativa destes componentes e os seus impactos ao ambiente e saúde pública já estão gerando preocupação. Os compostos BTEX foram reconhecidos como os precursores das reações fotoquímicas de formação do ozônio troposférico, seguido pelos aerossóis orgânicos [101,102,103]

Em muitos países, para avaliar os impactos de BTEX na qualidade do ar atmosférico, tem-se investigado os níveis de BTEX em ambientes como zona urbana e suburbana, rural, no centro das cidades e das zonas industriais. Estas medições fornecem informações úteis sobre as variações espaciais e temporais destes compostos e as relações de benzeno/tolueno (B/T) e etilbenzeno/xilenos (E/X) são reconhecidas como indicadores úteis da atividade fotoquímica atmosférica, bem

como a origem de fontes [93]. A razão benzeno/tolueno (B/T) é largamente usada como um indicador para escapamento dos veículos nas áreas urbanas por causa da significativa diferença das razões entre os gases de escape de veículos e outras fontes emissoras. Quando a razão B/T apresenta valores iguais ou maiores que 0,5 (m/m), são relatadas como sendo característica das emissões veiculares [104,105,106,107].

Os resultados apresentados por Liu *et al.* [93], em determinações realizadas antes, durante e depois dos Jogos Olímpicos de Pequim em 2008, mostraram que as razões médias de B/T foram 0,64, 0,60 e 0,46, respectivamente. Estes valores indicaram as emissões veiculares como a principal fonte de benzeno e tolueno em Pequim durante o período investigado. A proporção de etilbenzeno/xilenos (E/X) é geralmente usada como o indicador de reatividade fotoquímica [103,108]. As razões médias de E/X medido antes, durante e após os jogos olímpicos de Pequim foram 0,77; 0,55 e 0,54, respectivamente. Os autores apontaram que as condições climáticas durante o dia influenciam diretamente nas razões E/X. Nos dias tipicamente nublados, por exemplo, a razão E/X é mais pronunciada, evidenciando que a concentração elevada de radicais OH pode ser proveniente de reação heterogênea do NO<sub>2</sub> com o H<sub>2</sub>O, o que frequentemente aconteceu antes do início dos Jogos Olímpicos, e resultou em valor muito mais elevado de E/X durante este período do que os outros dois períodos.

#### **2.5.1.1. Efeitos toxicológicos e riscos de exposição ocupacional**

Do ponto de vista toxicológico, o benzeno é o componente mais perigoso, porque é considerado pela Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer – AIPC [51] e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – APA [109] como agente carcinogênico aos humanos [41,110]. Atualmente, de acordo com União Europeia [111], a concentração média de benzeno máxima permitida, em ar ambiente, é de 5,0 µg m<sup>-3</sup> [112,113,114,115].

Nos Estados Unidos, a NIOSH [17] e a APA [109] estabeleceram níveis menores que 1,0 ppm de exposição ao benzeno para uma jornada de trabalho de 8h/dia. No

Brasil, o Ministério do Trabalho e Emprego proibiu desde o dia 1º de setembro de 1997 através da NR-15 (Anexo 13-A), a utilização de benzeno em qualquer local de trabalho, exceto em laboratórios que fazem pesquisa com o benzeno, indústrias petroquímicas, empresas que comercializa derivados do petróleo e a utilização como azeótropo na produção de álcool anidro, onde os níveis de exposição podem variar de 1,0 a 2,5 ppm. Os outros compostos (etilbenzeno, tolueno e xilenos) também têm sido reconhecidos pela neurotoxicidade e, eventualmente, produzir sintomas como cansaço, confusão, fraqueza, as ações do tipo bêbado, perda de memória, náuseas e perda de apetite [116,117,118].

A Portaria Interministerial nº 775, de 28 de abril de 2004, no seu Artigo 1º *“Proíbe a comercialização de produtos acabados que contenham “benzeno” em sua composição, admitindo, porém, a presença desta substância, como agente contaminante, em percentual não superior a 0,1% (zero vírgula um por cento), em volume, a partir de 1º de dezembro de 2007”*. O inciso primeiro do Artigo 1º determina que o nível de benzeno em combustíveis derivados de petróleo não seja superior a 1% (um por cento), em volume. Além disso, o artigo segundo desta mesma portaria estabelece a obrigatoriedade de que o rótulo de qualquer produto acabado que contenha mais de 0,01%, em volume, de benzeno, deve indicar a presença e a concentração máxima deste composto aromático [119]. O benzeno pode ser encontrado, em concentrações acima do permitido por lei, em solventes e produtos formulados utilizados em indústrias gráficas, de calçados e couros, de tintas e vernizes, em oficinas mecânicas e serviços de pintura

Na Tabela 1 é mostrado um levantamento dos limites de exposição aos compostos benzeno, tolueno e xilenos sugeridos por órgãos nacionais e internacionais para qualidade do ar em ambientes industriais e não-industriais.

**Tabela 1.** Limites de exposição aos compostos BTEX por diferentes agências.

Agências	Poluentes (ppm)				[REF]
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos	
<b>NIOSH</b>	0,1	100	100	100	[17]
<b>OSHA</b>	1	200	100	100	[16]
<b>ACGIH</b>	10	50(pele)	100	100	[30]
<b>NR-15</b>	1 – 2,5**	78	78	78	[31]
<b>CONAMA</b>	NS*	NS	NS	NS	[5]

\*NS = Não Sugerido; \*\*Limite para quem trabalha com derivados do petróleo.

NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Health; OSHA – Occupational Safety and Health Administration; ACGIH – American Conference of Industrial Hygienists; NR-15 – Norma Regulamentadora nº 15 do Ministério do Trabalho e Emprego do Brasil; CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

### 2.5.1.2. Característica físico-química dos compostos BTEX

Os compostos BTEX são líquidos incolores relativamente estáveis a temperatura ambiente, possuem baixa massa molar e se volatilizam facilmente por apresentarem ponto de ebulição abaixo de 200 °C e pressão de vapor elevada. Quando se faz a avaliação do risco ambiental, em caso de contaminação, deve-se observar que as propriedades físico-químicas de cada composto é que irão determinar as concentrações, o destino e o transporte dos contaminantes no meio ambiente [120]. As principais propriedades físico-químicas dos compostos BTEX estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2. Principais características físico-químicas dos compostos BTEX [121].

COMPOSTOS						
PROPRIEDADES	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno	p-Xileno	m-Xileno
Fórmula molecular	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	78,1	92,1	106,2	106,2	106,2	106,2
Ponto de ebulição (°C)	80,1	110,6	136,2	138,0	139,0	144,0
Massa específica (g cm <sup>-3</sup> ) 20 °C	0,877	0,867	0,867	0,861	0,884	0,880
Pressão de vapor (atm)	0,1250	0,0375	0,0125	0,0115	0,0115	0,0109
Solubilidade em água (g L <sup>-1</sup> )	0,7	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2
Constante da Lei de Henry	0,225	0,274	0,358	0,228	0,233	0,295
Difusividade no ar (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>-6</sup>	0,088	0,087	0,075	0,087	-	0,070



## 2.6. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE BTEX EM AR AMBIENTE

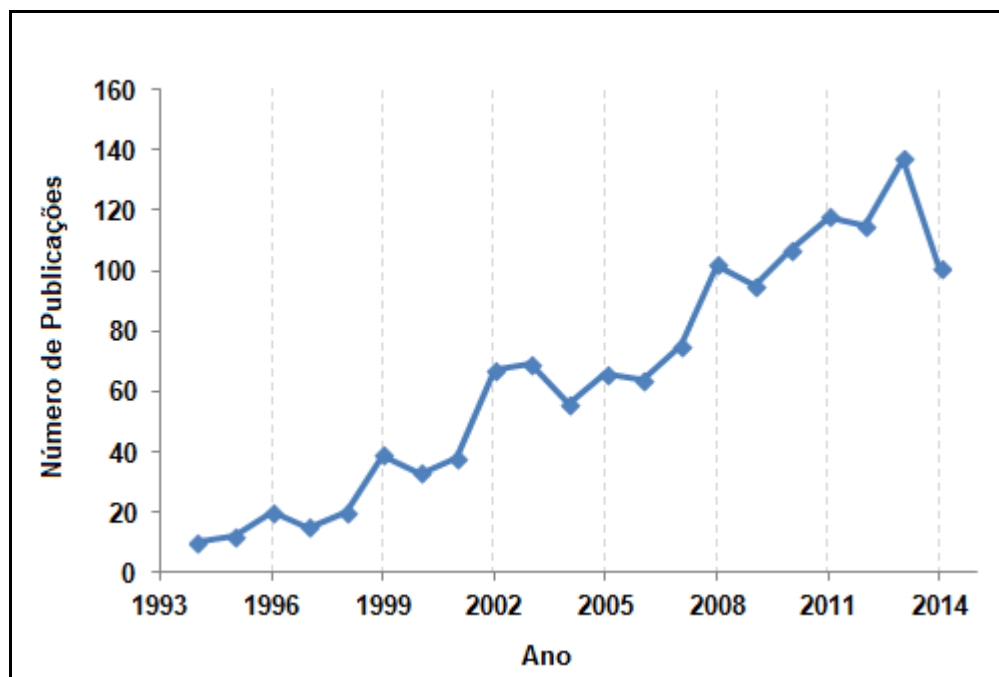
### 2.6.1. Considerações Preliminares

A preocupação com a quantificação dos níveis de poluição e elaboração de uma legislação para se controlar a emissão de poluentes na atmosfera é algo recente. O primeiro protótipo de um amostrador de ar foi proposto no início do século XX por Gordon e Lowe [122]. Cerca de 50 anos depois, em 1973, é que esses dispositivos começaram a se propagar com os trabalhos de Palmes e Gunnison [123] no monitoramento de SO<sub>2</sub> na atmosfera.

Diversos grupos de pesquisas no mundo inteiro têm desenvolvido métodos para a quantificação de compostos orgânicos voláteis, em especial compostos oriundos da ação antrópica, como os emitidos pela evaporação de combustíveis fósseis derivados do petróleo [124,125,126,127,128,129].

A implementação de métodos para a quantificação de compostos orgânicos voláteis perpassa pelas etapas gerais de uma análise química convencional. Segundo Daniel Harris [130] as etapas clássicas em uma análise química são: (a) *definição do problema analítico*; (b) *escolha do método analítico adequado*; (c) *amostragem*; (d) *preparo da amostra*; (e) *análise química*; (f) *tratamento e interpretação dos dados*; (g) *controle de qualidade analítica* e (h) *apresentação dos resultados*.

Em consulta ao site de busca *Science Direct* [131] da Elsevier, utilizando as palavras-chave “BTEX”, “air” e “gas chromatography” e filtrando o resultado para “*Journal*”, a quantidade de trabalhos publicados até o presente momento é de 1386. Na Figura 3 é mostrado o crescente interesse pela análise desses compostos. A partir dos anos 2000 é observado um crescente número de publicações abordando a quantificação desses compostos em ambientes externos, internos, em locais de trabalho, zona urbana das grandes cidades, etc.



**Figura 3.** Publicações envolvendo BTEX em ar registradas pelo *ScienceDirect* de 1994 até julho de 2014 [131].

### 2.6.2. Tipos de amostragens

De acordo com Dewulf e Langehoven [132], a maior parte dos estudos relacionados à análise de BTEX atualmente está focada nas técnicas de amostragem e de pré-concentração. Amostrar significa que uma parcela da matéria, neste caso o ar e os seus poluentes, serão isolados com o objetivo de coletar os compostos para uma análise imediata ou posterior [133].

A escolha do tipo de amostragem é imprescindível para que não haja consumo excessivo de reagentes e equipamentos e, sobretudo, para economizar tempo. O principal requisito de um sistema de amostragem é a obtenção de uma amostra que represente a atmosfera em um determinado lugar e que possa ser avaliada em termos de concentração em massa e em volume. O sistema de amostragem não deve alterar as características físico-químicas da amostra [134].

Na determinação das concentrações de BTEX no ar, a etapa de amostragem é muito significativa para a análise. Em geral, a amostragem de substâncias gasosas presentes na atmosfera pode ser classificada em *passiva* e *ativa*. A principal

diferença entre os dois tipos é a forma em que o poluente é transferido da atmosfera para o meio de coleta. A amostragem passiva é classificada como aquela em que não utiliza energia elétrica ou qualquer outro mecanismo de propulsão para coleta. Na amostragem ativa, o ar é succionado com uma bomba para passar através de tubos adsorvente por um determinado período de tempo. O fluxo de ar tem que ser exatamente conhecido e calibrado, a fim de saber o volume total de ar em que passa pelo dispositivo [135,136]. Atualmente, as amostragens são realizadas por equipamentos ativos e passivos, cada vez mais modernos e precisos [137,138,139,140], entretanto a amostragem ativa é o método mais empregado de amostragem para análise de BTEX.

#### **2.6.2.1. Amostradores passivos**

Os amostradores passivos ou estáticos são dispositivos capazes de adsorver compostos gasosos ou vapores da atmosfera que se deseja amostrar, a uma taxa controlada por processos físicos. Utiliza-se o princípio da difusão e permeação para a transferência dos poluentes do ar para o leito adsorvente existente dentro dos tubos, onde ficam retidos nos sítios ativos do mesmo, sem necessidade de bomba de sucção para forçar o ar a ser amostrado [141].

Em 1927, Gordon e Lowe [122] patentearam o primeiro amostrador passivo para determinação de CO. Estes dispositivos são bastante empregados no monitoramento da exposição pessoal em ambientes de trabalho. O uso desses tipos de dispositivos de amostragem passiva começou a ser difundido a partir de 1973, quando Palmes e Gunnison [123] constituíram suas bases teóricas e desenvolveram um amostrador difusivo para SO<sub>2</sub>. A partir de então, um grande número de amostradores têm sido propostos e comercializados e sua aplicabilidade para o monitoramento ambiental só começou a ser estudado a partir do final da década de 1980 [142].

As vantagens dos sistemas de amostragem passiva são sua portabilidade, conveniência e baixo custo. Os sistemas são leves e podem ser ligados diretamente aos indivíduos.

### 2.6.2.2. Amostradores ativos

Os sistemas de amostragem ativa baseiam-se na passagem controlada de ar por um tubo coletor contendo um sólido adsorvente utilizando uma bomba de vácuo. A amostra obtida é conduzida para um laboratório para realizar a análise quantitativa da mesma. O volume da amostra de ar coletada neste sistema é maior do que os utilizados pelos sistemas passivos, o que torna a sensibilidade do método mais elevada [136,143,144,145].

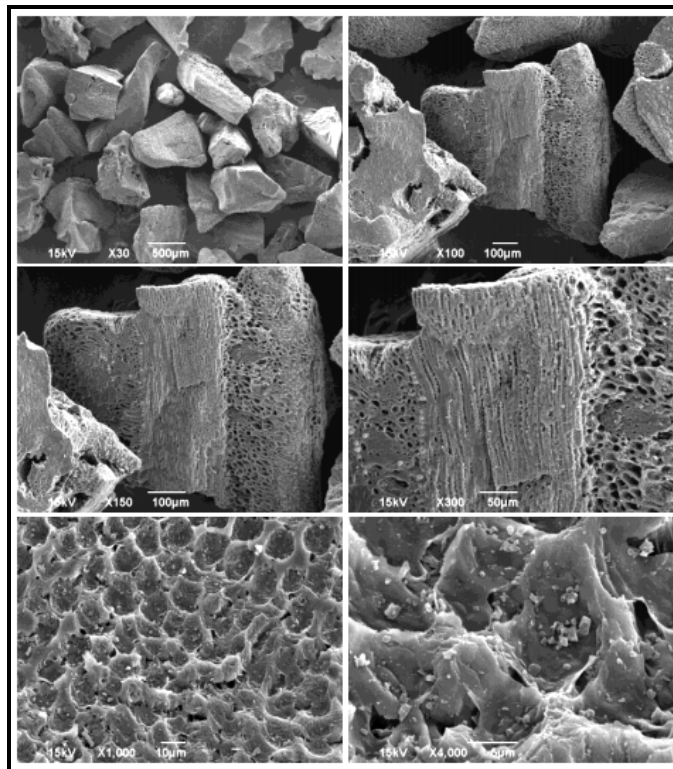
Embora o uso de bombas represente uma dificuldade logística, principalmente em áreas remotas, exigindo baterias ou uma linha de energia elétrica, os métodos de amostragem ativa têm sido mais comumente aplicados do que aqueles de amostragem passiva no monitoramento de constituintes traços atmosféricos. A amostragem ativa é uma técnica rápida quando comparada com a amostragem passiva, no entanto utiliza equipamentos sofisticados que requerem um suprimento de energia contínuo e pessoal capacitado. Sendo assim, Cruz e Campos [135] apontaram para a necessidade de desenvolvimento de estratégias de amostragens que não dependam desses fatores e que possibilitem a coleta de amostras em regiões onde tais requisitos não estejam disponíveis. Nos últimos anos, grupos de pesquisa têm realizado estudos a fim de desenvolverem ou aperfeiçoarem métodos de amostragem ativa para a determinação de BTEX em ar [52,146,147,148,149,150]

### 2.6.3. Métodos de dessorção

De acordo com Kim *et al.* [151], a adsorção é um fenômeno de superfície, onde espécies químicas são ligadas a um sólido por interações intermoleculares. A adsorção pode ocorrer na interface entre duas fases distintas: gás-sólido e líquido-sólido [152]. Por ser um fenômeno de superfície, a força da adsorção depende do tamanho e forma dos poros, da natureza da superfície adsorvente e área superficial do material adsorvente [153].

Segundo Chiou [154], os materiais adsorventes são sólidos altamente porosos com elevada área superficial. Alguns sólidos, como o carvão ativado e a

sílica gel, possuem a capacidade de adsorver grandes quantidades de compostos gasosos por causa das suas grandes áreas superficiais. De acordo com Mohan e Pittman Jr. [155], o carvão ativado é um composto carbonáceo, amorfo, altamente poroso e com uma ampla faixa de tamanho de poros (microporos, mesoporos e ultramicroporos), resultando em uma área superficial específica que pode ser superior a  $2000 \text{ g m}^{-2}$ . Sendo assim, o carvão ativado é tido como um excelente adsorvente para compostos orgânicos apolares, como os compostos BTEX. Na Figura 4 [156], pode-se observar através de ampliações por microscopia eletrônica de varredura, a característica morfológica da superfície deste adsorvente.



**Figura 4.** Micrografia eletrônica do carvão ativado [156].

Pode-se notar que o carvão ativado apresenta uma superfície irregular, desorganizada, com uma grande quantidade de poros, apresentando morfologia com poros em formato de crateras. A interação dos compostos BTEX com a superfície do carvão ativado ocorre em função da polaridade da superfície e da adsorvidade do sólido [157].

O caráter apolar desta superfície no carvão ativado é fator preponderante na adsorção das moléculas de BTEX. A interação dos compostos apolares BTEX com a superfície do carvão ativado ocorre devido às forças de atração, denominadas forças de Van der Waals, que ligam fisicamente as moléculas de BTEX ao carvão. Esta interação física é uma interação de natureza puramente eletrostática entre os compostos BTEX e os átomos da superfície do carvão. Esta atração, que também pode ser denominada *adsorção de Van der Waals*, acontece entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies envolvidas [158]. Por outro lado, o fenômeno da dessorção acontece no sentido inverso ao da adsorção, na qual, os compostos BTEX são dessorvidos da superfície do carvão (sítios ativos) devido à “quebra” das ligações de Van der Waals através do uso de solventes ou pelo aumento da temperatura [159].

Sunesson *et al.* [160] afirmaram que as características ideais de um adsorvente são as seguintes: inércia química e estabilidade térmica; capacidade de adsorver quantitativamente e dessorver compostos muito voláteis e semi-voláteis, polares e apolares; estabilidade durante a estocagem; habilidade para adsorver espécies químicas em concentrações muito baixas; capacidade de fornecer baixos valores de branco e capacidade de adsorção sem influência da umidade do ar.

Após a etapa de amostragem, a recuperação dos analitos para a análise pode ser realizada por dessorção térmica (volatilização térmica a temperaturas mais altas que a ambiente) ou extração com solventes. A preferência por uma das técnicas está fortemente ligada ao conjunto adsorbato/adsorvente empregado [161]. De acordo com Namiesnik [153], a técnica de pré-concentração de compostos orgânicos voláteis sobre sólidos adsorventes tem sido aplicada desde a década de 1970, apresentando algumas vantagens, tais como: simplicidade, baixo custo, seletividade (com o uso de adsorvente apropriado, preenchimentos mistos ou tubos em série), possibilidade de aplicação nos modos ativo e passivo, rapidez de análise com dessorção térmica acoplada a cromatografia à gás.

A amostragem por adsorção em sólidos é muito aplicada a um grande número de compostos orgânicos voláteis [162,163]. Foley *et al.* [164] afirmaram que o uso de sólidos adsorventes para a sorção física dos COV é mais apropriado porque permite

a recuperação de até 100% dos poluentes adsorvidos. No entanto, Dewulf *et al.* [132] lembraram que para o uso desta técnica, a polaridade dos analitos alvos deve ser levada em consideração. O carvão ativado, por exemplo, é um adsorvente apolar, tem alta afinidade por compostos orgânicos e ainda apresentam a propriedade de não ser afetado pela presença de vapor de água no ambiente.

Nos procedimentos de amostragem ativa e de amostragem passiva é possível a combinação tanto com o método de dessorção química quanto com o método de dessorção térmica. A escolha do método de dessorção depende do adsorvente usado na etapa de amostragem e também da precisão requerida para análise. Na etapa de amostragem dois tipos distintos de adsorventes sólidos podem ser utilizados: aqueles com uma área superficial específica baixa contendo macroporos e outro com uma alta área superficial específica contendo microporos, sendo que os mecanismos de adsorção podem ser diferentes. Enquanto que no primeiro caso os macroporos são preenchidos por uma cobertura molecular (adsorção em monocamada), onde as moléculas são mantidas por forças fracas; no segundo caso as moléculas adsorvidas são retidas por forças mais fortes. Neste caso, a extração dos analitos do sólido adsorvente com solventes é a mais aplicada. O principal problema enfrentado com o uso de solventes para a extração é a redução na sensibilidade por causa da diluição dos analitos, geralmente em níveis traços, em uma grande quantidade (volume) de solvente.

A dessorção térmica é o método mais adequado quando as concentrações dos poluentes a serem detectadas são muito baixas e a diminuição da sensibilidade deve ser evitada. Os adsorventes sólidos possuem grandes resistências a altas temperaturas e são utilizados para a dessorção térmica, no entanto possuem capacidades de adsorção inferiores a adsorventes utilizados em procedimentos de dessorção química [136].

### 2.6.3.1. Métodos de dessorção química

A dessorção química é usada, por exemplo, para retirada dos analitos fortemente adsorvidos em carvão ativado, que possui um alto fator de retenção e também atividade catalítica. Um problema enfrentado com o uso de carvão ativado é que em atmosferas com umidade relativa do ar moderadamente alta, pode absorver água carregando outros analitos [165,166].

A extração dos analitos é feita, comumente, com solventes que possuem afinidade com o analito retido. Para análise de BTEX no ar utilizando amostragem ativa ou passiva, o dissulfeto de carbono ( $CS_2$ ) é o solvente mais utilizado devido à sua alta capacidade de extração das moléculas adsorvidas no carvão ativado e por alcançar melhores taxas de recuperação. Em um estudo realizado em 2010 na Polônia para comparar dois tipos de amostradores passivos, os autores conseguiram extrair, em média, 97% dos compostos BTEX adsorvidos no carvão ativado usando  $CS_2$  como solvente [167]. Outras vantagens do uso de  $CS_2$  é que esse solvente elui rapidamente no início do cromatograma e tem uma resposta muito baixa em um detector FID. Apesar destas vantagens, o  $CS_2$  é um solvente altamente tóxico [168,169]. Wania *et al.* [170] e Yamashita *et al.* [171] afirmaram em seus trabalhos, que a retirada dos compostos orgânicos retidos em sólidos adsorventes pode ser realizada com outros solventes, como o metanol e diclorometano. Entretanto, estes também são solventes que apresentam toxicidade.

Em geral, a dessorção química enfrenta grandes problemas, tais como o uso de grandes volumes de solventes orgânicos, a toxicidade, além da necessidade de longos tempos de extração e o risco de ocorrer perdas na etapa de concentração do analito. No entanto, Baltussen *et al.* [172] apontaram duas importantes vantagens: primeiro, a técnica utiliza condições simples de extração, atenuando a decomposição dos analitos, e a segunda é que, uma vez que utilizado um solvente adequado, é possível realizar a extração simultânea de compostos polares e apolares.

Mesmo com o advento das técnicas mais modernas de análise e com algumas restrições, diversos grupos têm realizado pesquisas utilizando dessorção



química. Na Tabela 3 são mostrados alguns procedimentos utilizando a dessorção química para determinação de BTEX na atmosfera.

**Tabela 3.** Procedimentos encontrados na literatura para amostragem dos compostos BTEX utilizando o método de dessorção química.

<b>Ambiente da amostragem</b>	<b>Amostrador</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>Dessorvente</b>	<b>Local/Ano</b>	<b>[REF]</b>
<b>Interno</b>	Tubo de vidro	Carvão ativado	CS <sub>2</sub>	Alemanha/1999	[173]
<b>Externo</b>	Tubo de vidro	Carvão ativado	CS <sub>2</sub>	Argélia/1999	[174]
<b>Externo</b>	Tubo Radiello®	Carvão ativado	CS <sub>2</sub>	Dinamarca/2001	[175]
<b>Externo</b>	Tubo de vidro	Resina XAD-2 Carvão ativado	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Brasil/2002	[61]
<b>Interno</b>	Tubo de vidro	Carvão ativado	HCON (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Itália/Inglaterra/ 2005	[176]
<b>Externo</b>	Tubo de vidro	Carvão ativado	CS <sub>2</sub>	Bélgica/2009	[43]
<b>Externo</b>	Tubo Radiello®	Carvão ativado	CS <sub>2</sub>	França/2009	[177]
<b>Externo</b>	Tubo Radiello®	Carvão ativado	CS <sub>2</sub>	Itália/2013	[178]
<b>Externo</b>	Tubo de vidro	Carvão ativado	CS <sub>2</sub>	Índia/2012	[179]
<b>Interno</b>	Tubo Radiello®	Carvão ativado	CS <sub>2</sub>	Portugal/2011	[180]

REF = Referência

A sazonalidade pode ser um fator importante na determinação dos compostos BTEX. No período de outubro de 2001 a setembro de 2002, Hoque *et al.* [181] realizaram coletas de amostras para determinar as concentrações de BTEX em diferentes pontos de amostragem no ar ambiente de Delhi a fim de investigar a sua distribuição temporal e espacial. Os tubos de amostragem preenchidos com carvão ativado foram expostos ao ar ambiente durante uma semana. Após esse período de exposição, o carvão contido nos tubos de amostragem com os analitos adsorvidos foi transferido para um frasco de vidro e imediatamente selados e armazenados a 4 °C até a análise. Para dessorção química dos analitos foram adicionados 2 mL de CS<sub>2</sub> ao frasco de vidro contendo o carvão e agitado por 40 minutos para a dessorção dos analitos. A análise foi feita por cromatografia a gás com detector de ionização em chama. As concentrações de BTEX encontradas apresentaram variações

sazonais, atingindo níveis máximos no ápice do inverno. Segundo os autores, a meteorologia de Delhi e o comportamento reativo do BTEX podem ter sido responsáveis pelas variações sazonais nas concentrações dos analitos. Além disso, as relações interespécies mostraram a contribuição das emissões veiculares como indicativo para os altos níveis de concentração de BTEX no ar ambiente.

Os níveis de poluentes encontrados nos centros urbanos são, muitas vezes, comparados com os níveis encontrados em áreas rurais em diversos locais no mundo. Entre os meses de junho e agosto de 2004, por exemplo, Khoder [21] coletou amostras ambientais de compostos orgânicos voláteis em três locais na área urbana da grande Cairo, no Egito. Duas amostras na área urbana da grande Cairo (em Ramsis e em Haram) e a terceira em uma área rural em Kafr El-Akram, província de Menofiya. As amostras foram coletadas conforme o método padrão estabelecido pela NIOSH, usando tubos de carvão ativado para a coleta. Os compostos foram extraídos com  $CS_2$  e as análises foram realizadas utilizando cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização em chama. As maiores concentrações de BTEX foram encontrados em Ramsis, enquanto que as menores concentrações foram detectadas em Kafr El-Akram. De todos os analitos investigados, o tolueno foi o composto mais abundante. A região da grande Cairo apresentou altos níveis de BTEX quando comparadas a outras cidades poluídas do mundo. Com os resultados obtidos, o autor avaliou as razões entre os compostos BTEX e verificou que os valores encontrados em Ramsis e em Haram possuíam a mesma magnitude, indicando que a fonte principal de poluição foram as emissões veiculares locais, enquanto que os valores encontrados em Kafr El-Akram possuíam magnitudes bem abaixo das outras cidades, sugerindo que a origem dos poluentes foi resultado exclusivo da difusão e dispersão destes compostos vindo do tráfego intenso das cidades circunvizinhas.

Alguns pesquisadores também têm investigado os níveis de poluentes em ambientes internos (fechados) e comparados com os níveis encontrados em ambientes externos (abertos). Em 2008, Gallego *et al.* [91], monitoraram cinco hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno e o-m-p-xileno) no ar interior e exterior de edifícios e residências particulares, localizadas em área metropolitana da

cidade de Barcelona e em várias áreas rurais da Catalunha, na Espanha. A amostragem foi realizada de forma passiva em quatro períodos: primavera/verão e inverno de 2000, e verão e inverno de 2001. Após a amostragem, os analitos foram eluidos do carvão ativado com  $\text{CS}_2$  e analisados utilizando um cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama. Na área metropolitana de Barcelona, as concentrações médias de BTX no ar externo foram, respectivamente, de 3,5; 34,2 e 31,3  $\mu\text{g m}^{-3}$  e no ar externo das áreas rurais da Catalunha foram de 1,4; 9,2 e 9,2  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Quando as amostragens foram realizadas em ambientes interno, as concentrações médias de BTX encontradas foram, respectivamente, 4,3; 64,8, e 47,6  $\mu\text{g.m}^{-3}$  em áreas urbanas e 5,8; 67,0 e 51,4  $\mu\text{g m}^{-3}$  em áreas rurais. Segundo os autores, a presença de garagens ao lado das residências em áreas rurais foi um dos fatores que mais influenciaram nos níveis das concentrações de BTX no interior destas moradias. Nas áreas urbanas, as emissões procedentes do tráfego de automóveis constituíram a principal fonte de BTX, seguido pelo hábito de fumar no interior das residências.

O método convencional empregado para a determinação dos compostos BTEX em ar ambiente consiste na coleta em tubos de carvão ativado, extração com solvente apropriado e análise por cromatografia a gás com detector de ionização em chama. O  $\text{CS}_2$  tem sido comumente o solvente mais utilizado nestes procedimentos por apresentar um elevado calor de adsorção em carvão ativado, deslocando outras moléculas de sua superfície, sendo, desta forma, um ótimo solvente para compostos apolares [176]. Em 2009, Andrade *et al.* [182] fizeram um estudo para verificar a possibilidade de substituição do  $\text{CS}_2$ , composto altamente tóxico, volátil e com elevado custo, pelo solvente N,N-Dimetilformamida (DMF). Os autores testaram a DMF como solvente de dessorção do benzeno, em misturas contendo ciclohexano, tolueno, etilbenzeno, metilisobutilcetona e metiletilcetona. Quantidades determinadas dos analitos foram injetadas em tubos contendo carvão ativo e estes foram mantidos em local escuro, a temperatura ambiente, por uma noite para completa adsorção. A dessorção química foi realizada adicionando-se DMF ao carvão previamente transferido para frascos de vidro com tampa rosqueada. Os frascos foram agitados a cada quinze minutos e o tempo de dessorção mínimo foi de

30 min. Na Tabela 4 são apresentados alguns resultados relativos às massas dos analitos usadas e as eficiências de dessorção empregando o solvente DMF.

**Tabela 4.** Porcentagem de recuperação dos COV estudados [182].

Compostos	Faixa de Massa ( $\mu\text{g}$ )	Faixa de recuperação%
<b>Benzeno</b>	8,8 – 439,5	76,0 – 90,1
<b>Tolueno</b>	17,3 – 867,0	74,8 – 89,3
<b>Etilbenzeno</b>	17,3 – 867,0	83,1 – 93,0

Os resultados apresentados para todos os compostos dessorvidos com DMF atenderam ao critério do NIOSH ( $\text{TR} \geq 75\%$ ). No caso do benzeno, mesmo para a menor massa estudada (correspondente à concentração no ar de aproximadamente 1/20 do VRT – Valor de Referência Tecnológico do composto, para 50,0 L de ar), obteve-se taxa de recuperação média considerada satisfatória pelos critérios do NIOSH.

Segundo os autores, além da boa taxa de recuperação apresentada, a DMF apresenta vantagens quando comparada com o  $\text{CS}_2$ , por ser menos volátil, menos inflamável, mais barata e, além disso, elui numa área do cromatograma pouco comum a outros compostos. Desta forma, considerando sua menor volatilidade, portanto, menor risco de inalação, sua menor toxicidade e seu baixo custo, a DMF pode ser considerada uma alternativa ao uso do  $\text{CS}_2$  para a dessorção dos COV testados neste estudo.

### 2.6.3.2. Métodos de dessorção térmica

A dessorção térmica é uma técnica de separação física que utiliza o calor para aumentar a volatilidade dos contaminantes, que são removidos da matriz sólida, volatilizados e enviados, em geral, diretamente para a coluna cromatográfica para a separação. É aplicado tipicamente para determinação de compostos orgânicos voláteis, vapores de materiais sintéticos ou compostos de aromas, fragrâncias de alimentos, etc. É uma técnica de alto custo e destrutiva. As principais vantagens em relação à técnica de extração usando solventes são: alta

sensibilidade, reutilização dos amostradores, baixos limites de detecção, eliminação do uso de dissulfeto de carbono (que é tóxico e pode causar interferências nos picos cromatográficos), grande potencial para a automatização do processo de injeção e eliminação da exposição ocupacional do analista. Dentre as desvantagens estão a manipulação da amostra durante a extração no modo off-line, que pode causar a contaminação da amostra e o consumo de toda amostra em uma análise. No entanto, como toda a amostra é transferida para o dessorvedor ocorre um aumento relativo à sensibilidade da técnica provocando o abaixamento do limite de detecção e do tempo de amostragem [183,184].

De acordo com Yamamoto *et al.* [185], o princípio de funcionamento do dessorvedor térmico fundamenta-se na recuperação dos analitos retidos nos sólidos adsorventes deslocando o equilíbrio de dessorção do sistema. Esse fenômeno acontece devido ao decréscimo do efeito da sorção em altas temperaturas [170]. Na maioria dos instrumentos de dessorção térmica, as tarefas são executadas automaticamente, seguindo as seguintes etapas: (a) dessorção de analitos do cartucho; (b) concentração dos analitos em uma armadilha fria ou criogênica e (c) injeção da amostra em cromatógrafos a gás [186].

Alguns parâmetros como temperatura, tempo e vazão das dessorções primária e secundária são variáveis do processo de dessorção e precisam estar bem claras na elaboração do método para que a análise tenha uma realização efetiva [186]. Dewulf e Langenhove [132] afirmaram que a transferência da amostra do dessorvedor térmico para a coluna cromatográfica deve ser realizada rapidamente. Outro parâmetro importante a ser analisado é a temperatura da linha de transferência dos analitos do dessorvedor térmico para a coluna. Para garantir que os compostos extraídos do equipamento de dessorção não condensem, a temperatura deve ser mantida acima dos pontos de ebulição dos analitos e das contaminações.

A volatilidade do analito e a capacidade de adsorção do adsorvente são parâmetros determinantes para a eficiência da dessorção térmica em diferentes temperaturas. Para se evitar a decomposição térmica dos compostos retidos nos adsorventes é vantajoso sempre utilizar a menor temperatura possível na dessorção.

Na maioria dos casos, a temperatura mínima de dessorção para uma completa dessorção térmica de hidrocarbonetos aumenta com o número de carbonos e com o ponto de ebulição destes [163].

Segundo Keymeulen *et al.* [187], a técnica de dessorção térmica para análise de BTEX em ar é eficiente, pode ser utilizada em amostragem passiva ou ativa e sua utilização para a análise de poluentes atmosféricos tem crescido muito nos últimos anos. Na Tabela 5 são mostrados alguns procedimentos utilizando a dessorção térmica para determinação de BTEX na atmosfera.

**Tabela 5.** Procedimentos encontrados na literatura para amostragem dos compostos BTEX utilizando o método de dessorção térmica.

Ambiente da amostragem	Amostrador	Adsorvente	Local/Ano	[REF]
Externo	Tubo de vidro	Resina polimérica	Itália/1996	[188]
Externo	Tubo Radiello®	Carbograph 4	França/2005	[189]
Externo	Tubo de vidro	Resina polimérica	Espanha/2006	[190]
Externo	Tubo de vidro	Resina polimérica	Itália/2007	[89]
Interno	Tubo de aço inox	Carbograph 106	Austrália/2009	[191]
Externo	Tubo de aço inox	Carbograph 1TD	Turquia/2010	[13]
Interno	Tubo de vidro	Carvão ativado	China/2011	[192]
Externo	Tubo de aço inox	Tenax TA/Carboxen 1000	Espanha/2012	[193]
Externo	Tubo Radiello®	Carbograph 4	Polônia/2013	[194]
Interno	Tubo Radiello®	Carbograph 4	Itália/2013	[195]

REF = Referência

Em 2004, Zhao *et al.* [148] realizaram um estudo para investigar o nível de exposição dos pedestres que caminham nas ruas de Guangzhou, na China aos poluentes atmosféricos. Os compostos investigados, entre eles o grupo BTEX, foram coletados por tubos preenchidos com as resinas TENAX TA e Carbosieve S-III utilizando uma bomba de sucção de ar. Os analitos foram dessorvidos dos tubos a uma temperatura de 225 °C por 20 min através de fluxo de gás hélio ultrapuro de 40 mL min<sup>-1</sup>. Na sequência, os analitos foram conduzidos para pré-concentração em uma armadilha fria a -40 °C e depois foram dessorvidos a uma temperatura de 225

°C por 4 min. Os compostos dessorvidos foram transferidos através de uma coluna capilar para o CG/EM para serem analisados. Os resultados obtidos indicaram que os pedestres estavam expostos a altos níveis de benzeno. As altas concentrações de BTEX, em especial a de benzeno, encontradas nas ruas de Guangzhou, foram apontadas como provenientes do intenso tráfego de automóveis. No entanto, esses níveis variaram significativamente com as condições do tráfego e com a configuração das ruas. Os valores indicados pelas redes de monitoramento do governo local não concordaram com os valores encontrados pelos autores desta pesquisa. Segundo o governo local, não existem riscos associados à saúde humana nestas áreas. No entanto, os autores afirmaram que as coletas feitas pela rede de monitoramento do governo foram a 15 m do solo, enquanto que neste trabalho as coletas foram feitas a 1,20 m. Desta forma, a exposição diárias dos pedestres aos altos níveis de concentração de BTEX poderia causar sérios problemas de saúde.

Em 2005, Bruno *et al.* [196] apresentaram um trabalho que reportava a otimização de um método de dessorção térmica para análise de BTEX seguido por CG/EM, utilizando tubo da amostragem de simetria radial da marca Radiello® preenchidos com a resina Carboxograph 4. Uma série de testes com estes tubos foram realizados para avaliar parâmetros como estabilidade, repetitividade, diferentes tempos de amostragem e sua resistência à dessorção térmica. Após a amostragem, os analitos foram dessorvidos em duas etapas: inicialmente aquecidos a 320 °C por 5 min e pré-concentrados em uma armadilha fria a -10 °C. Na sequência, foram aquecidos a 300 °C por 3 min para dessorção e transferência para uma coluna capilar cromatográfica. Finalmente, os analitos foram conduzidos para o conjunto CG/EM para análise. As medidas realizadas com os amostradores da marca Radiello®, combinadas com dessorção térmica, mostraram uma alta taxa de recuperação para todos os compostos investigados. Além disso, algumas vantagens como baixo custo, menor tamanho e a fácil utilização dos amostradores foram apontadas como elementos fundamentais para a utilização destes amostradores em ações de monitoramento de compostos orgânicos voláteis, em particular o grupo BTEX.

A influência da poluição atmosférica na saúde de crianças também tem sido alvo de estudos por grupos de pesquisa. A convivência em locais com altas concentrações de poluentes pode causar o aparecimento de doenças crônicas ao longo da vida. Em trabalho publicado em 2010, Esplugues *et al.* [197] investigaram os níveis de BTEX dentro e fora de residências com crianças de até um ano de idade na cidade de Valencia, na Espanha. Foram utilizados amostradores passivos para medir os níveis de BTEX durante um período de 15 dias e foi aplicado um questionário para coletar informações sócio-demográficas, condições habitacionais e estilo de vida das pessoas investigadas. As análises dos níveis de BTEX foram realizadas por meio de dessorção térmica acoplada à cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. As concentrações médias de benzeno, tolueno, etilbenzeno, orto-xileno, meta-xileno e para-xileno foram de 0,9; 3,6; 0,6; 0,6 e 1,0  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. As concentrações médias dos compostos encontradas no interior das residências foram aproximadamente 2,5 vezes superiores às determinadas no ambiente externo. As maiores concentrações de BTEX encontradas em áreas externas estavam associadas a alguns fatores, tais como localização das residências, frequência do tráfego de automóveis e a estação de o ano em que foi colhida a amostra. Segundo os autores, os dados obtidos forneceram informações úteis não só para a implementação de medidas para reduzir a exposição a esses poluentes, mas também para avaliar a relação entre a exposição e possíveis riscos à saúde das crianças.

Ações de monitoramento do ar também são realizadas para se verificar o impacto do tráfego na qualidade do ar de grandes cidades. A descoberta de evidências da(s) principal(is) fonte(s) de emissão destes poluentes poderá implicar diretamente em ações governamentais que buscam a melhoria da qualidade do ar destas cidades. Em Bari na Itália, foi realizada uma ação de monitoramento de BTEX por um grupo de pesquisadores, coordenados por Caselli [24], e teve como meta avaliar o impacto do tráfego de veículos na qualidade do ar nas principais vias de acesso da cidade. A poluição gerada pelo tráfego nas imediações de todas as saídas do anel viário e algumas estradas de acesso à cidade com maior densidade de tráfego foi monitorada. As coletas das amostras ocorreram de forma passiva



utilizando tubos de amostragem preenchidos com 350 mg da resina Carbograph 4. Após a amostragem, as análises foram realizadas em um dessorvedor térmico automatizado acoplado a um sistema CG/EM. A dessorção térmica ocorreu em dois estágios: inicialmente os analitos foram dessorvidos do tubo amostrador por aquecimento e pré-concentrados em uma armadilha fria; em seguida foram dessorvidos termicamente da armadilha fria e conduzidos à coluna cromatográfica para análise. Os autores investigaram diversos fatores para verificar os que mais influenciaram as concentrações de BTEX nesta região. Eles verificaram que as condições de tráfego, as barreiras naturais, os edifícios e as condições meteorológicas locais podem ter efeitos importantes sobre a dispersão atmosférica destes poluentes. Os resultados mostraram que a situação foi mais crítica no centro da cidade, onde as ruas são estreitas e os edifícios altos impedem uma dispersão eficiente, concentrando altos níveis de BTEX nesses ambientes. Com as concentrações de BTEX encontradas e a correlação entre os níveis em todos os locais, os autores puderam apontar o tráfego de veículos nestes locais como a principal fonte de emissão destes poluentes.

Nestes trabalhos descritos na literatura, envolvendo tanto a dessorção térmica quanto a dessorção química, com posterior análise por CG/EM, pode-se notar a versatilidade destes métodos. A dessorção química permite análises de uma série de COV, inclusive os compostos BTEX, de forma simultânea e sem a necessidade da destruição completa da amostra. Porém, como a extração dos analitos é feita utilizando solventes, se faz necessário a pré-concentração, em se tratando de substâncias em nível traço, para favorecer o melhoramento do limite de detecção do método. Porém, o principal entrave deste método é o uso de solventes tóxicos e, muitas vezes, caros. Neste sentido, a dessorção térmica tem sido usada em procedimentos para determinação de BTEX na atmosfera, devido à viabilidade na determinação de COV em baixas concentrações, sem a utilização de solventes e com pré-concentração e análise direta nos tubos amostradores, evitando, assim, perdas e contaminação do analito e melhorando o limite de detecção do método. No entanto, constitui uma técnica com alto custo por amostra, necessita de pessoal bem treinado e a amostra é completamente destruída na análise.

## CAPÍTULO III

---

# MATERIAIS E MÉTODOS

---

**“O talento vence jogos, mas só o trabalho em equipe ganha campeonatos.”  
(Michael Jordan)**

---

## CAPITULO III

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

## 3.1. REAGENTES

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Dados dos reagentes utilizados neste estudo.

Substância	Origem	Grau de Pureza
Etanol	Merck	99,95%
Acetona	Merck	99,95%
Metanol	Merck	99,80%
n-Hexano	Merck	99,20%
Ciclohexano	Merck	99,93%
Clorofórmio	Merck	99,40%
Isopropanol	Merck	99,94%
Diclorometano	Merck	99,99%
Benzeno	Braskem	99,99%
Tolueno	Merck	99,76%
Etilbenzeno	Braskem	99,46%
m-Xileno	Merck	99,63%
p-Xileno	Braskem	99,99%
o-Xileno	Braskem	99,50%

País de origem dos reagentes: Merck (Alemanha); Braskem (Brasil).

## 3.2. EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES DE ANÁLISES

## 3.2.1. Cromatógrafo a gás com detecção por ionização em chama

O equipamento utilizado para realizar as análises por dessorção química foi um cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama, marca Varian, modelo CP-3800 (Figura 5).



**Figura 5.** Cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama, Modelo 3800 da Varian.

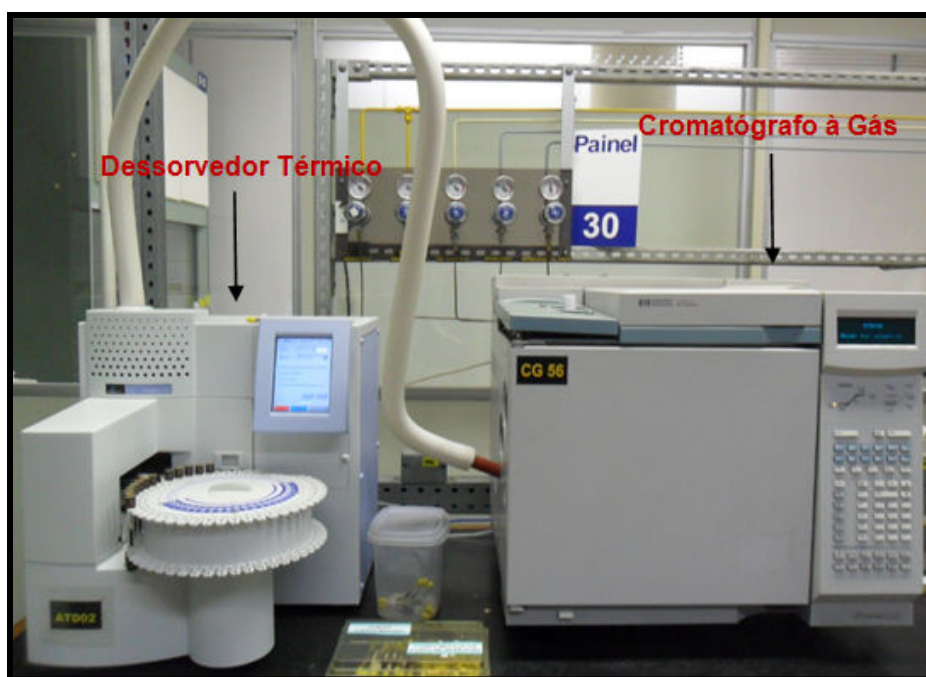
O sistema cromatográfico foi controlado pelo programa Saturn CG/DIC Workstation - Versão 5.51. Na Tabela 7 estão listadas as condições operacionais do equipamento. Todas as medidas foram baseadas na integração das áreas dos picos.

**Tabela 7.** Condições operacionais do sistema cromatógrafo à gás com detector de ionização em chama.

Parâmetro	Característica
Coluna	Capilar DB-1 (Dimetilpolisiloxano)
Comprimento da coluna	40 metros
Diâmetro interno da coluna	0,100 mm
Espessura do filme da coluna	0,20 $\mu\text{m}$
Limites de temperatura da coluna	de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $325\text{ }^{\circ}\text{C}$
Programa de temperatura do forno	Temperatura Inicial: $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3,21 min) Step 1: de $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $6,2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) Step 2: de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )
Detector	Detector de ionização em chama (DIC)
Temperatura do detector	$280\text{ }^{\circ}\text{C}$
Injetor	Split inicial: 50:1 Split após 10 min: 5:1
Temperatura do injetor	$260\text{ }^{\circ}\text{C}$
Volume injetado	1,0 $\mu\text{L}$
Gases utilizados	Ar sintético (fluxo de $400\text{ mL min}^{-1}$ ); Hidrogênio (fluxo de $30\text{ mL min}^{-1}$ ); Nitrogênio (fluxo de $30\text{ mL min}^{-1}$ )
Gás de arraste	Hidrogênio ( $1,0\text{ mL min}^{-1}$ )

### 3.2.2. Dessorvedor térmico acoplado a cromatógrafo a gás com detecção por ionização em chama.

Foi utilizado para a determinação das espécies de interesse, como método comparativo, um dessorvedor térmico automático Modelo TurboMatrix ATD650 da Marca Perkin Elmer, acoplado a um cromatógrafo a gás com detecção por ionização em chama (Figura 6).



**Figura 6.** Dessorvedor térmico acoplado a um cromatógrafo a gás com detecção por ionização em chama utilizada nas análises por dessorção térmica.

A dessorção ocorre pelo aquecimento do tubo adsorvente que conduz os analitos ao trap concentrador e, posteriormente, pelo rápido aquecimento à coluna cromatográfica, onde ocorre a separação dos componentes. A detecção ocorre por ionização em chama e os dados são integrados eletronicamente no sistema. O cálculo é realizado utilizando padronização externa multinível. Na Tabela 8 são mostradas as condições operacionais do sistema de dessorção térmica acoplado a um cromatógrafo a gás com detecção por ionização em chama.

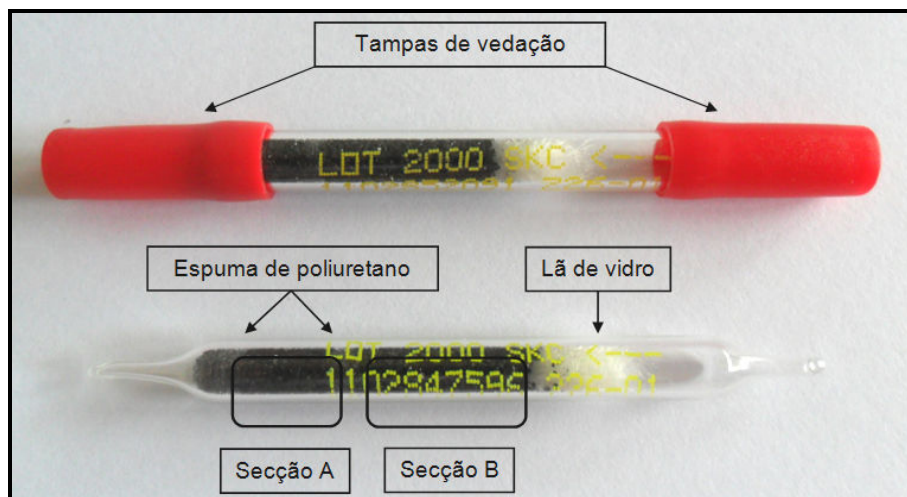
**Tabela 8.** Condições operacionais do sistema composto pelo dessorvedor térmico acoplado a um cromatógrafo a gás com detecção por ionização em chama.

<b>DESSORVEDOR TÉRMICO</b>	
<b>Parâmetro</b>	<b>Condição Operacional</b>
Linha de transferência	50 °C
Válvula de 6 vias	190 °C
Dessorção do tubo	360 °C
Dessorção do trap Rate 99°C.s <sup>-1</sup>	10 a 300 °C
Coluna, psi(ATD400), (ATD650)	2,0 mL min <sup>-1</sup>
Fluxo de dessorção	50 mL min <sup>-1</sup>
Outlet Split	200 mL min <sup>-1</sup>
Inlet Split	200 mL min <sup>-1</sup>
Purga	1 min
Dessorção do tubo	17 min
Dessorção do trap	5 min
Ciclo de análise	17 min
Modo de operação	2 STG DESORB
<b>CROMATÓGRAFO À GÁS</b>	
<b>Parâmetro</b>	<b>Condição Operacional</b>
Coluna	Coluna capilar PONA (Metilsilicone)
Comprimento da coluna	50 m
Diâmetro interno da coluna	0,20 mm
Espessura do filme da coluna	0,5 µm
Limites de temperatura da coluna	40 - 200 °C
Programa de temperatura do forno	T <sub>0</sub> : 40 °C (5,0 min a 10 °C min <sup>-1</sup> ) T <sub>1</sub> : 120 °C (0 min a 20 °C min <sup>-1</sup> ) T <sub>2</sub> : 200 °C (0 min)
Detector	Detector de ionização em chama (DIC)
Temperatura do detector	250 °C
Temperatura do injetor	Não é usado
Gases utilizados	Ar sintético (fluxo de 400 mL min <sup>-1</sup> ); Hidrogênio (fluxo de 30 mL min <sup>-1</sup> ); Nitrogênio (fluxo de 30 mL min <sup>-1</sup> )
Gás de arraste	Hidrogênio (fluxo de 1,0 mL min <sup>-1</sup> )

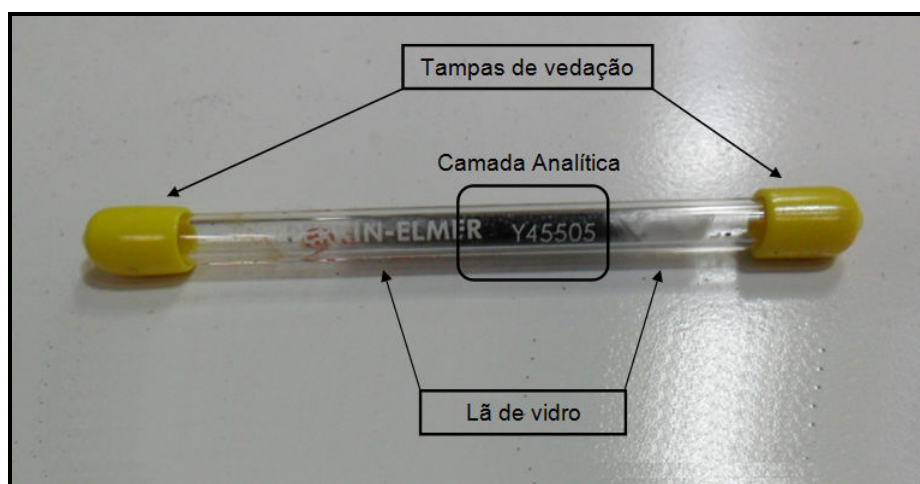
### 3.3. TUBOS AMOSTRADORES E BOMBA DE SUÇÃO PARA AMOSTRAGEM ATIVA

Os tubos utilizados na coleta das amostras para análise por dessorção química foram da marca SKC, Série 226-01, com 70 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro, com 100 mg de carvão ativado de fibra de coco (20/40 mesh) na camada analítica ou de coleta (Secção B) e 50 mg de carvão ativado na camada de controle ou branco (Seção A) (Figura 7). Para a coleta das amostras para análise por dessorção térmica foram utilizados tubos de vidro da marca Perkin Elmer, com 100 mm de comprimento e 6 mm de diâmetro, contendo uma única secção com 100 mg

de carvão ativado de fibra de coco, específicos para serem inseridos no dessorvedor térmico (Figura 8).



**Figura 7.** Tubos de vidro SKC contendo carvão ativado (50/100mg) utilizado para amostragem pelo método de dessorção química.



**Figura 8.** Tubo de vidro Perkin-Elmer contendo carvão ativado (100mg) utilizado para amostragem pelo método de dessorção térmica.

As bombas de amostragem utilizadas foram da marca SKC, modelo AirChek (Figura 9). Essas bombas são dotadas de baterias recarregáveis que possuem uma autonomia de no mínimo 6 h de trabalho contínuo.



**Figura 9.** Bomba de sucção para amostragem ativa.

### **3.4. DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO**

#### **3.4.1. Município de Amargosa, Bahia.**

A determinação dos compostos BTEX foi realizada em amostras de ar coletadas em postos revendedores de combustíveis localizados no município de Amargosa-BA (Figura 10). Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE [198], o município de Amargosa está localizado no Centro-Sul Baiano ( $13^{\circ} 01' 48''$  Sul e  $39^{\circ} 36' 18''$  Oeste), a 235 km de Salvador. Possui uma área de  $435,9 \text{ km}^2$  e população de 34.351 habitantes. O município apresenta uma grande variação climática, abrangendo o úmido, úmido-subúmido, subúmido-semiárido e semiárido. As temperaturas variam de  $15^{\circ} \text{C}$  no inverno a  $26^{\circ} \text{C}$  nas estações mais quentes, com temperaturas médias de  $25^{\circ} \text{C}$ , velocidade média anual dos ventos é de  $11,0 \text{ km h}^{-1}$  e médias pluviométricas anuais de 1600 mm, sendo que as chuvas se concentram entre fevereiro e maio.





**Figura 10.** Foto aérea da cidade de Amargosa, Bahia [199].

### 3.4.2. Descrição dos pontos de amostragem

Esta pesquisa foi realizada de modo a se acompanhar o exercício das suas atividades diárias nos postos revendedores de combustível. A seleção dos postos revendedores de combustíveis para esta pesquisa ocorreu mediante solicitação aos respectivos gerentes para acesso ao espaço físico, aos funcionários e as condições técnicas operacionais através do *Termo de Intenção de Pesquisa* (APÊNDICE A).

A pesquisa contou com a participação de cinco postos revendedores de combustíveis de diferentes bandeiras, que funcionam em dois turnos de trabalho (com exceção do Posto 1) e possuem tempo de mercado variando de 4 a 40 anos. Para a coleta das amostras de controle (branco) foi escolhido um local afastado do centro da zona urbana e contrário à direção dos ventos proveniente dos postos. A Tabela 9 mostra as principais características dos postos revendedores de

combustíveis participantes do estudo, que serão a partir de agora identificados como Posto 1 (P1), Posto 2 (P2), Posto 3 (P3), Posto 4 (P4) e Posto 5 (P5).

**Tabela 9.** Características dos postos revendedores de combustíveis participantes do estudo.

Características	Postos Revendedores				
	P1	P2	P3	P4	P5
Quantidade de funcionários (Frentistas)	6	8	8	7	6
Área do total do posto (m <sup>2</sup> )	600	760	400	450	180
Área da pista de abastecimento (m <sup>2</sup> )	200	280	160	180	60
Quantidade de bombas de abastecimento	3	3	3	3	2
Tipo de combustível comercializado*	G, D, A	G, D, A	G, D, A	G, D	G, D, A
Tempo no mercado (anos)	4	20	40	18	22

\*G=Gasolina; D=Diesel; A=Álcool.

Vale ressaltar que para realização do presente estudo algumas restrições foram acordadas a fim de não comprometer o estabelecimento comercial, tais como: a não identificação do estabelecimento, a não divulgação de cópias dos laudos de análise, fotos que identifiquem o estabelecimento, valores e volumes de combustível vendidos, análise de combustível.

### 3.5. PESQUISA COM OS FRENTISTAS SOBRE OS RISCOS A SAÚDE CAUSADOS PELOS COV

Um estudo prospectivo qualitativo/quantitativo foi realizado, entre os meses de setembro de 2011 e maio de 2012, com frentistas de postos de revenda de combustíveis que trabalham em Amargosa e algumas cidades localizadas no Recôncavo Sul da Bahia e no Vale do Jiquiriçá. A pesquisa foi dividida em três partes: a) Caracterização do grupo de estudo e locais de pesquisa; b) Aplicação dos questionários; e c) Análise estatística, conforme metodologia proposta por Portes [200]. Os locais de pesquisa foram confirmados após anuência dos proprietários, mediante assinatura de *Termo de Anuência* (APÊNDICE B). Os participantes foram avisados sobre o objetivo, metodologia da pesquisa, relevância do estudo para a saúde, segurança do trabalho e meio ambiente e que eles estavam resguardados

pela Resolução 196/96 do Conselho Nacional de Saúde, que garantia o sigilo dos dados tratados de forma absoluta. Após os devidos esclarecimentos, eles aceitaram participar de forma voluntária da pesquisa mediante assinatura do *Termo de Consentimento Livre e Esclarecido* (APÊNDICE C). Para caracterizar o grupo, foram aplicados questionários (APÊNDICE D) com perguntas fechadas no próprio local de trabalho. Foram investigados indivíduos do sexo masculino e feminino, com idade variando de 20 a 46 anos de idade.

### **3.6. MÉTODO PARA AMOSTRAGEM DE BTEX**

#### **3.6.1. Solventes selecionados para os testes**

Para o estudo da taxa de recuperação dos compostos BTEX foram escolhidos solventes com diferentes níveis de polaridade. Foram selecionados os seguintes solventes: etanol; metanol; acetona; n-hexano; ciclohexano; clorofórmio; diclorometano e isopropanol. Na Tabela 10, são mostradas algumas características físico-químicas destes solventes e, também, do dissulfeto de carbono que é o solvente padrão do método 1501 da NIOSH [17]. Dentre estas características, destacam-se: pressão de vapor, constante dielétrica e a toxicidade. A pressão de vapor é uma característica indicativa do grau de volatilidade do solvente. Dos solventes investigados, o diclorometano apresenta o valor mais alto de pressão de vapor, 400 mmHg e o isopropanol o que apresenta o valor mais baixo, 40 mmHg, ambos a, aproximadamente, 24 °C. A polaridade dos solventes, por sua vez, pode ser estimada pela constante dielétrica. As interações dos solventes que apresentam constantes dielétricas baixas ocorrem, em geral, por meio de forças eletrostáticas [201]. Tais solventes são considerados apolares apróticos, com momentos de dipolo nulos ou muito pequenos, tais como, hexano e clorofórmio. Por outro lado, solventes com constantes dielétricas altas, tais como, metanol, etanol, são considerados solventes polares e os solventes com constantes dielétricas intermediárias, tais como, diclorometano e clorofórmio, podem interagir de forma menos acentuada. Quanto a toxicidade, os solventes estudados apresentaram valores de limites de

tolerância (LT, em ppm), para uma jornada de 48 h/semana, que variam de 20 ppm para o clorofórmio até 780 ppm para o etanol e para a acetona [202]. Vale salientar que o dissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ ), apresenta um LT de 16 ppm, cerca de 50 vezes mais tóxico que o etanol e 12 vezes mais que o diclorometano. A investigação da taxa de recuperação de cada um destes solventes constitui uma etapa determinante para a escolha de um solvente alternativo ao  $\text{CS}_2$  e para a continuidade dos testes. O método 1501 da NIOSH recomenda que a taxa de recuperação (TR) mínima do solvente seja  $\geq 75\%$ .

**Tabela 10.** Propriedades físico-químicas e toxicidade dos solventes utilizados neste trabalho e do dissulfeto de carbono [202]

SOLVENTE	PROPRIEDADES								
	Formula	MM (g mol <sup>-1</sup> )	PE (°C)	PV (mmHg)	DR	CD	S (água)	RQ (água)	LT (ppm)
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,1	56,1	200 (22,7°C)	0,791	20,6	Miscível	NR	780
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,1	78,3	60 (26,0 °C)	0,790	24,6	Miscível	NR	780
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	32,0	64,5	100 (21,2 °C)	0,792	32,7	Miscível	NR	156
Isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,1	82,5	40 (23,8 °C)	0,785	18,0	Miscível	NR	765
n-Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,2	68,7	200 (31,6 °C)	0,659	1,90	Insolúvel	NR	50
Ciclohexano	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	84,2	80,7	100 (25,5 °C)	0,779	2,00	0,015g/100 mL (28,3 °C)	NR	235
Clorofórmio	HCCl <sub>3</sub>	119	61,2	200 (25,9 °C)	1,49	4,80	0,800g/100 mL (25,0 °C)	NR	20
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84,9	39,8	400 (24,1 °C)	1,32	9,10	1,380g/100 mL (20,0 °C)	NR	146
Dissulfeto de Carbono	CS <sub>2</sub>	76,1	46,3	400 (28,0 °C)	1,26	4,80	Insolúvel	NR	16

MM = Massa molar; PE = Ponto de ebulição; PV = Pressão de vapor; DR = Densidade Relativa; CD = Constante dielétrica; S = Solubilidade; RQ= Reatividade química; NR = Não Reage; LT = Limite de Tolerância (para uma jornada de trabalho de 48 h/semanais).

### 3.6.2. Preparo dos padrões de BTEX

As soluções-estoque foram preparadas utilizando-se microsseringas calibradas da marca Hamilton® e misturando-se 25 mL do solvente selecionado, com volumes de 100 µL para o benzeno e de 1000 µL para os outros analitos. As adições dos compostos BTEX foram realizadas com a tampa do frasco fechada, através do septo. As massas do solvente e dos analitos foram medidas em balança analítica e corrigidas em função da densidade, da temperatura e da pureza de cada substância e as concentrações foram expressas em mg mL<sup>-1</sup>. As especificações, pureza e procedência dos solventes e dos analitos estão presentes na Tabela 6.

### 3.6.3. Construção das curvas analíticas

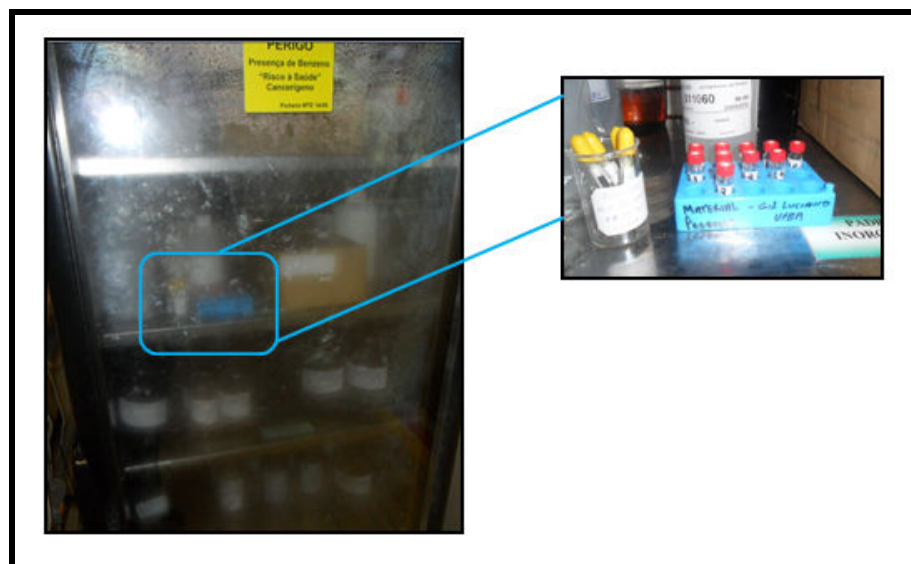
Para a verificação da taxa de recuperação dos solventes foi necessário à elaboração de curvas de calibração específicas para cada um dos compostos BTEX. As curvas de calibração dos compostos BTEX foram construídas a partir da análise em triplicata de, no mínimo, cinco concentrações conhecidas do analito (padrões de calibração) preparadas por diluição da solução padrão estoque no mesmo solvente empregado na dessorção.

As soluções-padrão foram preparadas em cada solvente de modo que as concentrações dos analitos estivessem dentro da faixa de linearidade da curva de calibração. Tais concentrações variaram de, aproximadamente, 7 a 35 µg mL<sup>-1</sup> para o benzeno e de 70 a 350 µg mL<sup>-1</sup> para os demais compostos.

### 3.6.4. Procedimento de dessorção química para avaliação da taxa de recuperação (TR)

Para a avaliação da TR dos solventes estudados foram reservados seis tubos adsorventes contendo carvão ativado, sendo utilizados dois tubos para cada um dos três níveis avaliados, conforme é sugerido pelo método 1501 da NIOSH. Alíquotas da solução-estoque de BTEX contendo 4, 6 e 8 µL foram injetadas dentro da seção

adsorvente principal (camada analítica) de cada tubo, utilizando uma microseringa. Os tubos foram lacrados e, em seguida, armazenados sob refrigeração de 4 °C durante uma noite, conforme é visto na Figura 11.



**Figura 11.** Armazenamento em geladeira dos tubos amostradores após a injeção de concentrações conhecidas dos compostos BTEX para adsorção no carvão ativado durante o período noturno.

Para o procedimento de dessorção dos compostos BTEX, os tubos foram rompidos para a retirada do carvão ativado contido na camada analítica e na camada de controle e, em seguida, foram transferidos para diferentes vials, contendo 1,0 mL do solvente investigado para análises individuais, conforme é mostrado na Figura 12.



**Figura 12.** Procedimento de rompimento dos tubos amostradores (a) e de dessorção dos compostos BTEX do carvão ativado utilizando solvente (b).

Depois da adição das duas seções de carvão ativado contendo os compostos BTEX aos vials, lacrou-se imediatamente para evitar a perda dos compostos por volatilização. Em seguida, os vials foram agitados ocasionalmente por 30 min para ocorrer a dessorção química dos compostos adsorvidos no carvão. Após a realização dos procedimentos de dessorção química para cada solvente, alíquotas de 1,0  $\mu\text{L}$  desta solução contendo os compostos BTEX presentes no seio da solução foram retiradas para análise cromatográfica e quantificação da taxa de recuperação (TR) de cada um. A partir dos resultados obtidos nas análises cromatográficas, utilizou-se a equação (1), para os cálculos da TR% de cada solvente.

$$TR(\%) = \frac{(massa\ injetada - massa\ recuperada)}{massa\ injetada} \times 100 \quad (1)$$

Com os resultados obtidos, construiu-se o gráfico TR em função da massa (em  $\mu\text{g}$ ) do analito recuperado, indicando o fator de recuperação do solvente. Os valores médios das TR de cada solvente foram utilizados para a correção das massas dos compostos BTEX. Os parâmetros utilizados para a verificação das TR, tais como tempo de dessorção, volume do solvente, tempo de agitação, etc., seguiram, na íntegra, as recomendações do método 1501 da NIOSH.



### **3.7. VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO**

Para se desenvolver, adaptar ou implementar um método conhecido é necessário um processo de avaliação que verifique sua eficiência na rotina do laboratório. A realização de uma avaliação denominada validação é imprescindível para ter certeza que o novo método analítico possa fornecer informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra. O objetivo da validação de um método analítico consiste em demonstrar que o mesmo é adequado para o seu propósito. Na Literatura são encontrados vários trabalhos que relatam a validação de métodos analíticos [203,204,205,206,207]. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA [208], “a validação deve garantir, através de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados”. Assim sendo, um método é considerado validado se seus parâmetros estiverem de acordo com os pré-requisitos estabelecidos.

Os parâmetros analíticos frequentemente empregados para validação de métodos de separação são: seletividade; linearidade; precisão; exatidão; limite de detecção e limite de quantificação. Estes parâmetros são também conhecidos como figuras analíticas de mérito [209,210], desempenho de mérito [211] e como características de desempenho [212]. Nesta pesquisa, os dados obtidos foram avaliados pelo programa de validação LABWIN-CQA (Controle de Qualidade Analítica).

#### **3.7.1. Parâmetros de análise**

##### **3.7.1.1. Seletividade**

A seletividade avalia a presença, na amostra, de espécies que poderiam interferir na determinação do analito e confirma que o pico de resposta seja exclusivamente do composto de interesse. Nos casos em que a seletividade não é certificada, parâmetros como linearidade, exatidão e a precisão ficam

comprometidas. A seletividade pode ser determinada realizando-se uma comparação entre a matriz isenta da substância de interesse e um padrão [207].

### 3.7.1.2. Linearidade

A linearidade está relacionada à capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito, dentro de uma faixa analítica especificada. Para a quantificação dos analitos é necessário o conhecimento da dependência entre a resposta medida e a sua concentração [207,210,213]. A relação matemática entre o sinal e a concentração do analito de interesse é expressa por meio de equações das retas denominadas *curvas analíticas* e seus respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ). Os coeficientes de uma curva analítica são obtidos matematicamente pela estimativa de um conjunto de medições experimentais conhecido como regressão linear.

Valores de  $R^2 > 0,990$  são considerados evidência de uma correlação fortíssima dos dados para linha de regressão, pois quanto mais próximo de 1,0 menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados [6,214]. A ANVISA [208] sugere um coeficiente de determinação acima de 0,99 e o INMETRO [215] um valor acima de 0,90.

### 3.7.1.3. Exatidão

A exatidão indica o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. A exatidão aparece sempre relacionada a valores de precisão, ou seja, é sempre considerada dentro de certos limites a um dado nível de confiança. Para avaliar a exatidão, os quatro métodos principais propostos são baseados no uso de material de referência certificado (MRC), na comparação do método proposto com um método de referência, no uso de ensaios de recuperação na matriz e em estudos colaborativos [215,216].

Os MRC são os materiais de controle preferidos, pois estão em conformidade com os padrões internacionais. No entanto, o alto custo e a disponibilidade limitada de matrizes e de analitos limitam seu uso [217]. Pode-se verificar a exatidão comparando-se os valores obtidos pelo método proposto com valores obtidos, para a mesma amostra, com outro método validado. Muitas vezes a utilização deste tipo de proposta torna-se mais complexo devido à dificuldade de se encontrar métodos de referência preexistentes.

A avaliação da exatidão utilizando estudos colaborativos implica na aceitação do número mínimo de oito laboratórios para desenvolver determinado método. Segundo a International Standards Organization – ISO [218], na impossibilidade de se reunir tal número de laboratórios, o estudo poderá ser realizado com o número mínimo absoluto de cinco participantes (analistas). O maior problema para estabelecer estudos colaborativos é certificar que a concentração do analito, a ser determinada na amostra, continue estável durante a realização do estudo.

Para a avaliação da exatidão neste trabalho foram realizados ensaios de recuperação e com o método comparativo de dessorção térmica acoplado a CG/DIC. A recuperação está relacionada com a exatidão, pois indica a quantidade de determinado analito, recuperado no processo, em relação à quantidade real presente na amostra. O erro sistemático percentual inerente ao processo é expresso como a exatidão. Este erro ocorre pela perda da substância devido à baixa recuperação da extração, substâncias interferentes na amostra ou por medidas volumétricas imprecisas. Para calcular a quantidade percentual recuperada pelo processo, utilizou-se a equação 2 [216,217,219,220,221]:

$$Rec(\%) = \frac{|valor\ obtido - valor\ real|}{valor\ real} \times 100 \quad (2)$$

#### 3.7.1.4. Precisão

A precisão é a avaliação pela proximidade dos resultados obtidos em uma série de ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras

semelhantes ou padrões e é estimado pelo desvio padrão absoluto (s) (equação 3), que utiliza um número significativo de medições.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (xi - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3)$$

Na validação de métodos, a precisão é verificada em três níveis diferentes: repetitividade, precisão intermediária (precisão interdias) e reprodutibilidade.

A repetitividade indica a concordância entre os resultados de medições contínuas de um mesmo método, realizadas sob as mesmas condições de medições, conhecidas como condições de repetitividade, ou seja, mesmo analista, mesmo procedimento, mesmo local, mesmo instrumento usado sob as mesmas condições, com repetições em um curto intervalo de tempo. O INMETRO [215] recomenda sete ou mais repetições para o cálculo da estimativa do desvio padrão.

A precisão intermediária representa o resultado das variações dentro do laboratório devido a eventos como: diferentes dias, diferentes analistas, diferentes equações ou uma combinação destes fatores [86]. A finalidade da validação da precisão intermediária é investigar se em um mesmo laboratório o método fornecerá os mesmos resultados. O número de ensaios utilizados para a avaliação da precisão intermediária é sugerido pela ANVISA e pode ser indicado pela estimativa do desvio padrão relativo (DPR).

Segundo o INMETRO [215], a reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuadas sob condições variadas, tais como: mudança de operador, local, equipamento, etc. Idealmente, a precisão do método é obtida em um programa interlaboratorial (executado pelo mesmo método em todos os laboratórios). Não havendo possibilidade disto, pode ser obtida através de análise intralaboratorial, onde analistas diferentes realizam os testes em dias diferentes e, talvez, até com instrumentos diferentes.

Para a verificação da precisão deste método, foram realizados testes em replicatas com cinco analistas diferentes em dias distintos, utilizando uma única faixa de concentração para cada composto investigado. O teste de Dixon foi utilizado para

eliminar valores extremos (*outliers*). Os valores foram determinados avaliando o desvio padrão relativo (ou coeficiente de variação) de uma série de medidas, utilizando a equação 4:

$$DPR(\%) \text{ ou } CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} 100 \quad (4)$$

onde, DPR é o desvio padrão relativo;  $s$  o desvio padrão e  $\bar{x}$  é a concentração média determinada.

Em geral, o valor máximo aceitável de DPR dependerá da metodologia utilizada, da concentração do analito na amostra, do tipo de matriz e da finalidade do método, contudo, não se deve ultrapassar 5%. No entanto, dependendo da complexidade da amostra, nos métodos de análises de traços são aceitos DPR de até 20%. A avaliação da precisão do método analítico para determinação das concentrações de BTEX foi realizada com base na repetibilidade e reprodutibilidade dos dados [207].

#### 3.7.1.5. Limite de Detecção (LD)

O limite de detecção representa a menor concentração do analito que pode ser detectada em uma amostra, mas não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas. Existem três maneiras para se determinar o LD: método visual, método utilizando parâmetros da curva analítica e o método que emprega a relação sinal/ruído.

O método visual é empregado para determinar o LD utilizando a matriz com adição de concentrações conhecidas da substância de interesse, de maneira que se possa diferenciar entre ruído e sinal analítico pela visualização da menor concentração detectável. Pode-se realizar este procedimento através do instrumento usando parâmetros de detecção no método de integração.

O LD pode ser expresso pela equação 5, utilizando *parâmetros da curva analítica*:

$$LD = \frac{3s}{S} \quad (5)$$

Onde  $s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$  e indica o desvio padrão das respostas e  $S$  a inclinação da curva de calibração. A estimativa de  $s$  pode ser obtida pelo cálculo do desvio padrão das respostas em amostras de brancos ou pelos valores da intersecção da reta no eixo dos  $y$  de várias retas de calibração.

O LD também pode ser determinado utilizando o método da *relação sinal/ruído*. A aplicação deste método está condicionada a procedimentos analíticos que exibem o ruído da linha de base. Para a determinação da relação sinal/ruído, é realizada uma comparação entre a medição dos sinais de amostras em baixas concentrações conhecidas do composto de interesse na matriz e um branco destas amostras. Desta forma, é encontrada uma concentração mínima na qual a substância pode ser detectada.

### 3.7.1.6. Limite de Quantificação (LQ)

É possível adotar os mesmos critérios de LD para o LQ, aplicando a relação 10:1. O LQ pode ser calculado empregando o método visual, a relação sinal-ruído ou a relação entre a estimativa do desvio padrão da resposta e a inclinação da curva analítica, em níveis próximos ao LQ, a partir da equação 6:

$$LQ = \frac{10s}{S} \quad (6)$$

### 3.8. APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS

#### 3.8.1. Procedimentos de amostragem dos compostos BTEX

O método de coleta de amostra utilizado como referência foi o Método 1501 do Manual de Métodos Analíticos do National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH [17]. Os compostos BTEX foram coletados com o auxílio de uma bomba de sucção a vácuo de baixa vazão da marca SKC, modelo AirCheck, com controlador e medidor de fluxo e uma mangueira conectada simultaneamente a dois tubos amostradores de vidro presos na lapela, próximo a área de respiração do frentista.

Os tubos de amostragem utilizados para as análises por dessorção química contendo o material adsorvente tiveram suas extremidades abertas apenas no ato da coleta, os quais foram acoplados a entrada de ar da bomba utilizando-se um conector inerte para uma vedação completa. Os tubos de amostragem para as análises por dessorção térmica contendo o carvão ativado também foram abertos no momento do ato da coleta e presos a entrada de ar da bomba utilizando-se um conector inerte para vedação completa. O ar ambiente foi coletado durante uma jornada de trabalho (mínimo de 6 h e máximo de 8 h), numa faixa de vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> com os tubos de amostragem fixados na zona de respiração dos respectivos frentistas (Figura 13). As amostragens ocorreram de forma simultânea para eliminar as possibilidades de diferenças quantitativas ou qualitativas das amostras em função das variações climatológicas ou do número de abastecimentos do posto investigado.



**Figura 13.** Procedimento de coleta dos compostos BTEX na zona de respiração dos frentistas utilizando amostragem ativa em postos de combustíveis da cidade de Amargosa, Bahia.

O fluxo de amostragem foi selecionado baseado no método NIOSH 1501 e na literatura vigente usada para determinação de BTEX em postos de gasolina e em ambientes urbanos e industriais. O método NIOSH 1501 preconiza valores de fluxo de amostragem na faixa de 10-200 mL min<sup>-1</sup>. No entanto, a literatura apresenta diversos trabalhos de determinação de BTEX usando amostragem ativa com tubos de carvão ativado com fluxos variando de 100 a 1000 mL min<sup>-1</sup> [52,222,223,224]. Neste trabalho, utilizou-se uma vazão média de 50 mL min<sup>-1</sup> por tubo coletor. Este valor encontra-se dentro da faixa sugerida pelo Método NIOSH 1501 para bombas de sucção de baixa vazão.

Durante esta fase foram realizadas, paralelamente, amostragens utilizando-se tubo para análise por dessorção química e por dessorção térmica, contendo carvão ativado, sem exposição aos poluentes, como prova em branco de campo para verificação da contaminação dos compostos BTEX em um ponto afastado das áreas de localização dos postos revendedores de combustíveis, e contrário à direção dos ventos oriundos dos postos de combustíveis analisados.



A calibração da bomba de amostragem foi realizada antes e após cada coleta com um auxílio de um bolhômetro. O erro percentual referente à variação das vazões foi calculado utilizando a equação 7 e os valores ficaram entre 1,6-2,8%. No final do tempo de amostragem, os tubos tiveram suas extremidades vedadas com tampas de material inerte e envoltas em filme plástico, seguidos de folhas de alumínio e refrigerados até a análise.

$$\%Erro = \left| \frac{Vazão\ inicial - Vazão\ final}{Vazão\ inicial} \right| \times 100 \quad (7)$$

Para a obtenção de amostras representativas de uma jornada de 6 a 8 h de trabalho, as coletas das amostras ocorreram nos horários de maior fluxo de abastecimento conforme indicação dos gerentes e dos funcionários dos postos de revenda, ou seja, das 13 às 22 h. As temperaturas e umidades relativas do ar de cada dia foram medidas utilizando-se um termo-higrômetro, Marca INCOTERM, Modelo 7666. Os dados meteorológicos e operacionais das amostragens utilizados para os cálculos das concentrações dos compostos BTEX foram registrados no Formulário de Monitoramento, conforme modelo mostrado no APÊNDICE E.

### **3.8.2. Dessorção e análise dos tubos adsorventes**

#### **3.8.2.1. Extração dos compostos BTEX para análise por dessorção química e por dessorção térmica**

Após as amostragens, os tubos utilizados foram conduzidos para o laboratório da Braskem e as seções referentes às camadas analíticas, contendo 100 mg do carvão ativado, e a seções referentes aos brancos, contendo 50 mg do carvão ativado, foram transferidos para vials de 1,5 mL com 1,0 mL do solvente usado para a dessorção química dos compostos BTEX. Em seguida, foram agitados por 30 min. Cada amostra foi injetada em triplicata. Os tubos utilizados para análise por

dessorção térmica foram acondicionados no dessorvedor térmico para realização das análises.

### 3.8.2.2. Cálculo das concentrações dos compostos BTEX

Para a determinação das concentrações dos compostos BTEX presentes no ar ambiente dos postos de combustíveis, calculou-se inicialmente a quantidade de cada composto BTEX ( $M_a$ , em  $\mu\text{g}$ ), somando-se a massa encontrada na seção analítica do tubo adsorvente ( $M_c$ , em  $\mu\text{g}$ ), com a massa encontrada na seção correspondente a seção de controle do tubo ( $M_b$ , em  $\mu\text{g}$ ), conforme equação 8:

$$M_a = M_c + M_b \quad (8)$$

Após a determinação da massa coletada, foram realizadas correções em função da taxa de recuperação (TR) do solvente estudado, para o cálculo da massa real do composto,  $M_s$  ( $\mu\text{g}$ ), segundo equação 9:

$$M_s = \frac{M_a}{TR} \quad (9)$$

Finalmente, com o valor da massa real coletada ( $M_s$ ), foram realizados os cálculos para determinação das concentrações ( $C$ , em  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) dos compostos BTEX em função do volume de ar amostrado, corrigidos pelas CNTP multiplicando-se o volume amostrado pela pressão ambiente e dividindo pela temperatura ambiente média (em Kelvin). Com o valor do volume corrigido pelas CNTP, as concentrações dos compostos são calculadas de acordo com a equação 10.

$$C = \frac{M_s}{V} \times 1000 \quad (10)$$

## CAPÍTULO IV

---

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

**"O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano."  
(Isaac Newton)**

---

## CAPITULO IV

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

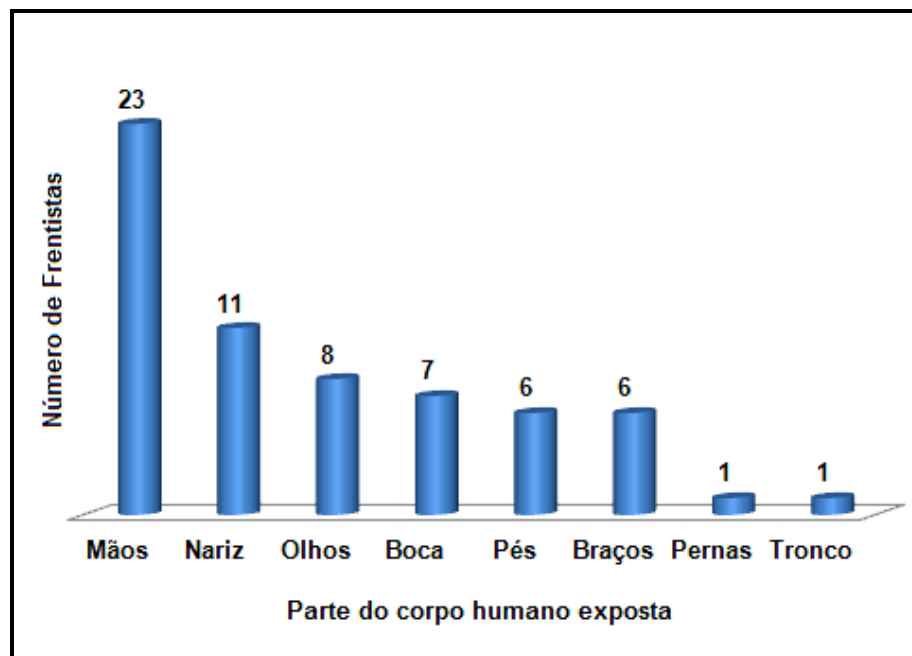
#### 4.1. PERCEPÇÃO DOS FRENTISTAS QUE TRABALHAM EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS EM CIDADES DO RECÔNCAVO SUL DA BAHIA SOBRE OS EFEITOS NA SAÚDE

Um estudo prospectivo qualitativo/quantitativo foi realizado em um período de oito meses, entre setembro de 2011 e maio de 2012. Para a obtenção dos resultados desta pesquisa, 23 frentistas foram entrevistados em postos de combustíveis de oito cidades do Recôncavo Sul e do vale do Jiquiriçá, Bahia. As entrevistas foram realizadas nas cidades de Amargosa, Mutuípe, Jiquiriçá, Varzedo, São Miguel das Matas, Elísio Medrado, Brejões e São Felipe. Foram investigados indivíduos do sexo masculino e feminino, com idade variando de 20 a 46 anos de idade.

A pesquisa foi dividida em três etapas: a) *Caracterização do grupo de estudo e locais de pesquisa*; b) *Aplicação dos questionários*; e c) *Análise estatística*, conforme metodologia proposta por Portes [200]. Para caracterizar o grupo, foram aplicados questionários com perguntas fechadas no próprio local de trabalho, com o devido consentimento do proprietário do estabelecimento. Os resultados obtidos através da aplicação do questionário são apresentados em forma de gráficos, com valores percentuais ou absolutos para cada variável investigada.

Dos 23 entrevistados, 87% foram do sexo masculino e 77% possuíam idade entre 20 e 30 anos. Os resultados apontaram que 78% dos entrevistados tinham consciência que o contato diário com os vapores dos combustíveis poderia afetar sua saúde e a maioria sabe que os vapores emitidos podem penetrar em seus corpos pelo nariz e pela pele e também afetar os olhos. Na Figura 14, são mostrados os resultados das respostas dos frentistas em relação às partes do corpo

que são expostas ao contato com os combustíveis e estão sujeitas à contaminação. Os entrevistados puderam optar por mais de uma resposta.

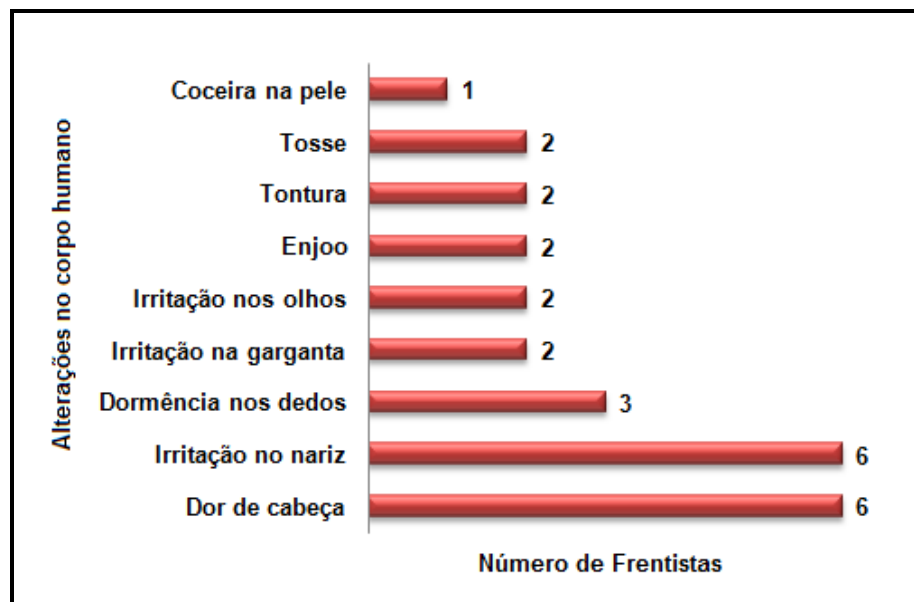


**Figura 14.** Percepção dos frentistas em relação às partes do corpo humano expostas ao contato com os combustíveis.

De acordo com a Figura 14, pode-se verificar que 100% dos entrevistados apontaram que o combustível pode entrar em seus corpos pela pele através das mãos. Além disso, observou-se que 48% assinalaram que a penetração pode ocorrer também pelo nariz e 35% acreditam que a contaminação aconteça pelos olhos. O contato dos combustíveis com a pele pode causar irritação, ressecamento e dermatite; e o contato com os olhos pode causar irritação com congestão da conjuntiva [225]. Além disso, a inalação pode provocar irritação aos olhos, nariz e garganta e causar tonturas [226].

Os frentistas também foram indagados acerca das alterações ocasionadas em seu corpo quando estão em contato com os combustíveis durante uma jornada de trabalho de 8 h/dia. Constatou-se que cerca de 40% dos frentistas sentiram algum tipo de alteração e 40% não perceberam nenhuma alteração. Na Figura 15 são apresentados, de forma absoluta, os principais sintomas relatados pelos

frentistas que perceberam alguma alteração. Eles puderam optar por mais de uma resposta.



**Figura 15.** Percepção dos frentistas em relação às alterações no seu corpo durante a jornada de trabalho.

Observa-se que os entrevistados indicaram que durante sua atividade profissional os principais sintomas são dor de cabeça e irritação do nariz. Dormência nos dedos, irritação nos olhos e garganta, enjoo, tontura e tosse são outros sintomas relatados. Segundo Lynge *et al.* [227], dos COV presentes na atmosfera oriundos de postos de combustíveis, o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) apresentam os maiores índices de toxicidade. Destes, o benzeno é comprovadamente cancerígeno segundo algumas agências de saúde ocupacional e estudo sobre o câncer [16,17]. Estes sintomas expressados pelos frentistas durante ou após a jornada de trabalho são descritos na literatura e, provavelmente, estão relacionados com o contato direto com os vapores que são inalados ou absorvidos pela pele. A exposição a vapores de gasolina até o limite de 2 ppm inalados durante um período de dois anos não foram letais a cobaias. No entanto, para vapores de gasolina, acima de 100 ppm, inalados durante um ano, foram observados sérias

lesões pulmonares [200,228]. Apesar disso, apenas 48% dos frentistas relataram que fazem exames periódicos e, deste total, metade faz exames semestrais.

No decorrer da pesquisa, pôde-se constatar que os frentistas apresentavam alguns hábitos, tais como verificar o volume do tanque com o ouvido, e usar a mesma flanela que é utilizada para evitar o derrame do combustível para limpar o suor do rosto, dos braços e das mãos; fatos que certamente potencializam a contaminação dos mesmos. Além disso, não foi constatada a utilização correta de equipamentos de proteção individual (EPI) durante suas atividades e 83% dos entrevistados nunca fizeram treinamento básico de segurança e meio ambiente (TBSMA). O uso de EPI e o TBSMA pelos frentistas podem minimizar e prevenir os riscos relacionados à contaminação pelos combustíveis.

A presença de COV na atmosfera do posto de combustíveis e a permanência dos frentistas junto às bombas de combustíveis em turno de 8 h diárias indicam a necessidade de um estudo mais aprofundado sobre os riscos do contato com os combustíveis em termos ocupacionais e a saúde do trabalhador. Sendo assim, o presente estudo mostra-se como um ponto de partida para a oferta de cursos de biossegurança para os frentistas de cidades do Recôncavo e Vale do Jiquiriçá pelos empregadores e pelas respectivas Secretarias de Saúde e de Meio Ambiente das Prefeituras ou Universidades, na tentativa de acentuar a segurança e melhorar a qualidade de vida destes profissionais. Além disso, esta pesquisa também serviu como atividade motivadora para o desenvolvimento de um método de análise de BTEX no ar ambiente para averiguar os níveis de contaminação destes locais.

## **4.2. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX**

### **4.2.1. Preparo dos padrões de BTEX para cada solvente estudado**

As soluções-padrão de BTEX utilizadas neste estudo foram preparadas utilizando os seguintes solventes: acetona, etanol, metanol, isopropanol, n-hexano, ciclohexano, clorofórmio e diclorometano. Estes solventes apresentam diferentes

propriedades físico-químicas, tais como, pressão de vapor, ponto de ebulição, polaridade e, também, diferentes graus de toxicidade em humanos. O preparo destas soluções-padrão seguiram os procedimentos descritos no item 3.6.2. Na Tabela 11 são mostradas as concentrações de BTEX para cada solução-padrão preparada em diferentes solventes. Os valores foram corrigidos em função da pureza dos solventes e da densidade dos analitos encontrados nas Tabelas 6 e 10.

**Tabela 11.** Concentração dos compostos BTEX presentes nas soluções-estoque dos solventes estudados.

Solvente	Concentração (mg mL <sup>-1</sup> )					
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	m-Xileno	o-Xileno
Acetona	3,5425	34,442	34,445	35,168	34,265	34,201
Etanol	3,5703	34,382	34,395	34,312	34,286	34,809
Metanol	3,6887	34,426	34,437	34,313	34,313	34,952
Isopropanol	3,5800	34,442	34,390	34,329	34,265	34,845
n-Hexano	3,6424	34,390	34,362	34,217	34,261	34,869
Ciclohexano	3,6133	34,350	34,386	34,321	34,245	34,813
Clorofórmio	3,6716	34,378	34,414	34,317	34,333	34,897
Diclorometano	3,5601	34,426	34,441	34,869	34,325	34,913

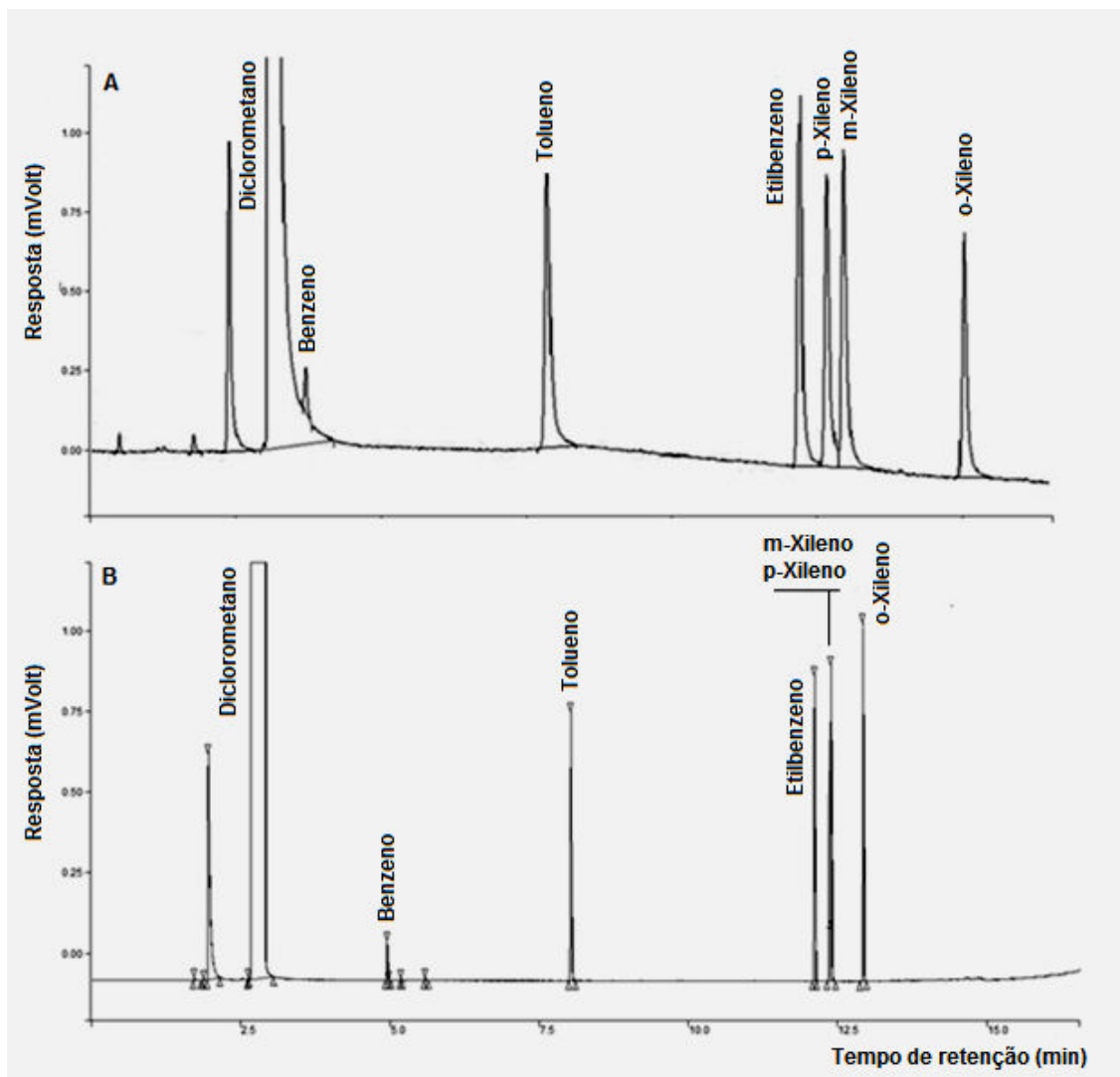
#### 4.2.2. Avaliação da separação dos compostos BTEX utilizando colunas cromatográficas com diferentes polaridades

As colunas capilares utilizadas atualmente em cromatografia a gás apresentam altas eficiências de separação, sendo empregadas em grande número de análises nas mais diversas áreas da ciência [229,230,231,232].

Após a realização do estudo para verificação do solvente com melhor taxa de recuperação, uma investigação foi conduzida para avaliar a influência da polaridade da coluna cromatográfica na resolução e seletividade dos analitos com o objetivo de selecionar a melhor condição de separação e, principalmente, verificar a forma mais adequada para a separação do benzeno, compostos comprovadamente carcinogênico.



Neste trabalho, foram testadas duas colunas com polaridades das fases estacionárias diferentes. Inicialmente, verificou-se a separação dos analitos utilizando uma coluna capilar DB-1, com fase estacionária apolar de dimetilpolisiloxano e, posteriormente, com uma coluna comparativa DB-Wax, com fase estacionária polar de polietilenoglicol. Em ambas as colunas conseguiu-se a separação dos analitos desejados. Na coluna com fase de polietilenoglicol a separação dos xilenos ocorreu de forma satisfatória, no entanto ocorreu superposição de sinais dos picos do solvente e do benzeno, dificultando a quantificação (Figura 16A). Por outro lado, na coluna com fase de dimetilpolisiloxano, a separação dos compostos meta e para-xilenos não foi muito eficiente, mesmo assim, conseguiu-se a integração e quantificação dos picos destes compostos (Figura 16B).



**Figura 16.** (A) Cromatograma de BTEX utilizando coluna capilar DB-Wax; (B) Cromatograma de BTEX utilizando coluna capilar DB-1. Condições cromatográficas: Temperatura do injetor 260 °C; Split inicial 50:1 e split após 10 min. 5:1; Temperatura inicial do forno 35 °C por 3,2 min; depois aquecido a 60 °C a 6,2 °C min<sup>-1</sup> e aquecido a 220 °C a 30 °C min<sup>-1</sup>.

Uma vez que o benzeno é comprovadamente um composto carcinogênico em qualquer concentração e os xilenos são classificados como potenciais substâncias carcinogênicas, pode-se concluir que a melhor condição para a realização das análises seria a utilização da coluna com fase estacionária de dimetilpolisiloxano, pois a quantificação de benzeno ocorreria com maior certeza, devido a sua melhor resolução e seletividade no solvente selecionado.

### 4.2.3. Construção das curvas de calibração

Da Tabela 12 até a Tabela 19 são mostrados os valores dos coeficientes de determinação,  $R^2$ , e as curvas de calibração dos compostos BTEX para todos os solventes estudados. O valor de  $x$  corresponde a área do pico cromatográfico e o eixo  $y$  indica a concentração dos compostos BTEX, em  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Todos os valores encontrados estão em conformidade com os valores sugeridos pelas agências regulamentadoras, sendo que, dos solventes investigados, o metanol, o etanol e o n-hexano apresentaram as melhores linearidades.

**Tabela 12.** Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as equações das retas dos compostos BTEX utilizando acetona como solvente.

Analito	Curva de Calibração	Coefficiente de Determinação ( $R^2$ )
Benzeno	$y = 0,1144 x - 0,4436$	0,9949
Tolueno	$y = 0,1127 x - 4,4524$	0,9919
Etilbenzeno	$y = 0,1119 x - 3,5846$	0,9930
m-Xileno	$y = 0,1116 x - 4,1564$	0,9922
p-Xileno	$y = 0,1082 x - 1,7689$	0,9962
o-Xileno	$y = 0,1099 x - 4,6691$	0,9923

$y$  = concentração do analito e  $x$  = área do pico cromatográfico.

**Tabela 13.** Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as equações das retas dos compostos BTEX utilizando etanol como solvente.

Analito	Curva de Calibração	Coefficiente de Determinação ( $R^2$ )
Benzeno	$y = 0,1101 x + 0,6335$	0,9939
Tolueno	$y = 0,1109 x + 4,0794$	0,9971
Etilbenzeno	$y = 0,1106 x + 3,9204$	0,9969
m-Xileno	$y = 0,1125 x + 5,0954$	0,9971
p-Xileno	$y = 0,1059 x + 7,2309$	0,9940
o-Xileno	$y = 0,1054 x + 7,1127$	0,9927

$y$  = concentração do analito e  $x$  = área do pico cromatográfico.

**Tabela 14.** Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as equações das retas dos compostos BTEX utilizando metanol como solvente.

Analito	Curva de Calibração	Coefficiente de Determinação ( $R^2$ )
Benzeno	$y = 0,0996 x - 0,2553$	0,9962
Tolueno	$y = 0,0977 x - 2,0827$	0,9961
Etilbenzeno	$y = 0,1046 x - 2,1100$	0,9982
m-Xileno	$y = 0,0907 x - 0,5825$	0,9996
p-Xileno	$y = 0,1071 x - 3,9545$	0,9911
o-Xileno	$y = 0,0975 x - 1,7691$	0,9976

$y$  = concentração do analito e  $x$  = área do pico cromatográfico.

**Tabela 15.** Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as equações das retas dos compostos BTEX utilizando isopropanol como solvente.

Analito	Curva de Calibração	Coeficiente de Determinação ( $R^2$ )
Benzeno	$y = 0,0959 x + 0,7783$	0,9943
Tolueno	$y = 0,0940 x + 8,8558$	0,9916
Etilbenzeno	$y = 0,0971 x + 8,1603$	0,9929
m-Xileno	$y = 0,0895 x + 7,3104$	0,9930
p-Xileno	$y = 0,1147 x + 0,2510$	0,9995
o-Xileno	$y = 0,0935 x + 3,4139$	0,9966

y = concentração do analito e x = área do pico cromatográfico.

**Tabela 16.** Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as equações das retas dos compostos BTEX utilizando n-hexano como solvente.

Analito	Curva de Calibração	Coeficiente de Determinação ( $R^2$ )
Benzeno	$y = 0,1201 x + 0,3422$	0,9979
Tolueno	$y = 0,1203 x + 4,1932$	0,9964
Etilbenzeno	$y = 0,1223 x + 5,0217$	0,9955
m-Xileno	$y = 0,1210 x + 4,7951$	0,9953
p-Xileno	$y = 0,1222 x + 5,1369$	0,9953
o-Xileno	$y = 0,1194 x + 5,4884$	0,9950

y = concentração do analito e x = área do pico cromatográfico.

**Tabela 17.** Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as equações das retas dos compostos BTEX utilizando ciclohexano como solvente.

Analito	Curva de Calibração	Coeficiente de Determinação ( $R^2$ )
Benzeno	$y = 0,1339 x - 0,1863$	0,9943
Tolueno	$y = 0,1227 x - 6,0630$	0,9912
Etilbenzeno	$y = 0,1269 x - 5,2029$	0,9932
m-Xileno	$y = 0,1236 x - 5,3721$	0,9929
p-Xileno	$y = 0,1236 x - 5,8056$	0,9924
o-Xileno	$y = 0,1180 x - 5,2155$	0,9948

y = concentração do analito e x = área do pico cromatográfico.

**Tabela 18.** Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as equações das retas dos compostos BTEX utilizando clorofórmio como solvente.

Analito	Curva de Calibração	Coeficiente de Determinação ( $R^2$ )
Benzeno	$y = 0,1295 x + 0,1810$	0,9971
Tolueno	$y = 0,1303 x - 1,1040$	0,9934
Etilbenzeno	$y = 0,1345 x - 1,8243$	0,9918
m-Xileno	$y = 0,1329 x - 2,0520$	0,9912
p-Xileno	$y = 0,1321 x - 1,6004$	0,9923
o-Xileno	$y = 0,1322 x - 2,2817$	0,9914

y = concentração do analito e x = área do pico cromatográfico.

**Tabela 19.** Valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as equações das retas dos compostos BTEX utilizando diclorometano como solvente.

<b>Analito</b>	<b>Curva de Calibração</b>	<b>Coefficiente de Determinação (<math>R^2</math>)</b>
Benzeno	$y = 0,0962 x - 1,2140$	0,9924
Tolueno	$y = 0,1050 x - 15,924$	0,9916
Etilbenzeno	$y = 0,1040 x - 14,140$	0,9920
m-Xileno	$y = 0,1014 x - 15,661$	0,9924
p-Xileno	$y = 0,1011 x - 12,090$	0,9934
o-Xileno	$y = 0,1013 x - 12,861$	0,9940

y = concentração do analito e x = área do pico cromatográfico.

#### 4.2.4. Avaliação da taxa de recuperação com diferentes solventes

Levando em consideração que diferentes mecanismos de sorção podem ocorrer entre os compostos BTEX e o carvão ativado contido no tubo de amostragem, solventes com diferentes polaridades foram selecionados para se avaliar a eficiência de extração de cada analito. Os solventes testados foram: acetona, etanol, metanol, isopropanol, n-hexano, ciclohexano, clorofórmio e diclorometano. As análises foram realizadas utilizando as condições cromatográficas descritas anteriormente na Tabela 7 da seção 3.2.1. Os parâmetros cromatográficos foram otimizados para obtenção de picos cromatográficos com melhores resoluções e redução do tempo de corridas das análises. Foi utilizado a coluna capilar DB-1 (40 m x 0,100 mm x 0,20  $\mu$ m), por ter apresentado melhor resolução e seletividade para o composto benzeno. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 20, como média das taxas de recuperação de cada um dos analitos nos três níveis de concentrações avaliados. Para o  $CS_2$ , alguns trabalhos encontrados na literatura reportam taxas de recuperação dos compostos BTEX na ordem de 98% [21,176,182,233,234,235].

**Tabela 20.** Taxa de recuperação média (%)  $\pm$  DP (Desvio Padrão) referente a dessorção química dos compostos BTEX extraídos de carvão ativado com diferentes solventes utilizando três níveis contendo alíquotas de 4, 6 e 8  $\mu$ L da solução-estoque, em duplicata.

SOLVENTE	Analito					
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m-Xileno	p-Xileno	o-Xileno
Acetona	51,23 $\pm$ 0,02	38,03 $\pm$ 0,01	47,70 $\pm$ 0,01	23,57 $\pm$ 0,07	20,63 $\pm$ 0,04	14,43 $\pm$ 0,01
Etanol	30,21 $\pm$ 0,02	32,15 $\pm$ 0,01	25,98 $\pm$ 0,03	12,03 $\pm$ 0,01	7,35 $\pm$ 0,01	5,12 $\pm$ 0,01
Metanol	25,13 $\pm$ 0,04	13,73 $\pm$ 0,01	14,40 $\pm$ 0,01	8,37 $\pm$ 0,01	6,20 $\pm$ 0,01	5,67 $\pm$ 0,01
Isopropanol	16,47 $\pm$ 0,01	13,57 $\pm$ 0,01	16,17 $\pm$ 0,02	12,70 $\pm$ 0,03	5,00 $\pm$ 0,01	5,67 $\pm$ 0,01
Clorofórmio	67,77 $\pm$ 0,06	67,57 $\pm$ 0,05	87,13 $\pm$ 0,03	64,23 $\pm$ 0,04	59,27 $\pm$ 0,04	46,73 $\pm$ 0,04
Diclorometano	84,03 $\pm$ 0,02	79,50 $\pm$ 0,01	91,00 $\pm$ 0,01	77,57 $\pm$ 0,01	75,77 $\pm$ 0,01	76,00 $\pm$ 0,02
n-Hexano	33,70 $\pm$ 0,07	33,83 $\pm$ 0,06	53,27 $\pm$ 0,05	30,30 $\pm$ 0,04	27,53 $\pm$ 0,05	17,23 $\pm$ 0,03
Ciclohexano	17,43 $\pm$ 0,01	10,00 $\pm$ 0,01	13,30 $\pm$ 0,003	6,37 $\pm$ 0,01	6,03 $\pm$ 0,02	4,33 $\pm$ 0,002

A partir dos resultados apresentados na Tabela 20, pôde-se observar que quando se empregou os solventes mais polares, tais como etanol, metanol e isopropanol, as TR não passaram de 32%. Baixas eficiências de dessorção também foram observadas quando se empregou solventes apolares, tais como n-hexano ou ciclohexano. Para o ciclohexano, as TR ficaram entre 4 e 17%, enquanto que para o n-hexano, as TR encontraram foram entre 17 e 53%. No entanto, pode-se verificar que com o emprego de solventes com média polaridade, como o diclorometano e clorofórmio, as eficiências de dessorção para os compostos BTEX foram mais altas, sendo que os melhores resultados foram encontrados quando se utilizou o diclorometano, com TR maiores que 75% para todos os analitos.

De acordo com Helffrich [236], o carvão ativado é considerado um trocador iônico natural, sendo esta propriedade enriquecida pela ativação química. A superfície de carvão tem uma camada de elétrons  $\pi$  deslocalizada que pode ser distorcida e gerar densidades eletrônicas positivas e negativas temporárias que podem atrair íons livres em solução ou suspensão. Como os compostos BTEX possuem características similares ao carvão ativo por também possuir anel aromático, eles são retidos eficientemente nesse suporte. No caso do diclorometano, que possui polaridade intermediária, é provável que ele aja isolando as nuvens  $\pi$  das moléculas dos compostos BTEX e da superfície do carvão ativo, desfavorecendo as distorções das mesmas. Por isso, a dessorção com diclorometano é mais eficiente.

O método 1501 da NIOH para determinação de BTEX em ar preconiza que o solvente precisa apresentar uma taxa de recuperação igual ou maior do que 75% para que o método seja considerado adequado. Dos solventes estudados, o diclorometano foi o que apresentou os resultados dentro do estabelecido pelo método proposto. Além disso, deve-se considerar também que, quando comparado com o dissulfeto de carbono, que é o solvente recomendado pelo método 1501 da NIOSH, o diclorometano é menos tóxico e possui manipulação mais fácil. Dessa forma, o diclorometano foi selecionado como solvente extrator alternativo ao dissulfeto de carbono para determinação de BTEX em ar ambiente de postos revendedores de combustíveis.

#### 4.2.5. Taxa de recuperação dos compostos BTEX pelo diclorometano

Na Tabela 21 são apresentadas as massas reais utilizadas e as massas obtidas experimentalmente nos ensaios de determinação da taxa de recuperação na etapa de dessorção dos compostos BTEX, conforme descrito na seção 3.6.4. deste trabalho. O método 1501 da NIOSH recomenda a verificação das eficiências de dessorção química pelos ensaios de recuperação dos analitos em três níveis distintos de concentração dentro de um intervalo linear da curva de calibração construída para o solvente estudado. A intenção foi verificar se as eficiências de dessorção permaneceriam na mesma ordem quando ocorresse variação das concentrações dos analitos ou se ocorreria saturação da camada analítica do carvão ativado presente nos tubos de dessorção em função do aumento da concentração do analito. Nos ensaios realizados foram encontrados os valores médios de recuperação para cada composto na mesma ordem de grandeza nos três diferentes níveis de concentração, os quais passaram a ser utilizados para os cálculos das concentrações reais de benzeno no ar ambiente.

**Tabela 21.** Resultados obtidos nos ensaios de taxa de recuperação dos compostos BTEX na etapa de dessorção utilizando diclorometano como solvente.

<b>BENZENO</b>	<b>Massa Real (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Massa Recuperada (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Taxa de Recuperação (%)</b>
Nível 1	15,0	12,4 $\pm$ 0,6	82,7
Nível 2	22,0	18,2 $\pm$ 0,4	82,7
Nível 3	29,0	25,2 $\pm$ 0,5	86,7
<b>Média</b>			<b>84,0</b>

<b>TOLUENO</b>	<b>Massa Real (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Massa Recuperada (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Taxa de Recuperação (%)</b>
Nível 1	143,0	113,0 $\pm$ 9,9	79,0
Nível 2	214,0	167,0 $\pm$ 2,0	78,0
Nível 3	286,0	233,0 $\pm$ 5,7	81,5
<b>Média</b>			<b>79,5</b>

<b>ETILBENZENO</b>	<b>Massa Real (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Massa Recuperada (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Taxa de Recuperação (%)</b>
Nível 1	143,0	130,8 $\pm$ 10,3	91,4
Nível 2	214,0	192,5 $\pm$ 3,5	90,0
Nível 3	286,0	262,0 $\pm$ 7,1	91,6
<b>Média</b>			<b>91,0</b>



Continuação da Tabela 21.

<b>m-XILENO</b>	<b>Massa Real (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Massa Recuperada (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Taxa de Recuperação (%)</b>
Nível 1	142,0	110,0 $\pm$ 8,5	77,5
Nível 2	214,0	163,5 $\pm$ 2,5	76,4
Nível 3	285,0	224,5 $\pm$ 6,4	78,8
<b>Média</b>			<b>77,6</b>

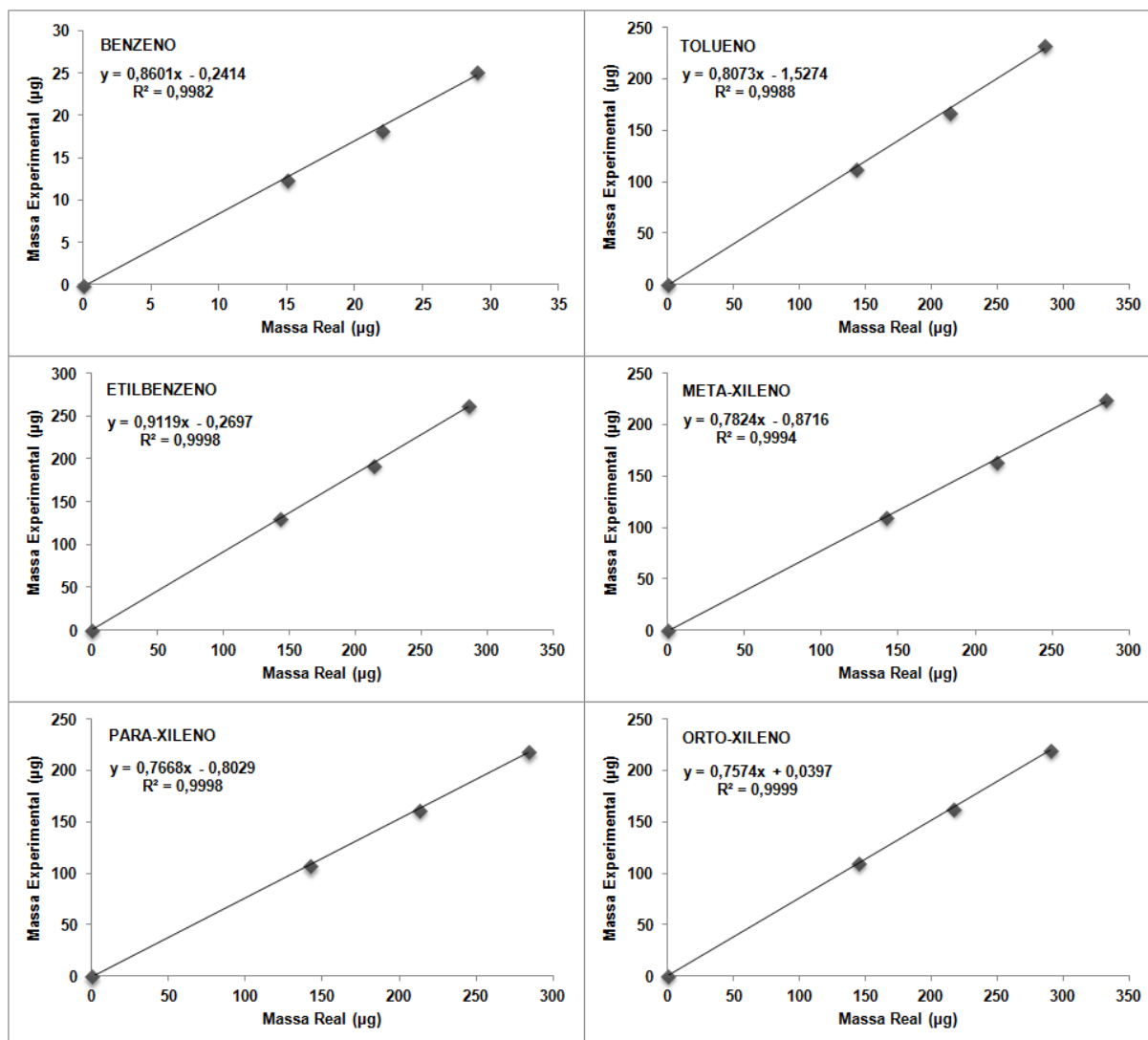
  

<b>p-XILENO</b>	<b>Massa Real (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Massa Recuperada (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Taxa de Recuperação (%)</b>
Nível 1	142,0	107,0 $\pm$ 7,1	75,4
Nível 2	213,0	161,5 $\pm$ 2,5	75,8
Nível 3	284,0	218,3 $\pm$ 6,0	76,8
<b>Média</b>			<b>76,0</b>

<b>o-XILENO</b>	<b>Massa Real (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Massa Recuperada (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Taxa de Recuperação (%)</b>
Nível 1	145,0	110,5 $\pm$ 7,8	76,2
Nível 2	217,0	163,3 $\pm$ 1,3	75,2
Nível 3	290,0	220,2 $\pm$ 0,3	75,9
<b>Média</b>			<b>75,8</b>

Na Figura 17 são mostrados os fatores de recuperação da dessorção dos compostos BTEX, que representa a massa real em função da massa recuperada na dessorção.



**Figura 17.** Fator de recuperação da dessorção dos compostos BTEX utilizando diclorometano como solvente.

Pode-se verificar que para todos os compostos BTEX, a relação entre a massa real utilizada e massa experimental recuperada é linear. A linearidade desta relação, indicada pelo fator de recuperação, ratifica que as médias percentuais das taxas de recuperação obtidas poderão ser utilizadas para a correção das massas das amostras em todos os níveis.

### 4.3. VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

#### 4.3.1. Avaliação dos parâmetros de análise

Para a validação do método de dessorção química proposto, utilizou-se o software especializado em metrologia química, denominado Labwin-CQA310, com autorização da Braskem. No protocolo utilizado para a validação foram avaliados os seguintes parâmetros: *seletividade*, *linearidade*, *exatidão*, *precisão*, *limite de detecção* e *limite de quantificação*. Este protocolo segue as regras e instruções de órgãos regulamentadores [237] e para cada parâmetro avaliado, existe um critério de aceitação adequado que também está especificado no próprio protocolo. A seguir serão apresentados e interpretados separadamente os resultados das figuras de mérito de acordo com cada critério de aceitação.

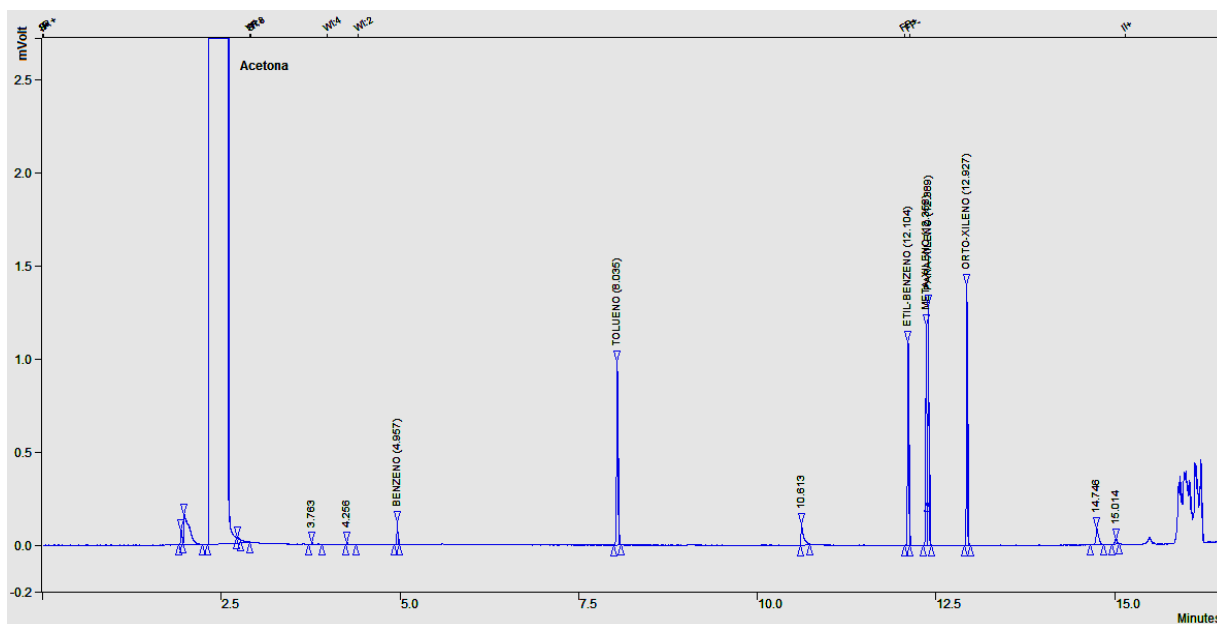
##### 4.3.1.1. Seletividade

Para verificar o grau de pureza, o tempo de retenção e possíveis interferências (sobreposição de picos) com os analitos, foram injetados separadamente alíquotas de 1,0 µL dos solventes investigados. Na Tabela 22 são mostrados os tempos de retenção e o grau de pureza e no APÊNDICE F encontram-se os cromatogramas específicos de cada solvente investigado.

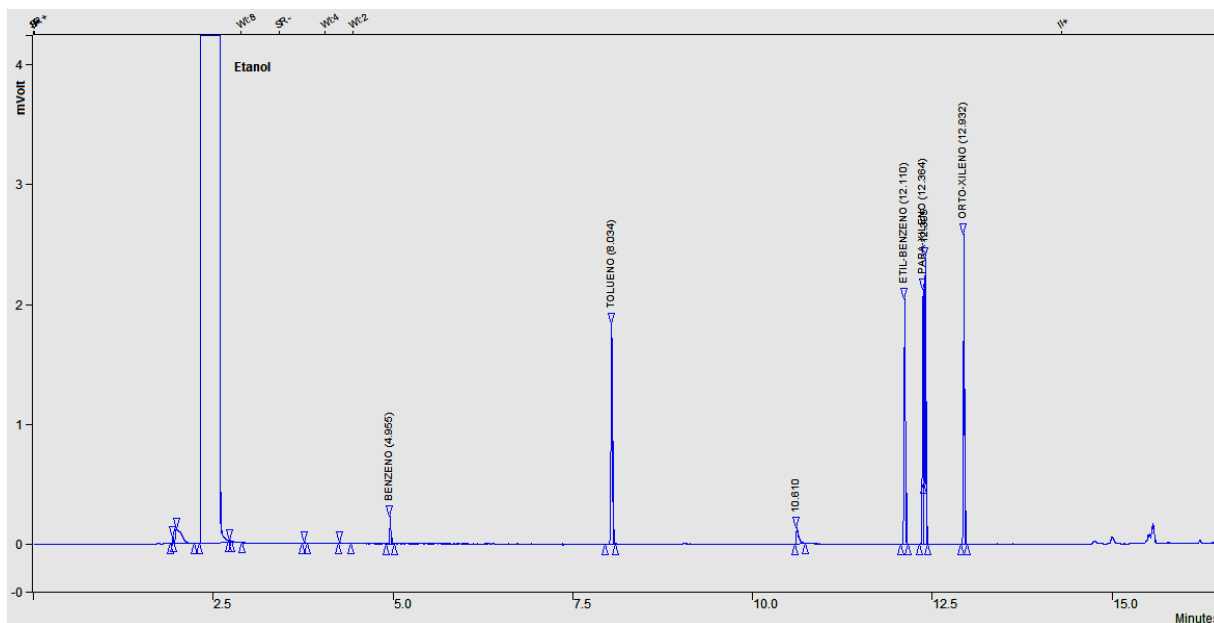
**Tabela 22.** Grau de pureza e o tempo de retenção de cada solvente estudado.

Compostos	Grau de Pureza (%)	Tempo de Retenção (min)
Acetona	99,950	2,418
Etanol	99,949	2,320
Metanol	99,999	2,101
Isopropanol	99,939	2,602
Ciclohexano	99,926	5,551
n-Hexano	99,158	4,000
Clorofórmio	99,898	4,058
Diclorometano	99,997	2,816

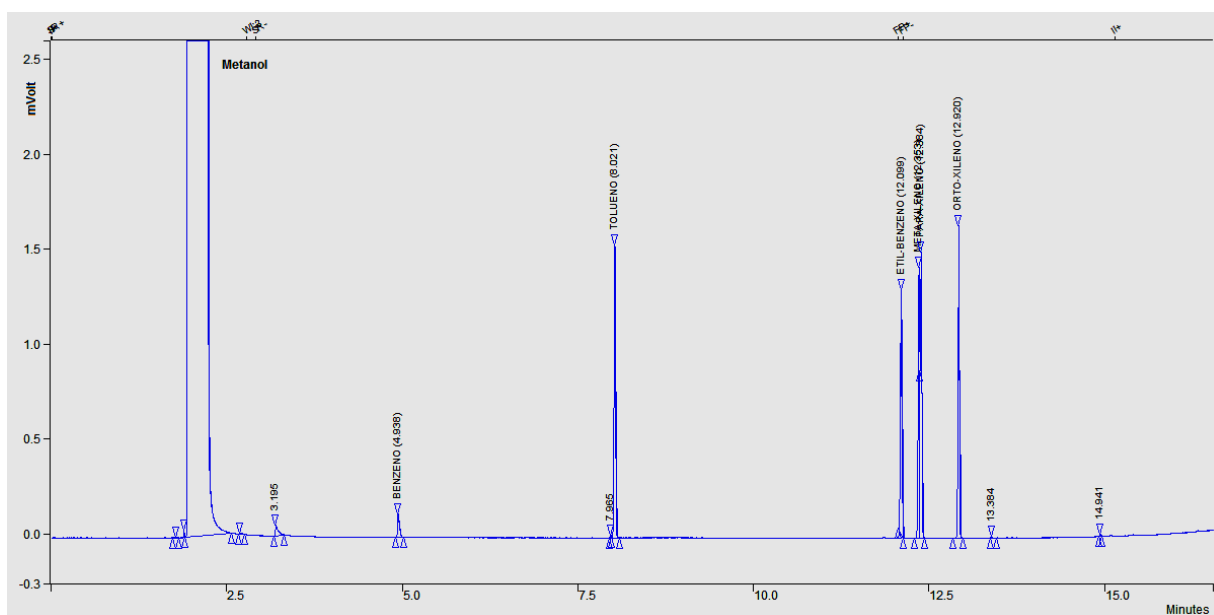
Após a determinação do grau de pureza e o tempo de retenção dos solventes, uma amostra contendo os compostos BTEX a serem analisados foi preparada em cada solvente estudado para investigação de possíveis coeluições. A verificação foi realizada injetando-se 1,0  $\mu\text{L}$  de cada uma das soluções, em triplicata, e os cromatogramas específicos para cada um dos solventes são mostrados da Figura 18 até a Figura 25.



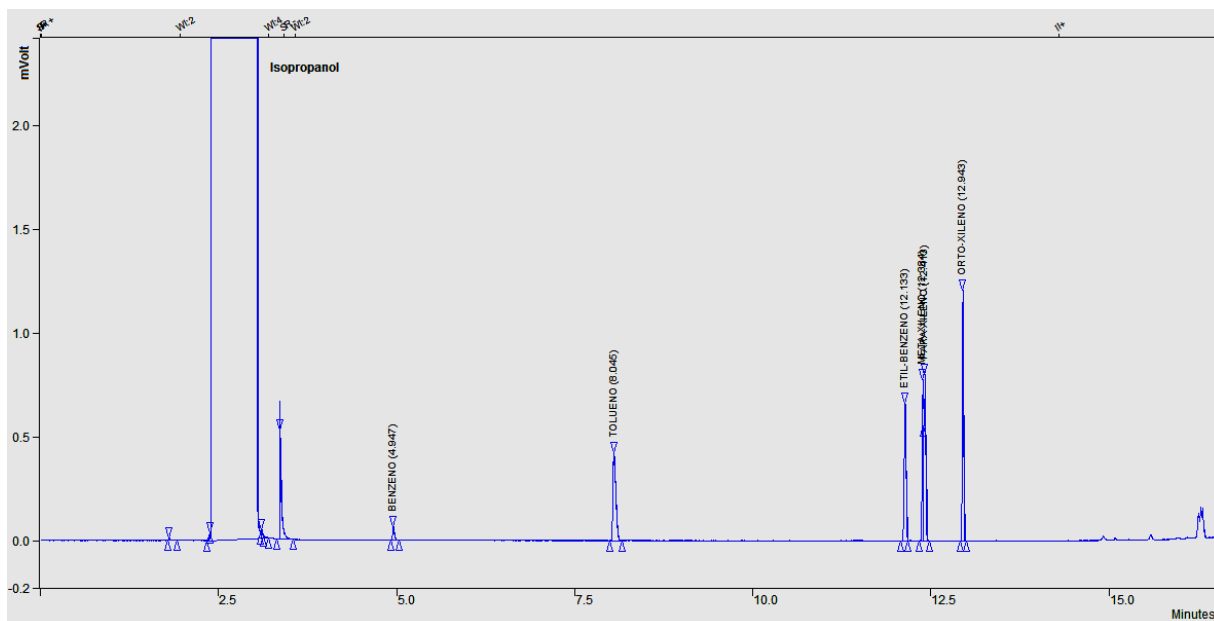
**Figura 18.** Cromatograma dos compostos BTEX utilizando acetona como solvente. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 da seção 3.2.1.



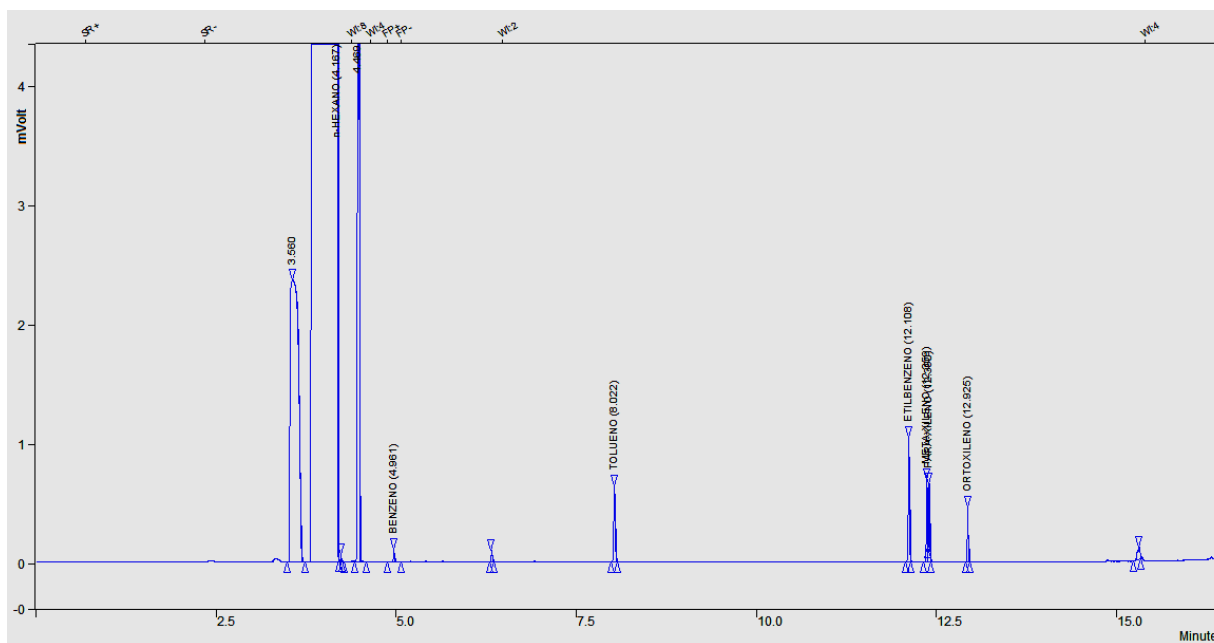
**Figura 19.** Cromatograma dos compostos BTEX utilizando etanol como solvente. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 da seção 3.2.1.



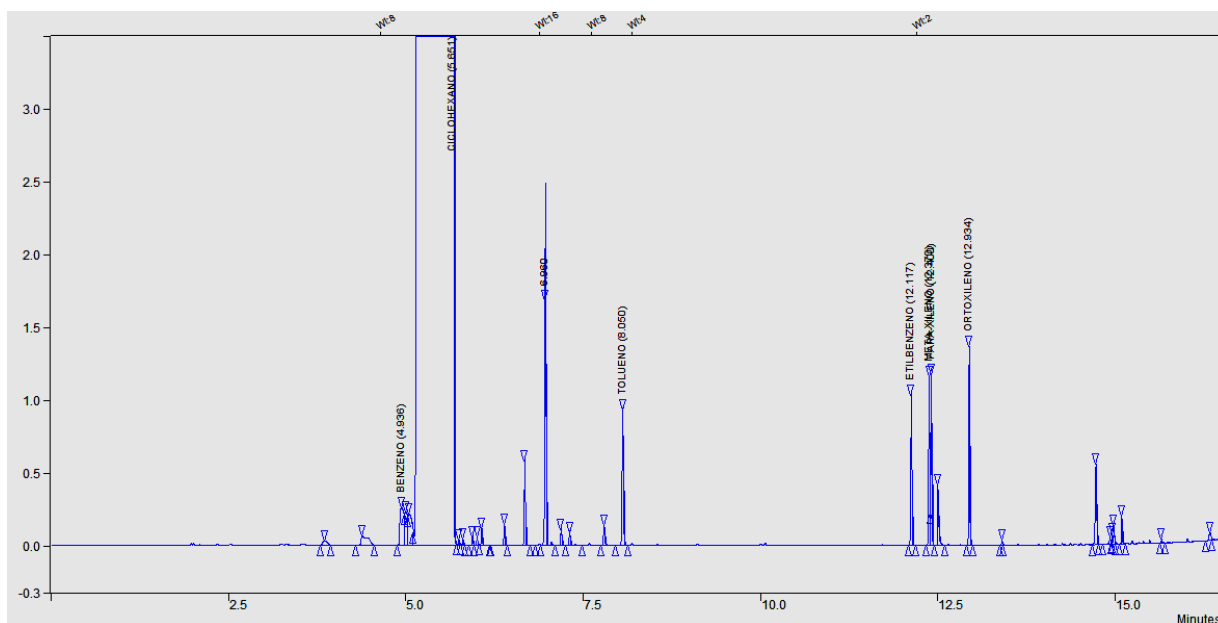
**Figura 20.** Cromatograma dos compostos BTEX utilizando metanol como solvente. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 da seção 3.2.1.



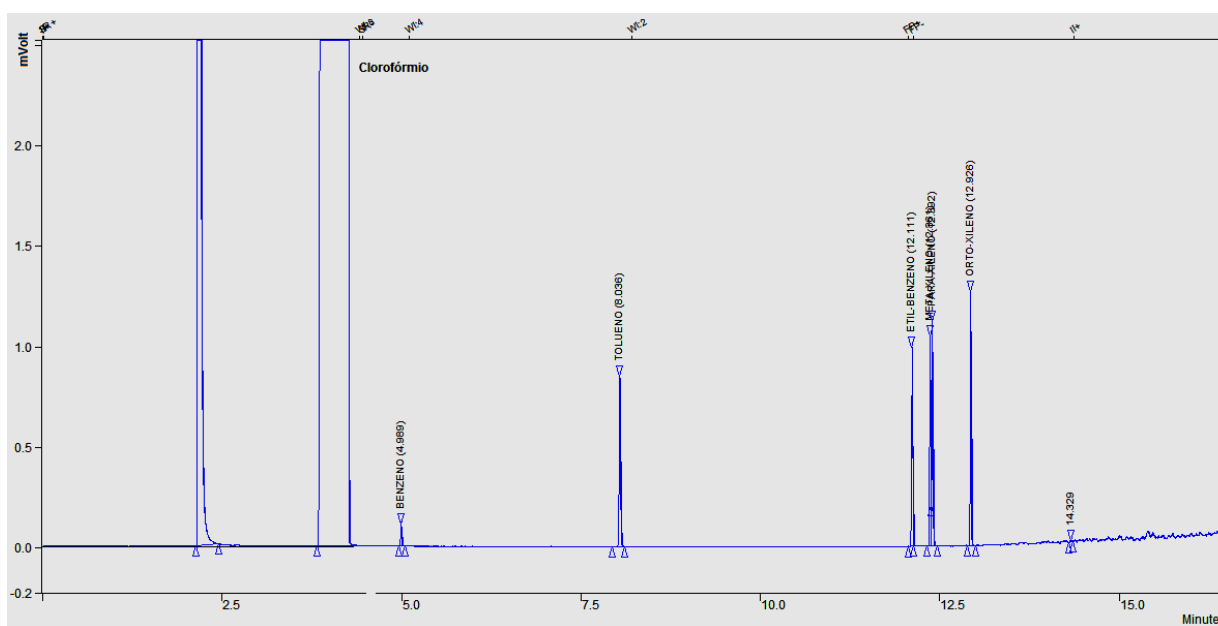
**Figura 21.** Cromatograma dos compostos BTEX utilizando isopropanol como solvente. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 da seção 3.2.1.



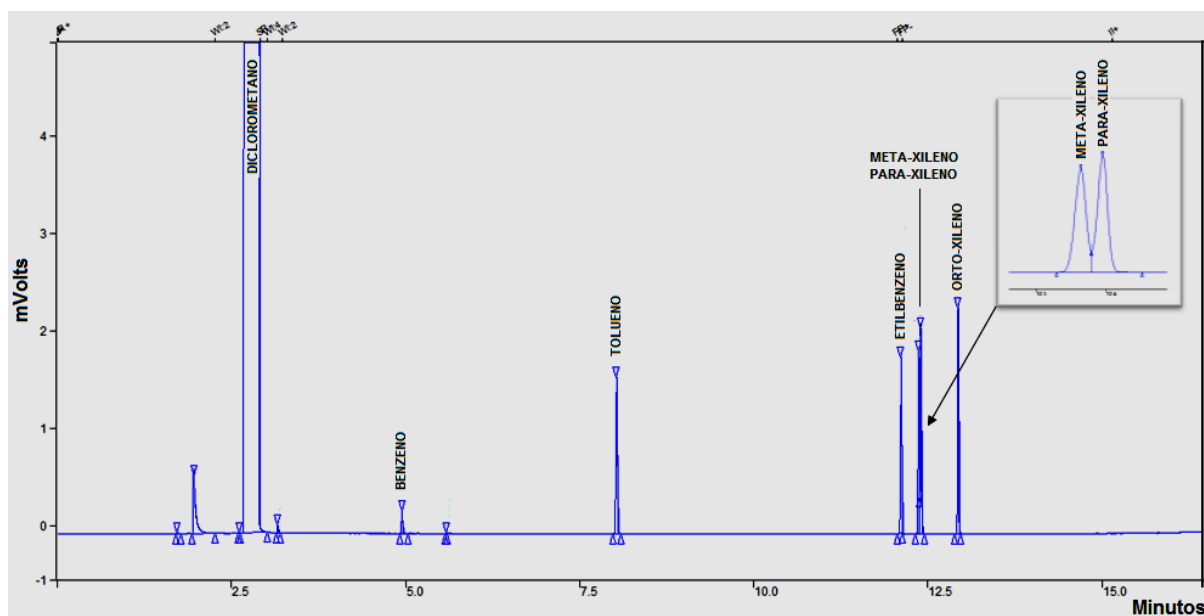
**Figura 22.** Cromatograma dos compostos BTEX utilizando n-hexano como solvente. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 da seção 3.2.1.



**Figura 23.** Cromatograma dos compostos BTEX utilizando ciclohexano como solvente. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 da seção 3.2.1.



**Figura 24.** Cromatograma dos compostos BTEX utilizando clorofórmio como solvente. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 da seção 3.2.1.



**Figura 25.** Cromatograma dos compostos BTEX utilizando diclorometano como solvente. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 da seção 3.2.1.

Observando-se os cromatogramas acima, percebe-se que é possível distinguir, em todos os casos, o início e o fim de cada pico antes de começar a eluir o próximo analito. Na Figura 25, referente ao cromatograma dos compostos BTEX em diclorometano, pode-se notar em destaque os picos referentes ao meta-xileno e para-xileno. Mesmo aparentando sobreposição devido à escala do cromatograma, os picos estão separados e bem resolvidos, e puderam ser integrados e quantificados. É importante salientar que em todas as análises realizadas foi possível obter a separação completa dos compostos BTEX, sendo constatada boa seletividade em todas as amostras. Em todos solventes estudados, os compostos BTEX, eluíram após o solvente, com exceção do ciclohexano que eluiu após o benzeno, no entanto, não comprometeu sua resolução nem sua quantificação. A seletividade é uma das figuras de mérito mais importantes para fins de quantificação, uma vez que se houver coeluições de analitos, a exatidão e a precisão desses analitos estarão comprometidas, e a curva analítica será inadequada, com resultados que não serão confiáveis. Após a verificação da possibilidade de coeluição entre os compostos BTEX e os solventes, as curvas analíticas dos compostos BTEX puderam ser construídas utilizando diclorometano



como solvente padrão, por ter apresentado melhor taxa de recuperação química para os compostos BTEX.

#### 4.3.1.2. Linearidade

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) recomendado como critério para aceitação pela ANVISA [208] são valores acima de 0,99 e para o INMETRO [215] são valores maiores que 0,90. Para este trabalho, seguiu-se o critério estabelecido pela ANVISA, por se tratar de um valor mais rigoroso, utilizando-se  $R^2 \geq 0,99$  como parâmetro. Os valores de  $R^2$  encontrados para todos os compostos BTEX ficaram acima de 0,99, o que confirma que o método proposto apresenta linearidade nas faixas de trabalho empregadas para estes compostos.

#### 4.3.1.3. Exatidão

Na avaliação da exatidão do método deste trabalho, os critérios utilizados foram os ensaios de recuperação dos analitos e comparação do método proposto com um método de referência, que neste caso trata-se do método de dessorção térmica. Os testes foram realizados inicialmente através dos ensaios de recuperação dos analitos. A recuperação está relacionada diretamente com a exatidão, pois reflete a quantidade de determinado analito, recuperado no processo, em relação à quantidade real presente na amostra. Calculou-se a quantidade percentual recuperada usando a equação 2 citada anteriormente.

Cada padrão dos compostos BTEX foi analisado 10 vezes pelo mesmo analista, com o mesmo cromatógrafo, em um período de tempo relativamente curto. A exatidão foi testada comparando-se o valor esperado com a média e o desvio padrão através do Teste t de Student. Para a avaliação da exatidão, utilizou-se a concentração de BTEX de um nível intermediário, no entanto o programa LABWIN permite a utilização de outros níveis de concentração, desde que estejam dentro da faixa de linearidade da curva analítica. Na Tabela 23 são mostrados os resultados obtidos para os testes de exatidão do método.

**Tabela 23.** Parâmetros de avaliação da exatidão do método.

Composto	Conc.	n	Média	DP	DPR	Repe. Abs.	Repe. Relat.	%Recup.	Exatidão
<b>Benzeno</b>	21	10	20,90	0,738	3,5%	2,05	9,81%	99,5%	Conforme
<b>Tolueno</b>	208	10	205,8	3,52	1,7%	9,76	4,74%	98,9%	Conforme
<b>Etilbenzeno</b>	208	10	204,6	2,95	1,4%	8,18	4,00%	98,4%	Conforme
<b>m-Xileno</b>	208	10	202,9	3,54	1,7%	9,82	4,84%	97,5%	Conforme
<b>p-Xielno</b>	211	10	203,8	3,88	1,9%	10,8	5,30%	96,6%	Conforme
<b>o-Xileno</b>	211	10	206,0	3,50	1,7%	9,69	4,70%	97,6%	Conforme

DP = Desvio padrão; DPR = Desvio Padrão Relativo; Repe. Abs. = Repetitividade Absoluta; Repe. Relat. = Repetitividade Relativa; Recup. = Recuperação; Conc = Concentração ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )

Os resultados obtidos indicaram que todos os analitos apresentaram taxa de recuperação dentro da faixa estabelecida pelos órgãos regulamentadores. Em geral, os intervalos aceitáveis de recuperação para análise estão entre 70 e 120%. Para a avaliação da exatidão deste método utilizando o programa LABWIN, considerou-se uma faixa de recuperação de 80 a 120%, com precisão de até  $\pm 20\%$ . Os resultados mostrados na Tabela 23 indicaram que o método apresentou boa exatidão (em conformidade com os parâmetros de avaliação do método) para todos os compostos estudados, com valores de recuperação dentro do intervalo estabelecido. Os valores de precisão (repetitividade) para todos os compostos BTEX foram inferiores a 20%, ratificando a exatidão do método. No APÊNDICE G são mostrados os dados utilizados para a determinação da exatidão.

Além dos ensaios de recuperação dos analitos, a aplicabilidade e validação do método foram verificadas comparando-se os resultados obtidos pelo método de dessorção química proposto com os resultados obtidos por um método comparativo de dessorção térmica, utilizando as mesmas condições de amostragem. A validade do método foi verificada estatisticamente pelo teste t-Student pareado. Como o resultado obtido para 5 graus de liberdade pelo teste t-Student foi  $T_{(5;0,025)} = 0,9328 < t = 2,776$ , pode-se afirmar com 95% de grau de confiança, que os resultados das análises dos dois métodos não diferiram significativamente, apresentando boa exatidão. Sendo assim, as concentrações dos compostos BTEX coletadas nos postos de combustíveis na cidade de Amargosa, Bahia, apresentaram concentrações na mesma ordem em ambos os métodos.

#### 4.3.1.4. Precisão

A precisão foi avaliada pelos estudos de repetitividade e precisão intermediária. Os testes de repetibilidade para os compostos BTEX revelaram coeficientes de variância entre 2,95% a 4,66%, portanto, menores do que o valor máximo exigido de para o nível de concentração estudado, que é de 20% (Tabela 24). Os testes de precisão intermediária (precisão intradias), que avalia a variação dos ensaios realizados em dias e com analistas diferentes, indicaram que os valores de DPR determinados estavam na ordem de 5,0% (Tabela 25).

**Tabela 24.** Avaliação da precisão do método pelo teste de repetitividade.

Testes	Concentração ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	DP Ref.	Repe. Abs.	Repe. Relat.	DP Repe.	DPR Repe.	Repetitividade
Benzeno	24,30	2,40	1,98	8,15%	0,716	2,95%	<b>Conforme</b>
Tolueno	245,2	17,1	28,7	11,70%	10,4	4,24%	<b>Conforme</b>
Etilbenzeno	248,5	17,3	31,6	12,72%	11,4	4,59%	<b>Conforme</b>
m-Xileno	249,4	17,4	32,0	12,83%	11,5	4,61%	<b>Conforme</b>
p-Xileno	252,4	17,6	32,3	12,80%	11,7	4,64%	<b>Conforme</b>
o-Xileno	253,4	17,6	32,7	12,90%	11,8	4,66%	<b>Conforme</b>

DP Ref. = Desvio Padrão de Referência; Repe. Abs. = Repetitividade Absoluta; Repe. Relat. = Repetitividade Relativa; DP Repe. = Desvio Padrão da Repetitividade; Os testes foram realizados com cinco analistas diferentes.

**Tabela 25.** Avaliação da precisão do método pelo teste de precisão intradias (precisão intermediária).

TESTES	Concentração ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	DP Ref.	Repro. Abs.	Repro. Relat.	DP Repro.	DPR Repro.	Reprodutibilidade
Benzeno	24,30	2,40	2,55	10,49%	0,920	3,79%	<b>Conforme</b>
Tolueno	245,2	17,1	34,1	13,91%	12,3	5,02%	<b>Conforme</b>
Etilbenzeno	248,5	17,3	34,6	13,92%	12,5	5,03%	<b>Conforme</b>
m-Xileno	249,4	17,4	35,3	14,15%	12,7	5,09%	<b>Conforme</b>
p-Xileno	252,4	17,6	35,5	14,06%	12,8	5,07%	<b>Conforme</b>
o-Xileno	253,4	17,6	36,0	14,21%	13	5,13%	<b>Conforme</b>

DP Ref. = Desvio Padrão de Referência; Repro. Abs. = Reprodutibilidade Absoluta; Repro. Relat. = Reprodutibilidade Relativa; DP Repro. = Desvio Padrão da Reprodutibilidade; Os testes foram realizados com cinco analistas diferentes.

As análises estatísticas dos dados (teste t, teste F e teste Z-Score) demonstraram que não há diferenças significativas entre as análises realizadas nos diferentes períodos e com diferentes analistas, indicando que o método apresenta conformidade tanto para os testes de repetitividade como para os testes de precisão interdias realizados com os cinco participantes. No APÊNDICE H são mostrados os dados utilizados para a determinação da precisão.

Além disso, estes dados podem ter valor como “Qualificação” dos Analistas (requerido pela ISO 17.025) e cada novo analista pode fazer a análise da mesma amostra sendo assim qualificado para análises rotineiras. Desta forma, após a realização desses testes, conclui-se que o método proposto apresenta precisão adequada, sendo possível sua reprodução (aplicação).

#### 4.3.1.5. Limites de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

O limite de detecção e o limite de quantificação foram determinados baseados em parâmetros da curva analítica. O LD e o LQ foram expressos de acordo com as equações 5 e 6:

$$LD = \frac{3,3s}{S} \quad (5)$$

$$LQ = \frac{10s}{S} \quad (6)$$

Onde  $s$  indica o desvio padrão das respostas e  $b$  a inclinação da curva de calibração. A estimativa de  $s$  foi obtida pelos valores da intercepção da reta no eixo dos  $y$  de várias retas de calibração [238]. Na Tabela 26 estão mostrados os valores de LD e LQ obtidos para os compostos BTEX em estudo.

**Tabela 26.** Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) do método analítico.

Composto	LD ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	LQ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
<b>Benzeno</b>	5,54	16,78
<b>Tolueno</b>	15,05	45,54
<b>Etilbenzeno</b>	15,50	46,93
<b>Meta-Xileno</b>	11,29	34,26
<b>Para-Xileno</b>	13,56	41,09
<b>Orto-Xileno</b>	12,87	39,06

Os valores de LD e LQ encontrados neste trabalho foram superiores a valores encontrados na literatura para a determinação dos compostos BTEX [52,93239, 240,241] e apresentaram menor sensibilidade em comparação aos valores de LD e LQ do método comparativo de dessorção térmica, no entanto foram apropriados para a detecção destes compostos em postos de combustíveis.

Após o desenvolvimento do método de dessorção química proposto, partiu-se para as análises das amostras reais coletadas nos postos de combustíveis da cidade de Amargosa, Bahia, e, com isso, poder avaliar os níveis de BTEX encontrados nestes locais.

#### **4.4. APLICAÇÃO DO MÉTODO DE DESSORÇÃO QUÍMICA PROPOSTO**

##### **4.4.1. Amostragem dos compostos BTEX**

Os procedimentos de amostragem dos compostos BTEX em amostras reais aconteceram no período de 3 a 16 de setembro de 2012, em cinco postos de combustíveis na cidade de Amargosa (denominados P1, P2, P3, P4 e P5, para manutenção do sigilo), sendo realizadas duas coletas simultâneas em cada posto, uma para análise por dessorção química e a outra para dessorção térmica. Os dados climatológicos e operacionais referentes às amostragens estão resumidos na Tabela 27.

**Tabela 27.** Dados operacionais e climatológicos utilizados para os cálculos das concentrações dos compostos BTEX.

Amostra	Data	Velocidade do vento* (Km h <sup>-1</sup> )	Direção do Vento*	Umidade Relativa (%)	Temperatura (°C)	Pressão (hPa)**	Volume (L) (CNTP)	Vazão Média (mL min <sup>-1</sup> )	Duração Amostragem (min)
P1-A P1-B	03/09/2012	20	E	(49 – 65) 57	(29,2 – 23,0) 26,1	1015	20,2	49,4	408
P2-A P2-B	05/09/2012	23	E-SE	(55 – 58) 57	(27,5 – 23,8) 25,7	1016	18,8	49,3	378
P3-A P3-B	10/09/2012	18	E-SE	(66 – 71) 69	(27,1 – 26,2) 26,7	1014	18,7	50,2	375
P4-A P4-B	12/09/2012	16	E-SE	(61 – 70) 66	(28,4 – 23,2) 25,8	1014	20,3	50,2	406
P5-A P5-B	14/09/2012	14	E	(45 – 78) 62	(28,6 – 21,8) 25,2	1014	20,7	50,3	413
BR-A BR-B	16/09/2012	11	E	(65 – 73) 60	(24,6 – 21,7) 23,2	1012	22,6	50,2	448

\*Dados extraídos do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE [242]; E = Leste, SE = Sudeste. A = Amostragem para análise por dessorção química e B = Amostragem para análise por dessorção térmica. BR = Amostragem de controle (Branco).

\*\*1 atm = 1013,25 hPa;

#### 4.4.2. Concentração dos compostos BTEX presentes no ar ambiente dos postos de combustíveis

As concentrações dos compostos BTEX obtidas pelo método de dessorção química nos postos de combustíveis da cidade de Amargosa-BA são mostradas na Tabela 28.

**Tabela 28.** Concentração de BTEX ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) em ar ambiente de postos de combustíveis da cidade de Amargosa, Bahia, após procedimento de dessorção química dos analitos do tubo amostrador com diclorometano (A) e por dessorção térmica (B).

Local da Amostragem	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m-Xileno	p-Xileno	o-Xileno
				(m + p-Xilenos)		
<b>POSTO 1</b>						
A	16,9	49,5	16,3	12,7	13,7	13,1
B	14,8	59,4	10,4	(29,6)		11,4
<b>POSTO 2</b>						
A	28,5	39,9	15,6	13,6	14,0	13,3
B	31,9	42,5	10,6	(31,8)		15,9
<b>POSTO 3</b>						
A	44,5	247	29,4	68,5	63,3	42,2
B	37,4	262	37,4	(123,0)		42,8
<b>POSTO 4</b>						
A	17,6	43,1	15,8	20,8	19,4	13,0
B	12,3	49,2	13,3	(29,5)		14,7
<b>POSTO 5</b>						
A	17,2	151	15,9	31,0	25,4	26,7
B	14,5	149	19,3	(57,8)		24,2
<b>BRANCO</b>						
A	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B	4,43	8,85	4,41	2,20		2,21

ND = Não detectado pelo método;

(m + p-Xilenos) = Somatório de meta-Xileno com para-Xileno.

A partir destes resultados, pode-se verificar que, em ambos os métodos, os níveis máximos de concentração de BTEX foram encontrados no Posto 3 e os níveis mínimos no Posto 1. Os testes de controle (branco) foram realizados em uma área afastada da região de localização dos postos de combustíveis e apresentaram resultados não detectáveis pelo método. Dos compostos analisados, o tolueno foi o



composto que apresentou valores mais significativos, com concentrações variando de 39,9 a 247  $\mu\text{g m}^{-3}$  para o método de dessorção química e de 42,5 a 262  $\mu\text{g m}^{-3}$  para o método de dessorção térmica.

Os níveis de tolueno, etilbenzeno e m,p,o-xilenos encontrados em todos os postos de combustíveis foram menores do que os limites máximos recomendados pela NIOSH [17] e pela NR-15 do Ministério do Trabalho e Emprego [31]. No entanto, em estudo realizado pela Organização Mundial da Saúde [20], o benzeno é comprovadamente carcinogênico para humanos. A OMS estima que a exposição a 1,0  $\mu\text{g m}^{-3}$  de benzeno durante um período de 15 anos causa o acréscimo de cerca de 6 casos de leucemia a cada 1 milhão de habitantes. A intoxicação por BTEX, em especial o benzeno, é lenta e cumulativa, uma vez que esses poluentes são metabolizados e excretados lentamente pelo organismo.

#### **4.4.3. Comparação dos resultados obtidos com outros trabalhos de pesquisa**

Quando os resultados deste estudo são comparados com estudos realizados em outras cidades brasileiras e do mundo (Tabela 29), pode-se verificar que os níveis encontrados são compatíveis com valores encontrados em estudos realizados em cidades brasileiras, tais como Rio de Janeiro, Porto Alegre e São Paulo e em algumas cidades asiáticas, tais como Ho Chi Minh no Vietnã, Calcutá na Índia, em Roma na Itália e no Cairo no Egito. Pode-se verificar também que, em todos os estudos, os níveis de concentração de tolueno são os maiores.

Cabe ressaltar que a maioria das amostragens realizadas nesses estudos aconteceu em ambientes diversificados, tais como rodovias, residências, escolas, ônibus, carros, trens, rodovias, áreas comerciais, escolas, aeroportos, zona rural, escritórios, shoppings entre outros. No estudo realizado em postos de combustíveis no Rio de Janeiro [52], verificou-se que os resultados obtidos são próximos aos resultados obtidos neste trabalho, com exceção dos níveis de tolueno que neste estudo apresentaram média de 106,2  $\mu\text{g m}^{-3}$  e no Rio de Janeiro os níveis foram de 47,7  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Os níveis de BEX ocorreram praticamente na mesma ordem. Os níveis encontrados no Cairo e no Egito, em especial, foram os mais altos, com

concentrações médias de 87,2; 213,8; 43,3; 140,8 e 73,8  $\mu\text{g m}^{-3}$  para os compostos BTEX, respectivamente, sendo que os níveis de meta e para-xileno foram determinados como um único nível.

**Tabela 29.** Concentração média dos compostos BTEX encontradas em outras cidades do Brasil e do mundo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

Local	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m-Xileno p-Xileno (m-p-Xileno)	o-Xileno	Local da amostragem	Referência	
Amargosa/Brasil	24,9	106,1	18,6	29,3	27,2	21,7	Postos de Combustíveis / Área Urbana	Este Trabalho
Rio de Janeiro/Brasil	29,7	47,7	23,3	(46,9)		14,3	Postos de Combustíveis / Área Urbana	[63]
Porto Alegre/Brasil	24,9	43,1	13,7	(28,0)		11,0	Rodovia / Área Urbana	[243]
São Paulo/Brasil	4,8	45,1	15,6	(30,7)		7,8	Rodovia, Parque, Aeroporto, Área Comercial / Área Urbana	[244]
Hochiminh/Vietnam	56,0	121,0	21,0	(64,0)		23,0	Rodovia/Área Urbana	[245]
Calcutá/Índia	29,2	45,4	13,1	(32,9)		11,9	Área Comercial, Residencial, Industrial / Área Urbana	[246]
Roma/Itália	35,5	99,7	17,6	(54,6)		25,1	Rodovia/Área Urbana	[188]
Cairo/Egito	87,2	213,8	43,3	(140,8)		73,8	Rodovia / Área Urbana / Área Rural	[21]
Birmingham/ Inglaterra	7,3	15,1	1,6	(5,2)		1,4	Área Comercial, Residencial Rodovia / Área Urbana	[247]
Santiago/Chile	14,8	29,8	6,5	(25,2)		8,9	Rodovia / Área Urbana	[248]
Hamburgo/Alemanha	1,4	4,7	ND*	(0,88)		ND	Área Residencial / Área Urbana	[249]
Hong-kong/China	4,85	28,8	3,11	(3,98)		2,85	Rodovia / Área Urbana	[250]

ND = Não Detectado pelo método; REF = Referência; (m-p-Xileno) = Somatório de meta e para-Xilenos.

## CAPÍTULO V

---

# CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

---

**Não há fatos eternos, como não há verdades absolutas.**

**(Friedrich Nietzsche)**

---

---

## CAPITULO V

### 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

O método de dessorção química proposto neste trabalho utilizando diclorometano em substituição ao dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>), que é o solvente padrão do método 1501 da NIOSH, permitiu identificar e quantificar simultaneamente a presença dos compostos BTEX no ar ambiente de postos de abastecimento de combustível na cidade de Amargosa, Bahia. O método cromatográfico foi validado, apresentando exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação dentro dos valores estabelecidos para análises deste tipo. As concentrações médias dos compostos BTEX (m,p,o-Xileno) encontradas foram, respectivamente, 24,9  $\mu\text{g m}^{-3}$ ; 106,1  $\mu\text{g m}^{-3}$ ; 18,6  $\mu\text{g m}^{-3}$ ; 29,3  $\mu\text{g m}^{-3}$ ; 27,2  $\mu\text{g m}^{-3}$  e 21,7  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

As concentrações determinadas mostraram como os postos de combustíveis são locais potencialmente perigosos, sobretudo considerando a exposição ao benzeno, sendo muito mais perigoso para os trabalhadores desses locais. De acordo com um estudo realizado pela Organização Mundial da Saúde, a concentração média de 24,9  $\mu\text{g m}^{-3}$  de benzeno encontrado nos postos de combustíveis da cidade de Amargosa, Bahia, é considerada alta.

Um estudo prospectivo de caráter qualitativo/quantitativo foi realizado com trabalhadores de postos de combustíveis de várias cidades do Recôncavo Sul com a finalidade de fazer um diagnóstico sobre a concepção destes profissionais acerca do dos seus hábitos e problemas de saúde causados pela exposição a estes compostos. A maioria dos entrevistados mencionou ter conhecimento sobre os riscos causados pelo contato com os combustíveis de maneira geral, no entanto, não evidenciaram o uso contínuo dos EPI fornecidos pelos proprietários dos postos, tornando seu uso limitado a certas atividades e não sendo incorporados nas atividades diárias. Alguns sintomas como dor de cabeça, náuseas, tontura foram relatados como os mais frequentes após a jornada de trabalho.

O método proposto de dessorção química foi comparado ao método de dessorção térmica, obtendo resultados compatíveis, demonstrando a validade e a

reprodutibilidade do método. Os resultados obtidos puderam demonstrar a utilidade do uso da dessorção química para determinação dos compostos BTEX utilizando diclorometano como solvente, tornando o método alternativo e, em particular, atraente para a determinação destes compostos. Além disso, vale ressaltar que o uso do diclorometano como solvente apresenta algumas vantagens em relação ao dissulfeto de carbono, tais como menor toxicidade, manipulação mais fácil e custo mais baixo. É importante ressaltar que os níveis de concentração dos compostos BTEX encontrados nesta pesquisa devem ser tomados como indicativos e não como conclusivos, uma vez que é imprescindível um monitoramento maior para que conclusões definitivas possam ser elaboradas.

Como perspectivas têm-se a aplicação do método proposto na determinação dos compostos BTEX em outros ambientes, tais como lixões ou aterros sanitários, indústrias químicas, rodovias, locais de tráfego intenso, oficinas mecânicas, residências etc. Como medida educativa de prevenção, cursos de biossegurança poderão ser oferecidos a trabalhadores destes ambientes.

---

# REFERÊNCIAS

---

**"Se vi mais longe foi por estar de pé sobre ombros de gigantes."  
(Isaac Newton)**

---

## 6. REFERÊNCIAS

---

1. ELROY, M. B. **The Atmospheric Environment: Effects of Human Activity**. Ed. Princeton University Press, New Jersey, USA, 2002.
2. FIRKET, J. The cause of the symptoms found in Mouse Valley during the fog of December 1930. **Bulletin of the Academy of Royal Medicine of Belgium**, v. 11, p. 683-741, 1931.
3. CIOCCO, A. THOMPSON, D.J., A follow-up on Donora ten years after: methodology and findings. **American Journal of Public Health**, v. 51, p. 155-164. 1961.
4. MINISTRY OF HEALTH. **Mortality and morbidity during the London fog of December 1952**, Reports on Public Health and Medical Subjects, Ministry of Health. London, nº 95, 1954.
5. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm>>. Acesso em: 12 fev. 2014.
6. BRITO, H. P. Análise das emissões atmosféricas geradas por veículos automotores em Natal – RN. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2005.
7. IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, Comunicados do IPEA, Poluição veicular atmosférica, nº 113. Disponível em: <[www.ipea.gov.br/](http://www.ipea.gov.br/)>. Acesso em: 12 fev. 2014.
8. BRANCO, P. T. B. S. *et al.* Indoor air quality in urban nurseries at Porto city: Particulate matter assessment. **Atmospheric Environment**, v. 84, p. 133-143, 2014.
9. TENG, Tiew-Hwa K. *et al.* A systematic review of air pollution and incidence of out-of-hospital cardiac arrest. **Journal of Epidemiology and Community Health**, v. 68, p. 37-43, 2014.
10. MEHTA, S. *et al.* Ambient particulate air pollution and acute lower respiratory infections: a systematic review and implications for estimating the global burden of disease. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 6, p. 69-83, 2013.
11. KAN, H. *et al.* An evaluation of public health impact of ambient air pollution under various energy scenarios in Shanghai, China, **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 95-102, 2004.
12. LERNER, J. E. C. *et al.* Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina, **Atmospheric Environment**, v. 55, p. 440-447, 2012.
13. DURMUSOGLU, E.; TASPINARB, F.; KARADEMIRA, A. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment, **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 870–877, 2010.



- 
14. USEPA - United States Environmental Protection Agency. Disponível em <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 12 de fev. 2014.
15. EEA - European Environment Agency. Disponível em: <<http://www.eea.europa.eu/>>. Acesso em: 11 abr. 2014.
16. OSHA - Occupational Safety and Health Administration. Disponível em: <<http://www.osha.gov/>>. Acesso em: 12 fev. 2014.
17. NIOSH - The National Institute for Occupational Safety and Health. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/>>. Acesso em: 12 fev. 2014.
18. GHELIERI, L. C. **Amostragem Passiva de Benzeno Presente na Atmosfera**. 2003. 127 f. Mestrado (Mestre em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2003.
19. BALTRÉNAS, P. et al., Atmospheric BTEX concentrations in the vicinity of the crude oil refinery of the Baltic region. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 182, p. 115-127, 2011.
20. OMS – Organização Mundial da Saúde. Disponível em: <<http://www.who.int/en/>>. Acesso em: 12 fev. 2014.
21. KHODER, M. I. Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 554–566, 2007.
22. GIODA, A; DE AQUINO NETO, F. R. Poluição química relacionada ao ar de interiores no Brasil. **Química Nova**, v. 26, p. 359-365, 2003.
23. COCCEO, C.; SACCO, P.; ZARATIN, L., Assessment of Human Exposure to Air Pollution, **Encyclopedia of Environmental Health**, p. 230-237, 2011.
24. CASELLI, M. *et al.* Assessment of the impact of the vehicular traffic on BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari (Italy), **Chemosphere**, v. 81, p. 306-311, 2010.
25. POLANSKA, K. *et al.* The determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urine of non-smoking Polish pregnant women. **Science of The Total Environment**, v. 487, p. 102-109, 2014.
26. ARNOLD, S. M. *et al.* The use of biomonitoring data in exposure and human health risk assessment: benzene case study. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 43, p. 119-153, 2013.
27. KONJIN, Z. *et al.* Efficacy of Urinary Hippuric Acid as a Biomarker of Low Level Exposure to Toluene in Petroleum Depot Workers. **International Journal of Occupational Hygiene**, v. 5, p. 139-143, 2013.

- 
28. JANASIK, B; JAKUBOWSKI, M; JAŁOWIECKI, P. Excretion of unchanged volatile organic compounds (toluene, ethylbenzene, xylene and mesitylene) in urine as result of experimental human volunteer exposure. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 81, p. 443-449, 2008.
29. MENEZES, H. C. *et al.* Sampling and analytical methods for determining VOC in air by biomonitoring human exposure. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 43, p. 1-39, 2013.
30. ACGIH - American Conference of Industrial Hygienists. Disponível em: <<http://www.acgih.org/>>. Acesso em: 12 fev. 2014.
31. MTE - Ministério do Trabalho e Emprego, Norma Regulamentadora nº 15, Anexo nº 11. Disponível em: <<http://portal.mte.gov.br/portal-mte/>>. Acesso em: 12 fev. 2014.
32. PIRES, M.; CARVALHO, L. R. F. Presença de compostos carbonílicos no ar em ambientes internos na cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 22, p. 487-496, 1999.
33. DU, Z. *et al.* Benzene, toluene and xylenes in newly renovated homes and associated health risk in Guangzhou, China. **Building and Environment**, v. 72, p. 75-81, 2014.
34. ABRANTES, R.; ASSUNÇÃO II, J. V.; HIRAIL, E. Y. Caracterização das emissões de aldeídos de veículos do ciclo diesel, **Revista Saúde Pública**, v. 39, p. 479-485, 2005.
35. WEISS, G. A. B. *et al.* Carbonyl and Nitrogen Dioxide Emissions From Gasoline and Diesel Powered Motor Vehicles, **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 3944-3950, 2008.
36. MAJUMDAR, D. *et al.* Source apportionment of VOCs at the petrol pumps in Kolkata, India; exposure of workers and assessment of associated health risk. **Transportation Research Part D**, v. 13, p. 524-530, 2008.
37. SINGH, D. *et al.* Eosinophil count in petrol pump workers in and around the Muzaffarnagar City. **National Journal of Physiology, Pharmacy and Pharmacology**, v. 4, 2014.
38. EDOKPOLO, B; YU, Q. J.; CONNELL, D. Health Risk Assessment of Ambient Air Concentrations of Benzene, Toluene and Xylene (BTX) in Service Station Environments. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 11, p. 6354-6374, 2014.
39. MORO, A. M. *et al.* Genotoxicity and oxidative stress in gasoline station attendants. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 754, p. 63-70, 2013.

- 
40. PERIAGO, J. F.; PRADO, C. Evolution of occupational exposure to environmental levels of aromatic hydrocarbons in service stations. **Annals of Occupational Hygiene**, v. 49, p. 233-240, 2005.
41. TREVISAN, P. *et al.* Evaluation of genotoxic effects of benzene and its derivatives in workers of gas stations. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, p. 2195-2204, 2014.
42. HAN, X.; NAEHER, L. P. A review of traffic-related air pollution exposure assessment studies in the developing world. **Environment International**, v. 32, p. 106-120, 2006.
43. BUCZYNSKA, A. J. *et al.* Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 311-318, 2009.
44. CRUZ-NÚÑEZ, X; HERNÁNDEZ-SOLÍS, J. M.; RUIZ-SUÁREZ, L. G. Evaluation of vapor recovery systems efficiency and personal exposure in service stations in Mexico City. **Science of the Total Environment**, v. 309, p. 59-68, 2003.
45. GRAY, T. M. *et al.* Health assessment of gasoline and fuel oxygenate vapors: Reproductive toxicity assessment. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, 2014.
46. GAMBLE, J. Lung cancer and diesel exhaust: a critical review of the occupational epidemiology literature. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 40, p. 189-244, 2010.
47. LÜ, H. *et al.* Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in the urban atmosphere of Guangzhou, China. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 3523-3529, 2010.
48. LI, J. *et al.* Carbonyl Levels and Personal Exposures in Large Shopping Malls of Nanchang, China. **Analytical Letters**, v. 46, p. 1025-1043, 2013.
49. WENG, M. *et al.* Levels and health risks of carbonyl compounds in selected public places in Hangzhou, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 700-706, 2009.
50. CHENG, Y. *et al.* Diurnal and seasonal trends of carbonyl compounds in roadside, urban, and suburban environment of Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v. 89, p. 43-51, 2014.
51. AIPC – Agência Internacional de Pesquisa Sobre o Câncer. Disponível em: <<http://www.iarc.fr/>>. Acesso em: 12 fev. 2014.
52. CORREA, S. M. *et al.* The impact of BTEX emissions from gas stations into the atmosphere, **Atmospheric Pollution Research**, v. 3, p. 163-169, 2012.

- 
53. CEZAR-VAZ, M. R. *et al.* Risk perception and occupational accidents: a study of gas station workers in southern Brazil. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 9, p. 2362-2377, 2012.
54. CAGLIARI, J. *et al.* Volatilization of monoaromatic compounds (benzene, toluene, and Xylenes; BTX) from gasoline: effect of the ethanol. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 29, p. 808-812, 2010.
55. Toxicological review of benzene (non cancer effects): In support of summary information on Integrated risk information system (IRIS). Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris>>. Acesso: 12 fev. 2014.
56. YIMRUNGRUANG, D. *et al.* Characterization and health risk assessment of volatile organic compounds in gas service station workers. **Environment Asia**, v. 2, p. 21-29, 2008.
57. TUNSARINGKARN, T. *et al.* Occupational exposure of gasoline station workers to BTEX compounds in Bangkok, Thailand. **The International Journal of Occupational and Environmental Medicine**, v. 3, p.117-25, 2012.
58. KOUNTOURIOTIS, A.; ALEIFERIS, P. G.; CHARALAMBIDES, A. G. Numerical investigation of VOC levels in the area of petrol stations. **Science of The Total Environment**, v. 470, p. 1205-1224, 2014.
59. REKHADEVI, P. V. *et al.* Genotoxicity in filling station attendants exposed to petroleum hydrocarbons. **Annals of Occupational Hygiene**, v. 54, p. 944-954, 2010.
60. BRICKUS, L. S. R; CARDOSO, J. N.; DE AQUINO NETO, F. R. Distributions of indoor and outdoor air pollutants in Rio de Janeiro, Brazil: implications to indoor air quality in bayside offices. **Environmental Science & Technology**, v. 32, p. 3485-3490, 1998.
61. FERNANDES, M. B. *et al.* Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil, **Chemosphere**, v. 47, p. 417-425, 2002.
62. MACHADO, M. C. S. *et al.* Volatile aromatic compounds in a light-duty vehicle tunnel in Rio de Janeiro, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 78, p. 304-307, 2007.
63. MARTINS, E. M. *et al.* Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area, **Chemosphere**, v. 67, p. 2096-2103, 2007.
64. GUIMARÃES, C. S. *et al.* Comparative Study of Automotive, Aircraft and Biogenic Emissions of Aldehydes and Aromatic Compounds. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 84, p. 180-184, 2010.
65. US EPA, 1997. Compendium Method TO-11A. Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid

---

Chromatography (HPLC). EPA-625/R-96/010b. US Environmental Protection, Cincinnati, OH.

**66.** US EPA, 1988a. Compendium Method TO-1, Method for the Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using TENAX Adsorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Center for Environmental Research Information, Cincinnati, OH 45268.

**67.** US EPA, 1988b. Compendium Method TO-2, Method for the Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air by Carbon Molecular Sieve and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Center for Environmental Research Information, Cincinnati, OH 45268.

**68.** OSHA (1990). Analytical Method of Manual. Department of labor, Occupational Safety and Health Administration Directorate for Technical. Evaluation Branch, Salt Lake City OSHA Analytical Laboratories, 12-1 -12-21.

**69.** ANP - Agencia Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Disponível em: <[www.anp.gov.br/](http://www.anp.gov.br/)>. Acesso: 3 jul. 2014.

**70.** GOUVEIA, J. L. N. NARDOCCI, A. C. Acidentes em postos e sistemas retalhistas de combustíveis: subsídios para a vigilância em saúde ambiental; Environmental accidents in gas stations and retailing systems. **Revista Engenharia Sanitária**, v. 12, p. 317-324, 2007.

**71.** DETRAN-Bahia - Departamento Estadual de Trânsito. Disponível em: <<http://www.detran.ba.gov.br/>>. Acesso em: 12 fev. 2014.

**72.** SINDICOM - Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes. Disponível em: <<http://www.sindicom.com.br/>>. Acesso em: 12 fev. 2014.

**73.** FENEPOSPETRO - Federação Nacional dos Empregados em Posto de Serviços de Combustíveis e Derivados de Petróleo. Disponível em: <<http://frentista.org.br/>>. Acesso em: 3 jul. 2014.

**74.** MS – Ministério da Saúde. Disponível em: <[www.saude.gov.br/](http://www.saude.gov.br/)>. Acesso em: 3 jul. 2014.

**75.** CBO - Classificação Brasileira de Ocupações. Disponível em: <<http://www.mtecbo.gov.br/>>. Acesso em: 3 jul. 2014.

**76.** MPS - Ministério da Previdência Social, Portaria n. 3. 214, de 08 de junho de 1978. Disponível em: <<http://www.mpas.gov.br/>>. Acesso em: 3 jul. 2014.

**77.** TEM - Ministério do Trabalho e Emprego: classificação Brasileira de Ocupações. Disponível em: <[www.trabalho.gov.br/](http://www.trabalho.gov.br/)>. Acesso em: 3 jul. 2014.

- 
78. KARAKITSIOS, S. P. *et al.* Contribution to ambient benzene concentrations in the vicinity of petrol stations: estimation of the associated health risk. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 1889-1902, 2007.
79. DOURADOS AGORA - Laudo confirma que frentista de Dourados morreu por intoxicação. Disponível em: <<http://www.douradosagora.com.br>>. Acesso em 3 jul. 2014.
80. SINPETRO-MS - Sindicato dos Empregados em Postos de Serviços de Combustíveis e Derivados de Petróleo do Estado de Mato Grosso do Sul. Disponível em: <<http://www.sinpetro.com.br>>. Acesso em: 3 jul. 2014.
81. SINPOSPETRO/Campos-RJ - Sindicato dos Empregados em Postos de Serviços de Combustíveis e Derivados de Petróleo do Estado de Mato Grosso do Sul. Disponível em: <<http://www.sinpospetro-campos-rj.com.br/>>. Acesso em: 3 jul. 2014.
82. SRIVASTAVA, A. *et al.* Volatile organic compounds in ambient air of Mumbai-India, **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 892-903, 2006.
83. KIM, Yong-Hyun; KIM, Ki-Hyun. Ultimate detectability of volatile organic compounds: how much further can we reduce their ambient air sample volumes for analysis? **Analytical Chemistry**, v. 84, p. 8284-8293, 2012.
84. SRIVASTAVA, A. *et al.* Air toxics in ambient air of Delhi, **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 59-71, 2005.
85. ODABASI, M. *et al.* Quantitative analysis of volatile organic compounds (VOCs) in atmospheric particles, **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 3763-3770, 2005.
86. ALVES, C.; PIO, C. Determinação de hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis na atmosfera, **Química Nova**, v. 29, p. 477-488, 2006.
87. ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry, **Interaction profile for benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX)**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2001.
88. MUMTAZ, M. M.; RUIZ, P.; DE ROSA, C. T. Toxicity assessment of unintentional exposure to multiple chemicals. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 223, p. 104-113, 2007.
89. MURENA, F. Air quality nearby road traffic tunnel portals: BTEX monitoring. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, p. 578-583, 2007.
90. ESTEVE-TURRILLAS, F. A. *et al.* Development of a versatile, easy and rapid atmospheric monitor for benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes determination in air, **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 8549-8556, 2009.

- 
91. GALLEGO, E. *et al.* Indoor and outdoor BTX levels in Barcelona City metropolitan area and Catalan rural areas, **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 1063-1069, 2008.
92. HASHEMI, M.; JAHANSHAHI, N.; HABIBI, A. Application of ultrasound-assisted emulsification microextraction for determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in water samples by gas chromatography. **Desalination**, v. 288, p. 93-97, 2012.
93. LIU, J. *et al.* Atmospheric levels of BTEX compounds during the 2008 Olympic Games in the urban area of Beijing, **Science of The Total Environment**, v. 408, p.109-116, 2009.
94. AZARI, M. R. *et al.* A New Sampler and Analysis Method for BTEX in Ambient Air, **Tanaffos**, v. 7, p. 47-52, 2008.
95. CHAUDHARY, S.; KUMAR, A. Study on Refueling Pump Stations Caused By BTEX Compounds in Firozabad City. **International Archive of Applied Sciences & Technology**, v. 3, 2012.
96. PINEDO, J. *et al.* Assessment of soil pollution based on total petroleum hydrocarbons and individual oil substances. **Journal of Environmental Management**, v. 130, p. 72-79, 2013.
97. MINDRISZ, A. C., **Avaliação da contaminação da água subterrânea de poços tubulares, por combustíveis fósseis, no município de Santo André, São Paulo: Uma contribuição à gestão ambiental.** Tese (Doutorado em Ciências), 2006, 231 f., Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/USP, São Paulo, 2006.
98. HAN, D. M. *et al.* Evaluation of organic contamination in urban groundwater surrounding a municipal landfill, Zhoukou, China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 3413-3444, 2013.
99. COLLA, T. S. *et al.* Bioremediation assessment of diesel–biodiesel-contaminated soil using an alternative bioaugmentation strategy. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 2592-2602, 2014.
100. VRANA, B. *et al.* Passive sampling: An effective method for monitoring seasonal and spatial variability of dissolved hydrophobic organic contaminants and metals in the Danube river. **Environmental Pollution**, v. 184, p. 101-112, 2014.
101. CARVALHO, D. A. *et al.* Análise de BTEX em água: comparação entre duas colunas cromatográficas. **Revista Ambiente e Água**, v. 9, n. 1, 2014.
102. TONG, L. *et al.* Pollution characteristics of ambient volatile organic compounds (VOCs) in the southeast coastal cities of China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 2603-2615, 2013.

- 
103. WANG, X. *et al.* Design and characterization of a smog chamber for studying gas-phase chemical mechanisms and aerosol formation. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 7, n. 1, p. 301-313, 2014.
104. KENNER, S. J. *et al.* The Atmosphere can be a Source of Certain Water Soluble Volatile Organic Compounds in Urban Streams. **JAWRA Journal of the American Water Resources Association**, 2014.
105. DO, D. H. *et al.* Volatile organic compounds in an urban environment: a comparison among Belgium, Vietnam and Ethiopia. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 93, p. 298-314, 2013.
106. KAKAEE, Amir-Hasan; PAYKANI, A.; GHAJAR, M. The influence of fuel composition on the combustion and emission characteristics of natural gas fueled engines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 64-78, 2014.
107. ZHANG, Y. *et al.* Source attributions of hazardous aromatic hydrocarbons in urban, suburban and rural areas in the Pearl River Delta (PRD) region. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250, p. 403-411, 2013.
108. WANG, H. L. *et al.* Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the source analysis through a two-year continuous measurement. **Atmospheric Environment**, v. 80, p. 488-498, 2013.
109. USEPA - United States Environmental Protection Agency. Disponível em <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 12 de fev. 2014.
110. VOLLAND, G. Exposure Analysis for Indoor Contaminants. **Regulatory Toxicology**, p. 277-288, 2014.
111. UE - União Europeia. Disponível em: <[http://europa.eu/index\\_pt.htm](http://europa.eu/index_pt.htm)>. Acesso em: 12 fev. 2014.
112. COSTA, D. **A luta contra a intoxicação pelo benzeno no Brasil**. Disponível em: <<http://www.inca.gov.br/inca/arquivos/seminariovigilancia/benzeno.pdf>>. Acesso em 12 fev. 2014.
113. BINDHYA, S. *et al.* Assessment of occupational cytogenetic risk, among petrol station workers. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 85, p. 121-124, 2010.
114. RUSHTON, L. *et al.* How much does benzene contribute to the overall burden of cancer due to occupation? **Chemico-Biological Interactions**, v.184, p. 290-292, 2010.
115. SMITH, M. T. *et al.* Benzene, the exposome and future investigations of leukemia etiology, **Chemico-Biological Interactions**, v. 192, p. 155-159, 2011.



- 
116. FORD, J. B. *et al.* Volatile substance misuse: an updated review of toxicity and treatment. **Clinical Reviews in Allergy & Immunology**, v. 46, p. 19-33, 2014.
117. EL-NAGGAR, A. Y.; MAJTHOUB, M. M. A. Study the toxic effects of aromatic compounds in gasoline in Saudi Arabia petrol stations. **International Journal of Chemical Sciences**, v. 11, p. 106-120, 2013.
118. MICHELS, C., **Avaliação de risco à saúde humana nos terminais de armazenamento de petróleo e derivados de Barueri e Cubatão**, Dissertação (Mestre em Engenharia Sanitária e Ambiental), 122 f (2005), Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2005.
119. BRASIL. Ministério de Estado do Trabalho e Emprego e da Saúde, Portaria Interministerial N° 775, de 28 de Abril de 2004.
120. KAIPPER, B. I. A. *et al.* Aumento da solubilidade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em águas subterrâneas contaminadas com óleo diesel. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21º Feira Internacional de Tecnologias de Saneamento Ambiental, 4**. ABES, 2001. p. 1-8.
121. WEISMAN, W. (Ed.). **Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media**. Amherst Scientific Publishers, 1998.
122. GORDON, C. S.; LOWE, J. T.; US patente. 1, 644, 014, 1927.
123. PALMES, E. D.; GUNNISON, A. F. Personal monitoring device for gaseous contaminants. **The American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 34, p. 78-81, 1973.
124. ODERBOLZ, D. C. *et al.* A comprehensive emission inventory of biogenic volatile organic compounds in Europe: improved seasonality and land-cover. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 4, p. 1689-1712, 2013.
125. KUMAR, A. *et al.* Determination of volatile organic compounds and associated health risk assessment in residential homes and hostels within an academic institute, New Delhi. **Indoor Air**, 2014.
126. HASAN, N. H.; SAID, M. R.; LEMAN, A. M. Health effect from Volatile Organic Compounds and Useful Tools for Future Prevention: A Review. **International Journal of Environmental Engineering Science and Technology Research**, v. 1, p. 28-36, 2013.
127. WEI, W. *et al.* Characteristics of ozone and ozone precursors (VOCs and NO<sub>x</sub>) around a petroleum refinery in Beijing, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, p. 332-342, 2014.
128. LU, Y. *et al.* Study on the removal of indoor VOCs using biotechnology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 204-209, 2010.

- 
129. PEGAS, P. N. *et al.* Seasonal evaluation of outdoor/indoor air quality in primary schools in Lisbon. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, p. 657-667, 2011.
130. HARRIS, D. C.; **Análise Química Quantitativa**, 6ª ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2005.
131. SCIENCE DIRECT. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science>>. Acesso em: 2 jul. 2014.
132. DEWULF, J.; LANGENHOVE, H. V. Anthropogenic volatile organic compounds in ambient air and natural waters: a review on recent developments of analytical methodology, performance and interpretation of field measurements. **Journal of Chromatography A**, v. 843, p. 163-177, 1999.
133. GODISH, T., **Air Quality**, 4ª Ed: Lewis Publishers, Florida, USA, 2004.
134. VALLERO, D. A. **Fundamentals of Air Pollution**, 4<sup>th</sup> ed. Academic Press-Elsevier, California, USA, 2008.
135. CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico, **Química Nova**, v. 31, p. 1180-1189, 2008.
136. GARCÍA, N. M.; NOLLET, L. M. L. **Chromatographic Analysis of the Environment**, 3<sup>rd</sup>. Edition, Chapter 14: BTEX, Taylor & Francis Group, New York, 2006.
137. GUARDANI, M. L. G.; MARTINS, M. H. R. B. **Monitor passivo de dióxido de enxofre-construção e testes de validação**. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio Grande do Sul, 2000.
138. JUNG, K-H; ARTIGAS, F.; SHIN, J. Y. Personal, indoor, and outdoor exposure to VOCs in the immediate vicinity of a local airport. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 173, p. 555-567, 2011.
139. HE, J; BALASUBRAMANIAN, R. A comparative evaluation of passive and active samplers for measurements of gaseous semi-volatile organic compounds in the tropical atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 884-891, 2010.
140. ZOU, X. *et al.* On an empirical relationship between SO<sub>2</sub> concentration and distance from a highway using passive samplers: A case study in Shanghai, China. **Science of the Total Environment**, v. 377, p. 434-438, 2007.
141. DU, Z. *et al.* Evaluation of a new passive sampler using hydrophobic zeolites as adsorbents for exposure measurement of indoor BTX. **Analytical Methods**, v. 5, p. 3463-3472, 2013.

- 
142. CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos: aplicação ao SO<sub>2</sub>, **Química Nova**, v. 25, p. 406-411, 2002.
143. ANDRÉS, D.; FERRERO, E.; MACKLER, C. City Air Pollution by Vehicle Energy Requirements. **Energy**, p. 658-663, 2000.
144. MARTIN, N. A. *et al.* Studies using the sorbent CarboPackX for measuring environmental benzene with Perkin–Elmer-type pumped and diffusive samplers, **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 871-879, 2003.
145. WIDEQVIST, U. *et al.* Comparison of measurement methods for benzene and toluene, **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 1963-1973, 2003.
146. CHENG, Y. *et al.* Diurnal and seasonal trends of carbonyl compounds in roadside, urban, and suburban environment of Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v. 89, p. 43-51, 2014.
147. SECO, R. *et al.* Volatile organic compounds in the western Mediterranean basin: urban and rural winter measurements during the DAURE campaign. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, p. 4291-4306, 2013..
148. ZHAO, L. *et al.* Exposure to hazardous volatile organic compounds, PM<sub>10</sub> and CO while walking along streets in urban Guangzhou, China. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 6177-6184, 2004.
149. COCCEO, C. *et al.* Field evaluation of thermal and chemical desorption BTEX radial diffusive sampler Radiello® compared with active (pumped) samplers for ambient air measurements. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 11, p. 297-306, 2009.
150. DIETZE, M; DIETRICH, P. A field comparison of BTEX mass flow rates based on integral pumping tests and point scale measurements. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 122, p. 1-15, 2011.
151. KIM, Ki-Joong *et al.* Adsorption–desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons. **Catalysis Today**, v. 111, p. 223-228, 2006.
152. NUNES, D. L. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções.** Dissertação (Mestre em Ciência de Alimentos), 2009, 117 f., Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
153. NAMIESNIK, J. Preconcentration of gaseous organic pollutants in the atmosphere, **Talanta**, v. 35, p. 567-587, 1988.
154. CHIOU, C. T. **Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems.** John Wiley & Sons, New Jersey-USA, 2002.

- 
155. MOHAN, D; PITTMAN JR, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 762-811, 2006.
156. VIGNOLA, F., **Aplicação de processos adsorptivos para a remoção de contaminantes de efluentes petroquímicos sintéticos**, Dissertação (Mestre em Engenharia Química), 2011, 141 f. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.
157. YIN, C. Y.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 403-415, 2007.
158. DROGUETT, S. E., **Elementos de catálisis heterogénea**. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, USA, 1983.
159. VALENCIA, C. A. V., **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 2007. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica, PUC-RIO, Rio de Janeiro, 2007.
160. SUNESEON A. L. *et al.* Evaluation of adsorbents for sampling and quantitative analysis of microbial volatiles using thermal desorption-gas chromatography, **Journal of Chromatography: A**, v. 699, p. 203-214, 1995.
161. MEDEIROS, E. P. *et al.* Multicommutated generation of concentration gradients in a flow-batch system for metronidazole spectrophotometric determination in drugs. **Analytica Chimica Acta**, v. 511, p. 113-118, 2004.
162. PĂCURARIU, C. *et al.* Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions on poly (styrene-co-divinylbenzene) functionalized materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 218-227, 2013.
163. CAO, X. L.; HEWITT, C. N. Thermal desorption efficiencies for different adsorbate/adsorbent systems typically used in air monitoring programmes. **Chemosphere**, v. 27, p. 695-705, 1993.
164. FOLEY, P. *et al.* An investigation of the adsorption of C5-C12 hydrocarbons in the ppmv and ppbv ranges on Carbotrap B. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 1671-1679, 2001.
165. GODOI, A. F. L. *et al.* Poluição e a densidade de vegetação: BTEX em algumas áreas públicas de Curitiba - PR, Brasil, **Química Nova**, v. 33, p. 827-833, 2010.
166. MOON, C. S. *et al.* Use of solvents in industries in Korea: experience in Sinpyeong-Jangrim industrial complex, **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 74, p.148-152, 2001.

167. ZABIEGAŁA, B. *et al.* Application of Passive Sampling Technique for Monitoring of BTEX Concentration in Urban Air: Field Comparison of Different Types of Passive Samplers. **Journal of Chromatographic Science**, v. 48, p. 167-175, 2010.
168. JOOS, P. E. *et al.* Trace analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers in environmental samples by low-pressure gas chromatography–ion trap mass spectrometry, **Journal of Chromatography: A**, v. 985, p. 191-196, 2003.
169. NG, K. C.; CHENG, Z. L. Environmental monitoring of benzene and alkylated benzene from vehicular emissions, **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 44, p. 437-441, 1997.
170. WANIA, F. *et al.* Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. **Environmental Science Technology**, v. 37, p. 1352-1359, 2003.
171. YAMASHITA, T. *et al.* Determination of chlordane in air by gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring. **Journal of Chromatography: A**, v. 657, p. 405-411, 1993.
172. BALTUSSEN, E. *et al.* On the performance and inertness of different materials used for the enrichment of sulfur compounds from air and gaseous samples. **Journal of Chromatography: A**, v. 864, p. 345-350, 1999.
173. SCHNEIDER, P. *et al.* Vertical and horizontal variability of volatile organic compounds in homes in Eastern Germany, **Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology**, v. 9, p. 282-292, 1999.
174. YASSAA, N. *et al.*, Analysis of volatile organic compounds in the ambient air of Algiers by gas chromatography with a  $\beta$ -cyclodextrin capillary column, **Journal of Chromatography: A**, v. 846, p. 287-293, 1999.
175. SKOV, H. *et al.*, Benzene exposure and the effect of traffic pollution in Copenhagen, Denmark, **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 2463-2471, 2001.
176. LANYON, Y.H. *et al.*, Benzene analysis in workplace air using an FIA-based bacterial biosensor, **Biosensors and Bioelectronics**, v. 20, p. 2089-2096, 2005.
177. CHIRIAC, R. *et al.*, Study of the dispersion of VOCs emitted by a municipal solid waste landfill, **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 1926-1931, 2009.
178. ASTEL, A. M. *et al.* Urban BTEX Spatiotemporal Exposure Assessment by Chemometric Expertise. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 224, p. 1-17, 2013.
179. SINGH, A. K.; TOMER, N.; JAIN, C. L. Concentration of volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of national capital Delhi, India. **International Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences**, v. 2, p. 159-165, 2012.

- 
180. PEGAS, P. N. *et al.* Indoor air quality in elementary schools of Lisbon in spring. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 33, p. 455-468, 2011.
181. HOQUE, R. R. *et al.*, Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India, **Science of the Total Environment**, v. 392, p. 30-40, 2008.
182. ANDRADE, M. V. A. S. *et al.*, **Substituição do dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) na dessorção de benzeno e outros COVs coletados sobre carvão ativo**, 32<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, Ceará, 2009.
183. BOEKER, P. *et al.*, New odour sampling method: adsorption and reconstitution of odours, **Chemical Engineering Transactions**, v. 23, p. 49-54, 2010.
184. FABRIZI, G.; FIORETTI, M.; ROCCA, L. M. Occupational exposure to complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: desorption from activated charcoal using accelerated solvent extraction can replace carbon disulfide? **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, p. 961-976, 2013.
185. YAMAMOTO, N. *et al.*, A diffusive badge sampler for volatile organic compounds in ambient air and determination using a thermal desorption-CG-MS system. **Analytical Chemistry**, v. 74, p. 484-487, 2002.
186. PENG, C. Y.; BATTERMAN, S., Performance evaluation of a sorbent tube sampling method using short path thermal desorption for volatile organic compounds. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 2, p. 313-324, 2000.
187. KEYMEULEN, R. *et al.* Benzene, toluene, ethyl benzene and xylenes in ambient air and *Pinus sylvestris* L. needles: a comparative study between Belgium, Hungary and Latvia. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 6327-6335, 2001.
188. BROCCO, D. *et al.*, Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome, **Atmospheric Environment**, v. 31, p. 557-566, 1997.
189. PENNEQUIN-CARDINAL, A. *et al.* Dependence on sampling rates of Radiello® diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time. **Talanta**, v. 65, p. 1233-1240, 2005.
190. PARRA, M.A. *et al.*, Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain, **Science of the Total Environment**, v. 370, p.157-167, 2006.
191. GALBALLY, I.E. *et al.*, Household wood heater usage and indoor leakage of BTEX in Launceston, Australia: A null result, **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 2788-2795, 2009.
192. CHEN, X. *et al.*, Mass concentrations of BTEX inside air environment of buses in Changsha, China, **Building and Environment**, v. 46, p. 421-427, 2011.

- 
193. RODRÍGUEZ-NAVAS, C.; FORTEZA, R.; CERDÀ, V., Use of thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry (TD–GC–MS) on identification of odorant emission focus by volatile organic compounds characterisation. **Chemosphere**, v. 89, p. 1426-1436, 2012.
194. MARĆ, M. *et al.*, The relationships between BTEX, NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub> concentrations in urban air in Gdansk and Gdynia, Poland. **CLEAN – Soil, Air, Water**, 2014. DOI: [10.1002/clen.201300188].
195. DE GENNARO, G. *et al.* Indoor air quality in hair salons: screening of volatile organic compounds and indicators based on health risk assessment. **Atmospheric Environment**, v. 83, p. 119-126, 2014.
196. BRUNO, P. *et al.*; Reliability of a BTEX radial diffusive sampler for thermal desorption: field measurements, **Atmospheric Environment**, v. 39, p.1347-1355, 2005.
197. ESPLUGUES, A. *et al.*; Indoor and outdoor air concentrations of BTEX and determinants in a cohort of one-year old children in Valencia, Spain, **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 63-69, 2010.
198. IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/>>. Acesso em: 3 jul. 2014.
199. GOOGLE EARTH. Disponível em: <<http://www.google.com.br/intl/pt-R/earth/>>. Acesso em: 3 jul. 2014.
200. PORTES, M. N., **Percepção dos frentistas de postos de combustíveis sobre as repercussões da sua atividade profissional na sua saúde na cidade de Uberaba**. 2007, 55 f. Dissertação (Mestre em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.
201. TARLEY, C. T.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; KUBOTA, L. T., Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 1: preparo e aplicações de MIP ("Molecularly Imprinted Polymers") em técnicas de extração e separação. **Química Nova**, v. 28, p. 1076-1086, 2005.
202. CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 3 jul. 2014.
203. GONZÁLEZ, O. *et al.* Bioanalytical chromatographic method validation according to current regulations, with a special focus on the non-well defined parameters limit of quantification, robustness and matrix effect. **Journal of Chromatography A**, 2014.
204. FARAJI, H.; TAJBAKHS, M.; HELALIZADEH, M.. Validation and optimization of a liquid-phase microextraction method for trace analysis of BTEX in water samples. **Analytical Methods**, v. 4, p. 3372-3380, 2012.

- 
- 205.** RAMBLA-ALEGRE, M.; ESTEVE-ROMERO, J.; CARDA-BROCH, S. Is it really necessary to validate an analytical method or not? That is the question. **Journal of Chromatography A**, v. 1232, p. 101-109, 2012.
- 206.** RUDAZ, S.; HUBERT, P., Method validation, comparison and transfer, **Journal of Chromatography B**, v. 877, p. 2179, 2009.
- 207.** RIBANI, M. *et al.*; Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos, **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.
- 208.** ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <[www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br)>. Acesso em: 3 jul. 2014.
- 209.** LEITE, F.; **Validação em Análise Química**, 4ª ed., Editora Átomo: Campinas, 2002.
- 210.** BRITO, N. M. *et al.* Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2005.
- 211.** JARDIM, W. F.; SODRÉ, F. F., Desempenho analítico de laboratórios prestadores de serviço na determinação de metais em águas. **Química Nova**, v. 32, p. 1083-1088, 2009.
- 212.** LINSINGER, T. P. J. *et al.* Validation of methods for the detection and quantification of engineered nanoparticles in food. **Food Chemistry**, v. 138, p. 1959-1966, 2013.
- 213.** ESTEVES, A. A. *et al.* Validação em laboratório de método analítico para determinação do teor de adipato e ftalato de di-(2-etil-hexila) utilizados como plastificantes em filmes flexíveis de PVC. **Química Nova**, v. 30, p. 219-223, 2007.
- 214.** ALEZANDRO, M. R. *et al.*, Soja transgênica BRS 243 RR: determinação de macronutrientes e da isoflavonas daidzeína e genisteína por cromatografia líquida de alta eficiência. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 520-526, 2008.
- 215.** INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Disponível em: <[www.inmetro.gov.br/](http://www.inmetro.gov.br/)>. Acesso em 3 jul. 2014.
- 216.** FARAJI, H.; TAJBAKHSH, M.; HELALIZADEH, M. Validation and optimization of a liquid-phase microextraction method for trace analysis of BTEX in water samples. **Analytical Methods**, v. 4, p. 3372-3380, 2012.
- 217.** RAGO, R. Quality assurance/quality control in air sampling. **Quality Assurance**, p. 190-205, 2014.
- 218.** ISO - International Organization for Standardization. Disponível em: <[www.iso.org/](http://www.iso.org/)>. Acesso em 3 jul. 2014.



- 
219. ROZET, E. *et al.* Advances in validation, risk and uncertainty assessment of bioanalytical methods. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 55, p. 848-858, 2011.
220. SAMYA M, El-Gizawy *et al.* Development and validation of HPLC method for simultaneous determination of amlodipine, valsartan, hydrochlorothiazide in dosage form and spiked human plasma. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 2012, 2012.
221. PETERS, F.; DRUMMER, O. H.; MUSSHOFF, F. Validation of new methods. **Forensic Science International**, v. 165, p. 216-224, 2007.
222. ZOVEIDAVIANPOOR, M.; SAMSURI, A.; SHADIZADEH, S. R. Health, Safety, and Environmental Challenges of Xylene in Upstream Petroleum Industry. **Energy & Environment**, v. 23, p. 1339-1352, 2012.
223. LORMPHONGS, S. Assessment of urine tertiary butyl alcohol levels as biological exposure marker for methyl tertiary butyl ether of road toll station workers in Bangkok. **Thammasat Medical Journal**, v. 10, p. 411-418, 2014.
224. RODRIGUES, F. *et al.* Experimental and theoretical study of the air quality in a suburban industrial-residential area in Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 342-351, 2007.
225. PETROBRAS – Energia, Pré-Sal, Biocombustíveis e Tecnologia. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/>>. Acesso em 3 jul. 2014.
226. BURNS, K. M.; MELNICK, R. L. MTBE: recent carcinogenicity studies. **International Journal of Occupational and Environmental Health**, v. 18, p. 66-68, 2012.
227. TALBOTT, E. O. *et al.* Risk of leukemia as a result of community exposure to gasoline vapors: a follow-up study. **Environmental Research**, v. 111, p. 597-602, 2011.
228. SELLAPPA, S. *et al.* Evaluation of genotoxicity in petrol station workers in South India using micronucleus assay. **Industrial Health**, v. 48, p. 852-856, 2010.
229. RAGONESE, C. *et al.* Conventional and fast gas chromatography analysis of biodiesel blends using an ionic liquid stationary phase. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 8992-8997, 2009.
230. ALEXANDRE, M. R.; HUANG, Y.; MADUREIRA, L. A. S. Avaliação de compostos orgânicos em sedimentos superficiais da baía de Babitonga, Santa Catarina, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 20, p. 208-218, 2012.
231. DA SILVA, J. R.; SILVA, L. T.; DRUZIAN, J. I. Otimização e validação intralaboratorial de método para análise de resíduos de cloranfenicol em leite caprino

---

por cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons (CG/DCE). **Química Nova**, v. 33, p. 90-96, 2010.

232. PURCARO, G. *et al.* Performance evaluation of a rapid-scanning quadrupole mass spectrometer in the comprehensive two-dimensional gas chromatography analysis of pesticides in water. **Journal of Separation Science**, v. 34, p. 2411-2417, 2011.

233. FRACCHIA, M. *et al.* Desorption of organic solvents from charcoal collection tubes. **American Industrial Hygiene Association Journal**. v. 38, p. 144-146, 1977.

234. HARPER, M., Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. **Journal of Chromatography A**, v. 885, p. 129-151, 2000.

235. L. ANGIULI *et al.*, Radial passive samplers for air quality monitoring. Comparison in field with a BTEX automatic analyser. Preliminary Results, **Fresenius Environmental Bulletin**. v. 12, p. 1167-1172, 2003.

236. HELFFERICH, F. **Ion Exchange**. New York: McGraw-Hill, 1962.

237. OLIVEIRA, F. M., **Guia do Usuário do Software “LABWIN-CQA”**. Labwin Ltda, Junho de 2004.

238. FDA - U.S. Food and Drug Administration. International Conference on Harmonization, Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2 (R1), 2005.

239. WANG, P.; ZHAO, W., Assessment of ambient volatile organic compounds (VOCs) near major roads in urban Nanjing, China. **Atmospheric Research**, 89, 289-297, 2008.

240. LLOP, S. *et al.*, Outdoor, indoor and personal distribution of BTEX in pregnant women from two areas in Spain-Preliminary results from the INMA Project. **Atmospheric Pollution Research**, 1, 147-154, 2010.

241. NICOARA, S. *et al.*, Determining the Levels of Volatile Organic Pollutants in Urban Air Using a Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method. **Journal of Environmental and Public Health**, 2009, 4 p., 2010.

242. INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Disponível em: <<http://www.inpe.br/>>. Acesso em: 3 jul. 2014.

243. GROSJEAN, E., RASMUSSEN, R.A., GROSJEAN, D., Toxic air contaminants in Porto Alegre, Brazil. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 1970-1978. 1999.

244. COLON, M. *et al.*, Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of Sao Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4017-4031, 2001.

**245.** LAN, T. T. N; MINH, P. A. BTEX pollution caused by motorcycles in the megacity of HoChiMinh. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, p. 348-356, 2013.

**246.** MAJUMDAR, D., MUKHERJEEA, A. K., SEN, S., BTEX in Ambient Air of a Metropolitan City, **Journal of Environmental Protection**, v. 2, p. 11-20, 2011.

**247.** KIM, Y.M., HARRAD, S., HARRISON, R.M., Concentrations and sources of VOCs in urban domestic and public microenvironments. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 997–1004, 2001.

**248.** GEE, I. L., SOLLARS, C. J., Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities, **Chemosphere**, v. 36, p. 2497–2506, 1998.

**249.** SCHNEIDER, P. et al., Indoor and outdoor BTX levels in German cities. **Science of the Total Environment**, v. 267, p. 41–51, 2001.

**250.** HO, K.F., Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in urban area of Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 1259-1265, 2002.

---

# APÊNDICE

---

---

## APÊNDICE A – Modelo do Termo Intenção de Pesquisa



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

---

### TERMO DE INTENÇÃO DE PESQUISA

Ao Proprietário/Gerente do Posto de Combustíveis

Eu, Gil Luciano Guedes dos Santos, estudante de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia – UFBA, peço a colaboração do senhor em apoiar a pesquisa intitulada “**Desenvolvimento e aplicação de método de dessorção química para determinação de BTEX em ar ambiente de postos de combustíveis utilizando cromatografia a gás**”. Esta pesquisa será realizada com frentistas atuantes nos postos de combustíveis em cidade do Recôncavo Sul e do Vale do Jiquiriçá, Bahia, com dia e horário indicados pelos proprietários/gerentes dos postos, a fim de não causar problemas ao atendimento e ao bom funcionamento dos mesmos. Os investigadores se comprometem a não revelar a identidade dos participantes da pesquisa. O senhor não sofrerá riscos ao colaborar e autorizar essa pesquisa, pois ela está de acordo com as Normas da Resolução nº 196, do Conselho Nacional de Saúde de 10/10/1996.

Agradeço antecipadamente,

\_\_\_\_\_, \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_.

---

Gil Luciano Guedes dos Santos  
Estudante de doutorado da UFBA

---

**APÊNDICE B – Modelo do termo de Anuência Prévia**



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

---

**TERMO DE ANUÊNCIA PRÉVIA**

Declaro para os devidos fins que estamos de acordo com a execução do projeto de pesquisa intitulado **“Desenvolvimento e aplicação de método de dessorção química para determinação de BTEX em ar ambiente de postos de combustíveis utilizando cromatografia a gás”**, sob a coordenação do Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira e do estudante de doutorado Gil Luciano Guedes dos Santos, ambos do Departamento de Química da UFBA, o qual terá o apoio desta empresa.

\_\_\_\_\_, \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_.

---

Assinatura do Proprietário

Carimbo da Empresa.

---

**APÊNDICE C – Termo de Consentimento Livre e Esclarecido**



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

---

**TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO**

**De acordo com as normas da Resolução nº 196, do Conselho Nacional de Saúde de 10/10/1996.**

Título do Projeto: **“Desenvolvimento e aplicação de método de dessorção química para determinação de BTEX em ar ambiente de postos de combustíveis utilizando cromatografia a gás”.**

Instituições participantes do projeto: Universidade Federal da Bahia e Universidade Federal do Recôncavo da Bahia.

Coordenador da Pesquisa: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Doutorando: Gil Luciano Guedes dos Santos

Como voluntário, o(a) Sr. (Sra) está sendo solicitado (a) a participar de uma investigação científica, organizada pela UFBA. O estudo prevê a participação de trabalhadores expostos a baixas concentrações ambientais de vapores de combustíveis derivados de petróleo e o ocasional contato direto com os mesmos. O (A) Sr. (Sra.) poderá recusar-se a participar da pesquisa, sem que este fato venha lhe causar qualquer constrangimento por parte da instituição. Os investigadores se obrigam a **NÃO REVELAR** sua identidade em qualquer publicação resultante deste estudo.

**Antes de assinar este termo, o (a) Sr. (Sra.) deve informar-se plenamente sobre o mesmo fazendo todas as perguntas que achar necessário. É importante conhecer as informações a seguir.**

A poluição atmosférica é, dentre os diversos tipos de poluição, a que mais tem causado incômodo a população. Esta tem exercido implicações à saúde humana, originando desde simples irritações e morbidade no trabalho até câncer de pulmão. A poluição em ar ambiente não é restrita a apenas partículas visíveis. A concentração de alguns poluentes do ar em ambientes ocupacionais pode ser muitas vezes, superior aos valores estabelecidos por lei, devido à localização de fontes potenciais de

---

emissão e pela ausência de sistemas de ventilação adequados. Em postos de combustíveis, devido à grande volatilização da gasolina, os poluentes mais perigosos encontrados, em geral, são o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, conhecidos pela sigla BTEX. O controle desses compostos é feito através da quantificação e comparação com os valores limites de tolerância (VLT) em ambientes ocupacionais, legislado no Brasil pela Norma Regulamentadora nº 15 do Ministério do Trabalho e Emprego.

O objetivo desta pesquisa é realizar uma investigação quali-quantitativa para avaliar a percepção dos frentistas sobre os efeitos a saúde, causados pelos compostos orgânicos voláteis provenientes dos combustíveis derivados do petróleo durante sua jornada de trabalho.

**Estes resultados não serão utilizados para nenhuma outra finalidade, além do objetivo desta pesquisa.**



Assinatura do Voluntário: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_, \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_.



---

**APÊNDICE D – Roteiro de Investigação da Pesquisa**



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

---

TÍTULO DA PESQUISA **"Desenvolvimento e aplicação de método de dessorção química para determinação de BTEX em ar ambiente de postos de combustíveis utilizando cromatografia a gás"**.

Formulário nº \_\_\_\_\_ Data de nascimento: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_\_\_ Sexo: M ( ) F ( )

- 1) Você trabalha há quanto tempo como frentista? \_\_\_\_\_
- 2) Quantas horas você trabalha por semana? \_\_\_\_\_
- 3) Existe um dia na semana que você se sente particularmente cansado(a)? S ( ) N ( )  
Se sim, qual? Seg ( ) Ter ( ) Qua ( ) Qui ( ) Sex ( )
- 4) Os gestos no trabalho são repetitivos: S ( ) N ( )
- 5) O que acontece com os combustíveis em contato com o ambiente?  
Evaporam ( ) Pega fogo ( ) Escorrem como água ( ) Não sei ( )
- 6) No seu dia a dia como frentista, indique quais as partes do seu corpo que estão expostas ao contato com os combustíveis?  
Mãos ( ) Rosto ( ) Nariz ( ) Olhos ( ) Pés ( ) Braços ( ) Pernas ( ) Tronco ( ) Boca ( ) Nenhuma ( )
- 7) Os combustíveis, como a gasolina podem entrar no seu corpo pela pele?  
S ( ) N ( ) Talvez ( ) Não sei ( )
- 8) Os vapores de combustíveis, como a gasolina podem entrar no seu corpo pelo seu nariz, ou seja, por inalação? S ( ) N ( ) Talvez ( ) Não sei ( )
- 9) Os vapores de combustíveis podem afetar seus olhos?  
S ( ) N ( ) Talvez ( ) Não sei ( )
- 10) O contato diário com os combustíveis pode afetar sua saúde?  
S ( ) N ( ) Talvez ( ) Não sei ( )
- 11) Qual dos combustíveis abaixo você acredita ser o mais perigoso para sua saúde?  
Gasolina ( ) Diesel ( ) Etanol ( ) Nenhum ( )
- 12) Você sente alguma alteração no seu corpo, quando você está trabalhando com os combustíveis?  
S ( ) N ( ) As vezes ( ) Não percebo ( )

---

Se sim ou às vezes, quais são essas alterações?

Dor de cabeça ( ) Enjôo ( ) Coceira na pele ( ) Irritação dos olhos ( ) Coceira no nariz ( )

Tontura ( ) Bronquite ( ) Tosse ( ) Irritação na garganta ( ) Dormência nos dedos

Irritação no nariz ( ) Falta de apetite ( ) Outros \_\_\_\_\_

**13)** Esse desconforto passa quando você vai embora, ou seja, depois de encerrado seu turno de trabalho diário?

S ( ) N ( ) As vezes ( ) Não sei ( )

**14)** Alguns desses sintomas estão relacionados diretamente a um tipo de combustível? Qual?

Gasolina ( ) Etanol ( ) Diesel ( ) Nenhum ( ) Não sei ( )

**15)** Sobre as atitudes abaixo, você considera que elas possam trazer algum problema a sua saúde, principalmente se repetida várias vezes durante muitos anos?

**16)** Cheirar a tampa do tanque de combustível dos automóveis

S ( ) N ( ) As vezes ( ) Não sei ( )

**17)** Limpar resíduo de óleo de sua pele com estopa molhada de gasolina

S ( ) N ( ) As vezes ( ) Não sei ( )

**18)** Não trocar de uniforme quando esse estiver molhado de combustível

S ( ) N ( ) As vezes ( ) Não sei ( )

**19)** Comer, beber ou fumar sem lavar as mãos durante o expediente de trabalho

S ( ) N ( ) As vezes ( ) Não sei ( )

**20)** Sugar a gasolina do tanque de automóveis com mangueira usando a boca

S ( ) N ( ) As vezes ( ) Não sei ( )

**21)** Descarregar o carro tanque de combustíveis nos poços sem o equipamento de proteção individual EPI

S ( ) N ( ) As vezes ( ) Não sei ( )

**22)** Dos equipamentos de proteção individual relacionado abaixo, indique os mais importantes para evitar uma possível contaminação com os combustíveis

Uso de luvas: Sempre ( ) Nunca ( ) As vezes ( ) Não sei

Uniforme: Sempre ( ) Nunca ( ) As vezes ( ) Não sei

Botas: Sempre ( ) Nunca ( ) As vezes ( ) Não sei

Óculos de proteção: Sempre ( ) Nunca ( ) As vezes ( ) Não sei

Avental de plástico: Sempre ( ) Nunca ( ) As vezes ( ) Não sei

Máscara de gás: Sempre ( ) Nunca ( ) As vezes ( ) Não sei

**23)** Você já fez treinamento básico de segurança e meio ambiente (TBSMA)? S ( ) N ( )

**24)** Você acha que a exposição aos combustíveis pode causar algum tipo de doença?

S ( ) N ( ) Talvez ( ) Não sei

**25)** Se sim ou talvez, quais das doenças abaixo você apontaria

---

Câncer ( ) Asma ( ) Alergia ( ) Doenças da pele ( ) Rinite ( ) Dor de cabeça ( ) Catarata Ocular ( )  
Cegueira ( ) Doenças mentais ( ) Doenças cardíacas ( ) Outras \_\_\_\_\_

**26) Você acredita que a exposição pode causar doenças a longo prazo?**

S ( ) N ( ) Talvez ( ) Não sei

**27) Você faz exames de rotina? S ( ) N ( )**

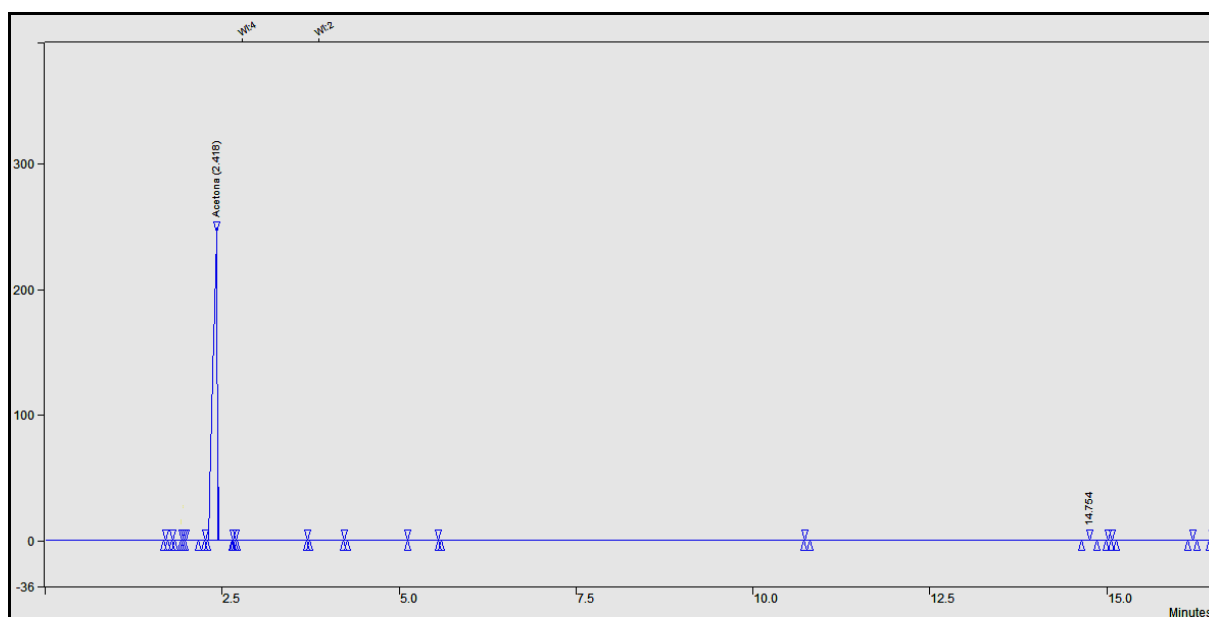
Se sim, de quanto em quanto tempo? \_\_\_\_\_

APÊNDICE E – Formulário de Monitoramento

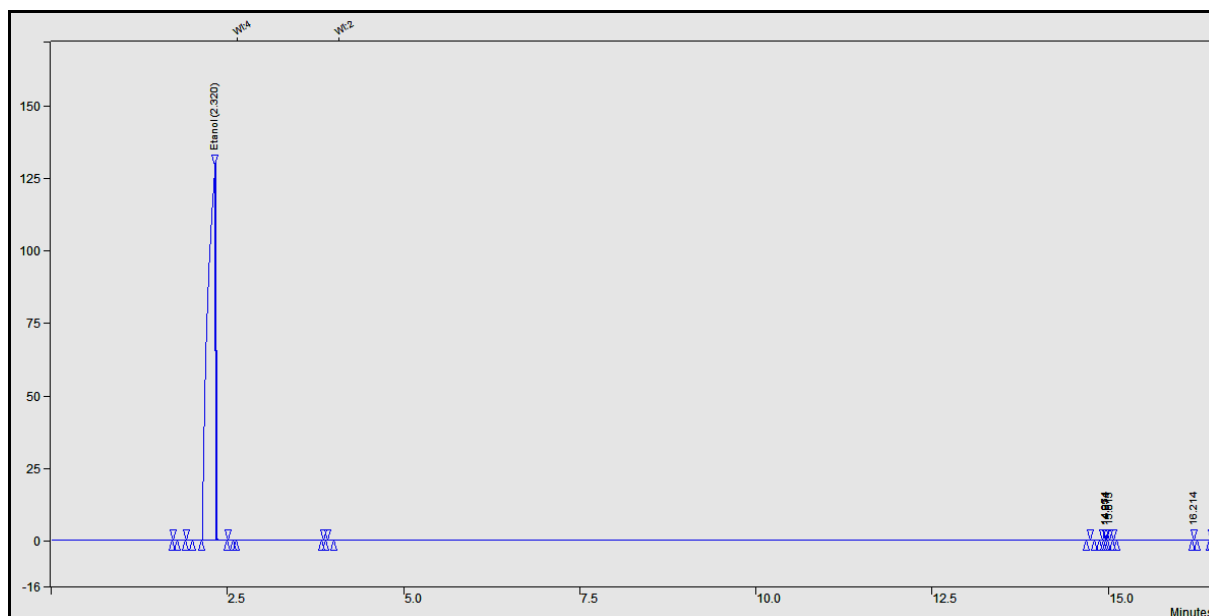
UFBA	Agentes Químicos – Dados de Monitoramento													Observações *(Dados do INPE)		
	Número da Amostra (DATA)	Compostos Monitorados	Local do Monitoramento	Bomba (nº série)	Tubito (código)	Vazão (mL/min)	Calibração					Amostragem				
1º							2º	3º	4º	5º	Início	Fim				

\*Informações obrigatórias para pontos fixos e amostras extras: local e motivo da amostragem, condição operacional da área e outras informações relevantes.

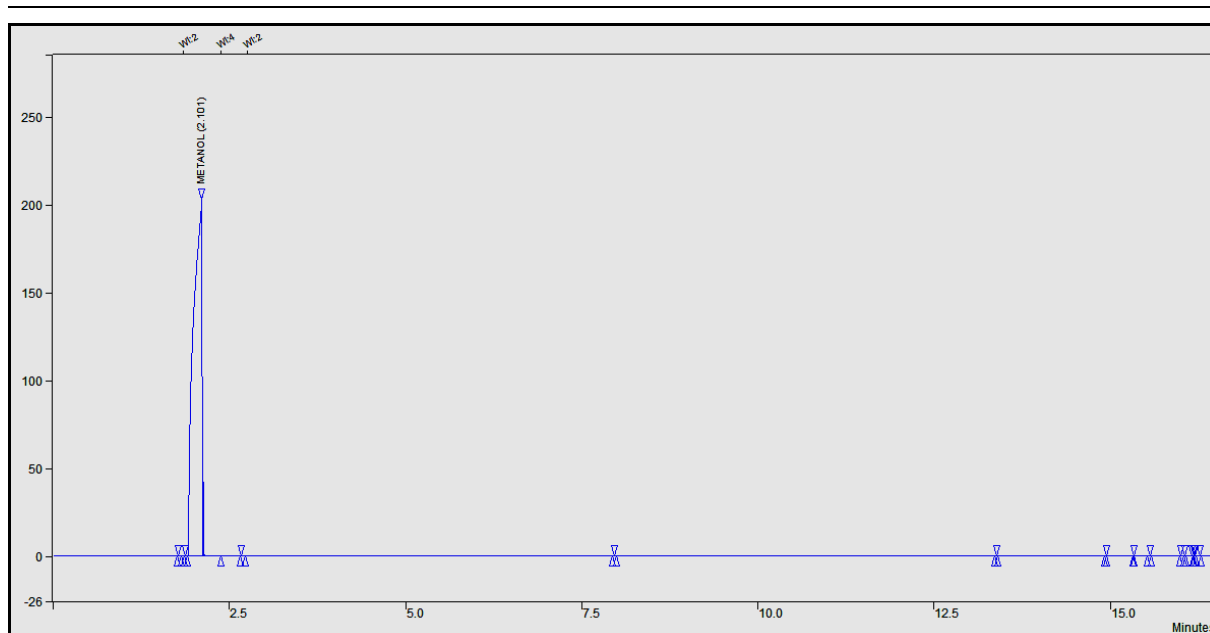
## APÊNDICE F – Cromatogramas dos solventes utilizados neste estudo



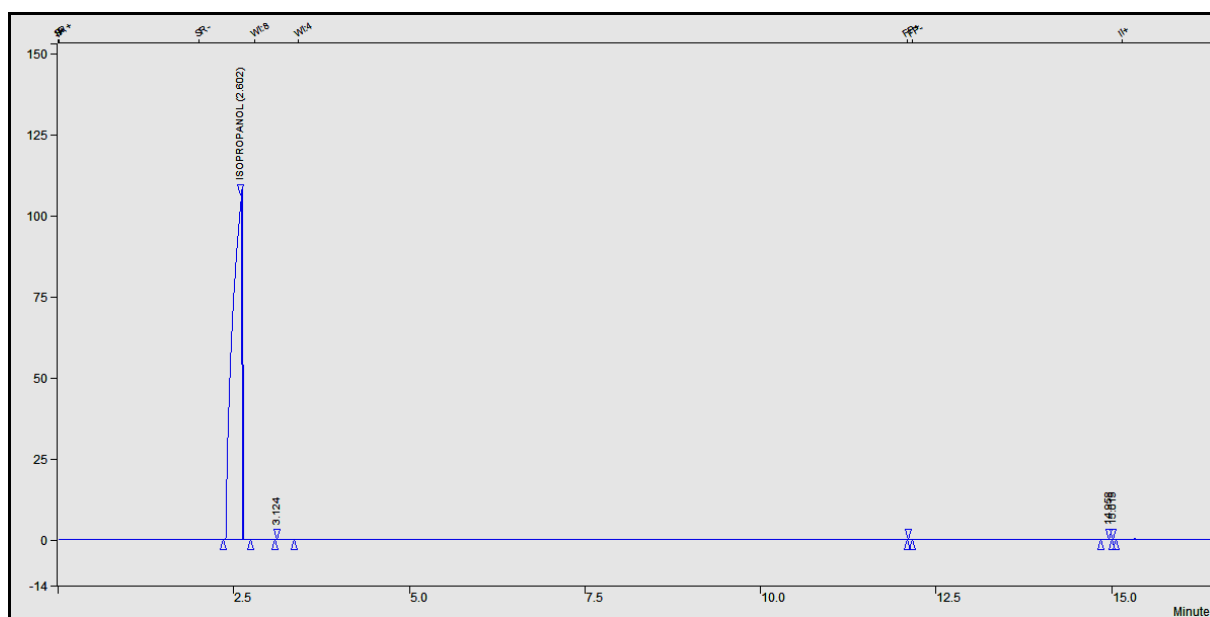
**Figura F1.** Cromatograma do solvente acetona. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 do item 3.2.1.



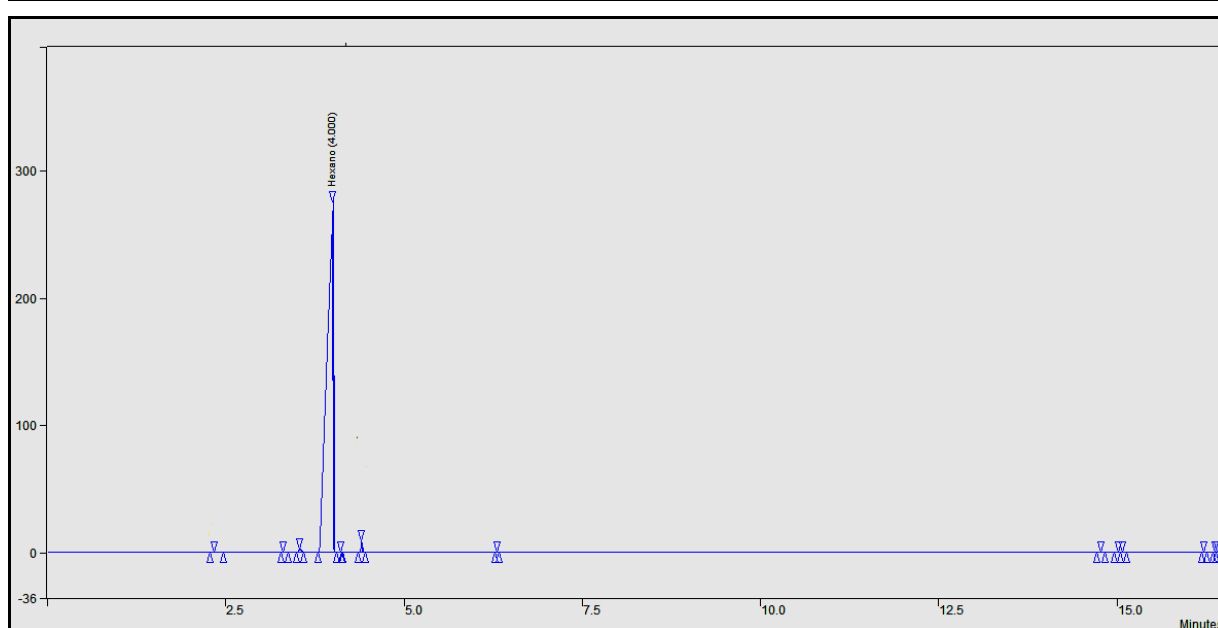
**Figura F2.** Cromatograma do solvente etanol. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 do item 3.2.1.



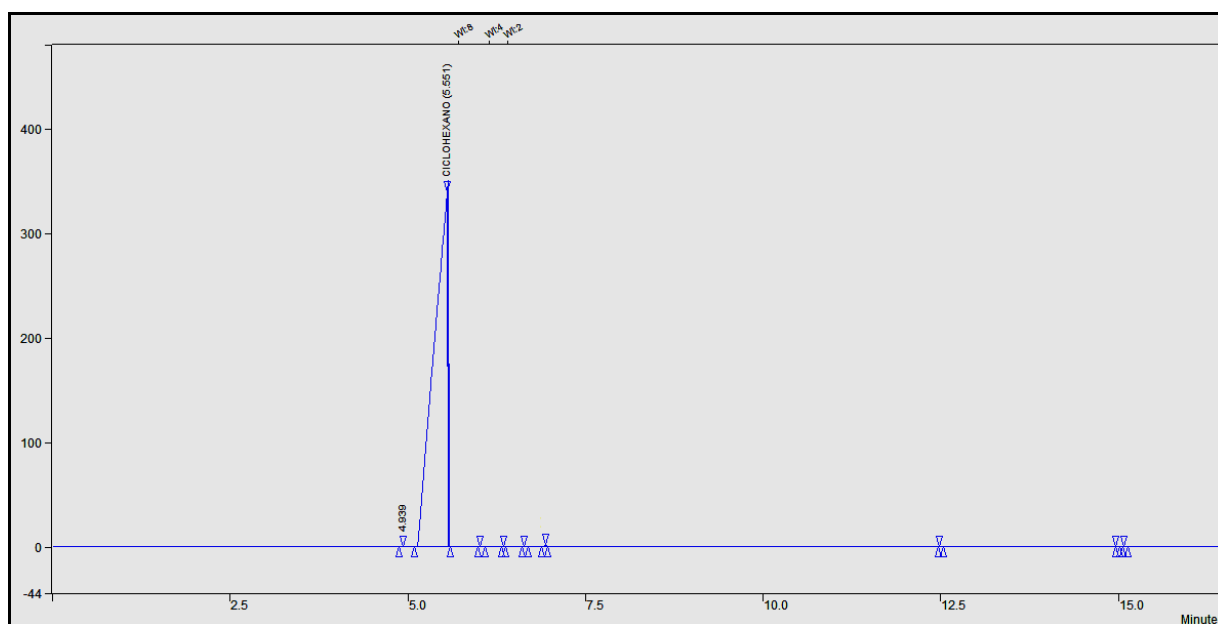
**Figura F3.** Cromatograma do solvente metanol. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 do item 3.2.1.



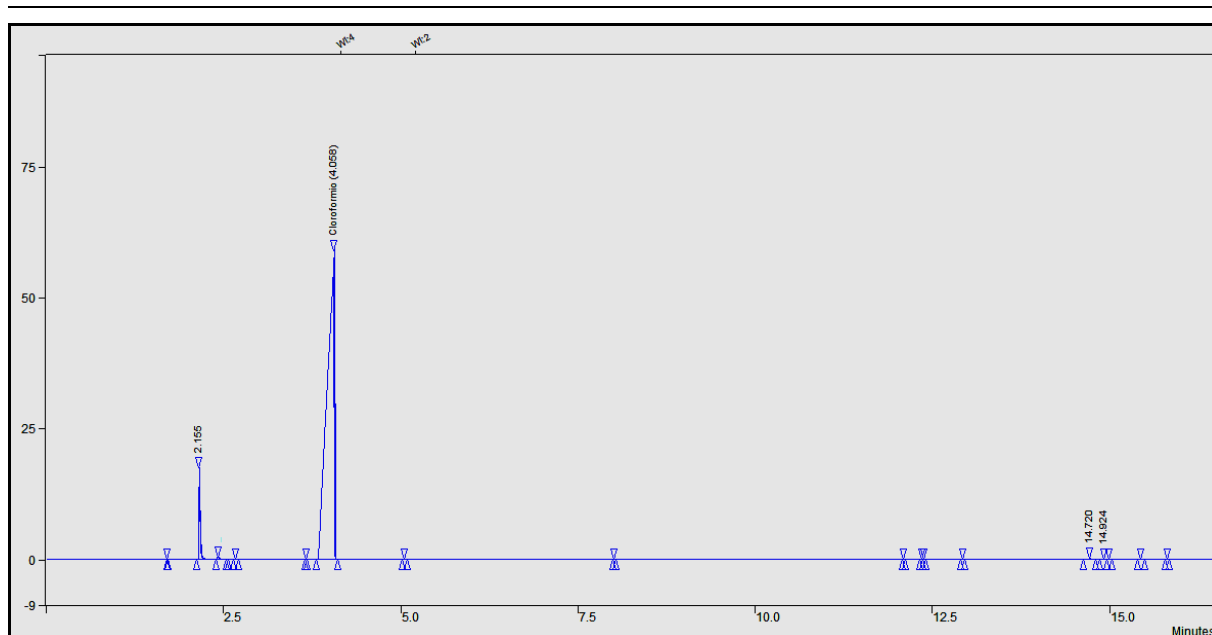
**Figura F4.** Cromatograma do solvente isopropanol. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 do item 3.2.1.



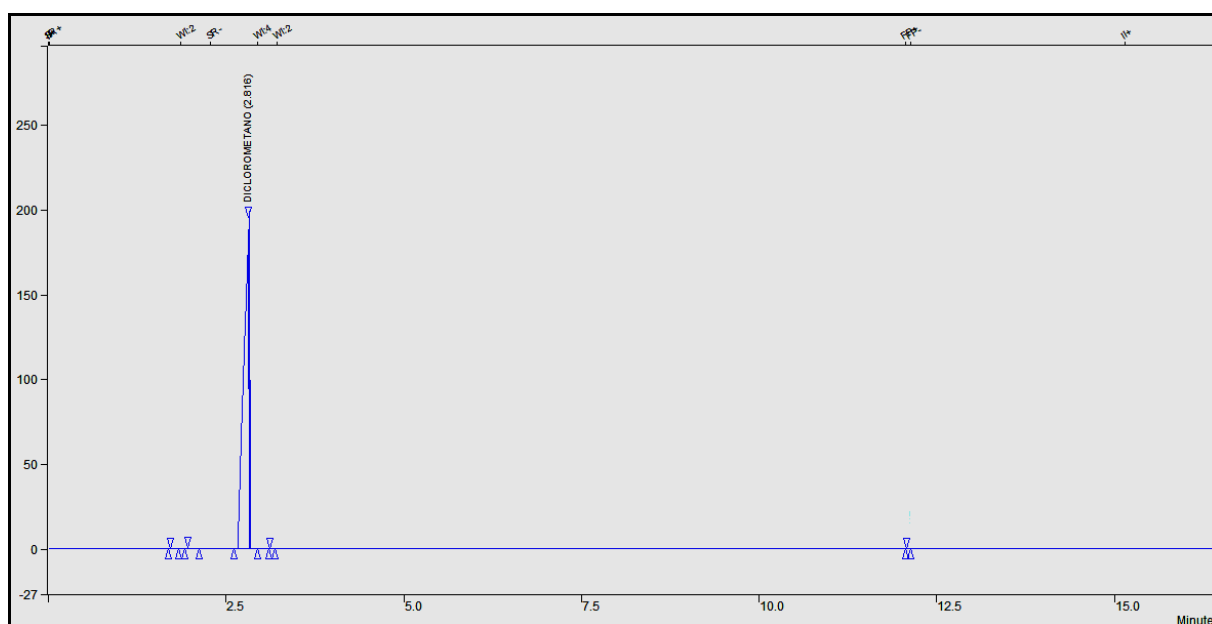
**Figura F5.** Cromatograma do solvente n-hexano. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 do item 3.2.1.



**Figura F6.** Cromatograma do solvente ciclohexano. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 do item 3.2.1.



**Figura F7.** Cromatograma do solvente clorofórmio. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 do item 3.2.1.



**Figura F8.** Cromatograma do solvente diclorometano. Condições cromatográficas descritas na Tabela 7 do item 3.2.1.



**APÊNDICE G – Dados dos testes para determinação da exatidão do método cromatográfico.**

Teste	Composto	Conc.	Refer. Exatidão	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9	Val. 10
1	Benzeno	21	80-120(%Rec.)	21	20	22	21	21	20	21	22	20	21
2	Tolueno	208	80-120(%Rec.)	205	202	208	204	205	212	200	208	209	205
3	Etil-Benzeno	208	80-120(%Rec.)	203	200	206	202	203	209	209	205	206	203
4	Meta-Xileno	208	80-120(%Rec.)	202	200	204	200	203	209	197	205	207	202
5	Para-Xileno	211	80-120(%Rec.)	202	198	206	201	202	210	200	205	209	205
6	Orto-Xileno	211	80-120(%Rec.)	206	202	209	204	206	212	200	208	208	205

(Concentrações em  $\mu\text{g mL}^{-1}$ )

Val. = Valor

**Notas**

Exatidão de Benzeno em 20,90: (%Recuperação 80-120)  
 Exatidão de Tolueno em 205,8: (%Recuperação 80-120)  
 Exatidão de Etil-Benzeno em 204,6: (%Recuperação 80-120)  
 Exatidão de Meta-Xileno em 202,9: (%Recuperação 80-120)  
 Exatidão de Para-Xileno em 203,8: (%Recuperação 80-120)  
 Exatidão de Orto-Xileno em 206: (%Recuperação 80-120)  
 Concentração em  $\mu\text{g.mL}^{-1}$

## APÊNDICE H – Dados dos testes para determinação da precisão do método cromatográfico.

### Benzeno

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observação
1	A	25,0	23,6	25,4	24,8	24,5	24.66	0.6768	0,89	1,12	0,50	Precisão e exatidão adequadas.
2	B	23,0	24,0	23,5	24,3	23,0	23.56	0.5857	0,67	2,31	-1,03	Precisão e exatidão adequadas.
3	C	25,4	24,7	24,5	24,6	24,0	24.64	0.5030	0,49	1,06	0,48	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
4	D	24,8	25,4	24,8	22,0	22,0	23.80	1.661	5,39	1,56	-0,70	Precisão e exatidão adequadas.
5	E	24,6	24,9	24,8	25,0	24,9	24.84	0.1517	0,04	1,69	0,75	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.

### Informações sobre o intra/inter

Valor de Referência: 24.30(Média s/ outliers)

(Médias/ Outliers=24.30; Mediana=24.64)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 0.716(DP Dentre)

(DP dos Partic.=0.716; DP entre Partic.=0.578; Horwitz=2.40; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

### Tolueno

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observação
1	A	253	243	255	250	250	250.2	4.550	0,19	1,07	0,48	Precisão e exatidão adequadas.
2	B	234	248	237	251	228	239.6	9.659	0,87	1,22	-0,54	Precisão e exatidão adequadas.
3	C	264	251	243	259	236	250.6	11.41	1,22	1,16	0,52	Precisão e exatidão adequadas.
4	D	252	258	253	215	205	236.6	24.64	5,67	1,87	-0,83	Precisão e exatidão adequadas.
5	E	247	251	249	249	250	249.2	1.483	0,02	0,86	0,38	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo. Melhor exatidão do grupo.

### Informações sobre o intra/inter

Valor de Referência: 245.2(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=245.2; Mediana=249.2)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 10.4(DP Dentre)

(DP dos Partic.=10.4; DP entre Partic.=6.62; Horwitz=17.1; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

### Etilbenzeno

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	A	255	245	257	252	250	251.8	4.658	0,17	0,65	0,29	Precisão e exatidão adequadas.
2	B	238	254	244	257	231	244.8	10.85	0,90	0,72	-0,32	Precisão e exatidão adequadas.
3	C	268	250	244	258	237	251.4	12.07	1,12	0,57	0,26	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
4	D	259	266	258	215	209	241.4	27.10	5,65	1,39	-0,62	Precisão e exatidão adequadas.
5	E	252	257	252	251	253	253	2.345	0,04	0,89	0,40	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.

### Informações sobre o intra/inter

Valor de Referência: 248.5(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=248.5; Mediana=251.4)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 11.4(DP Dentre)

(DP dos Partic.=11.4; DP entre Partic.=5.09; Horwitz=17.3; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

**meta-Xileno**

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	A	257	245	257	253	252	252.8	4.919	0,18	0,65	0,29	Precisão e exatidão adequadas.
2	B	239	254	245	258	231	245.4	10.97	0,90	0,78	-0,35	Precisão e exatidão adequadas.
3	C	269	250	244	260	238	252.2	12.42	1,16	0,53	0,24	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
4	D	261	267	258	215	210	242.2	27.36	5,61	1,40	-0,63	Precisão e exatidão adequadas.
5	E	253	258	253	254	255	254.6	2.074	0,03	1,00	0,45	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.

**Informações sobre o intra/inter**

Valor de Referência: 249.4(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=249.4; Mediana=252.2)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 11.5(DP Dentre)

(DP dos Partic.=11.5; DP entre Partic.=5.34; Horwitz=17.4; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

**para-Xileno**

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	A	259	248	260	257	255	255.8	4.764	0,17	0,65	0,29	Precisão e exatidão adequadas.
2	B	241	258	248	260	234	248.2	11.05	0,90	0,81	-0,36	Precisão e exatidão adequadas.
3	C	273	253	248	263	239	255.2	13.20	1,28	0,54	0,24	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
4	D	263	270	262	219	213	245.4	27.10	5,40	1,34	-0,60	Precisão e exatidão adequadas.
5	E	256	261	256	256	258	257.4	2.191	0,04	0,96	0,43	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.

**Informações sobre o intra/inter**

Valor de Referência: 252.4(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=252.4; Mediana=255.2)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 11.7(DP Dentre)

(DP dos Partic.=11.7; DP entre Partic.=5.27; Horwitz=17.6; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)

**orto-Xileno**

Teste	Analista	Res. 1	Res. 2	Res. 3	Res. 4	Res. 5	Média	Dsv. Pd.	F	t	Z-Score	Observ.
1	A	260	250	261	258	255	256.8	4.438	0,14	0,64	0,29	Precisão e exatidão adequadas.
2	B	243	259	247	263	235	249.4	11.52	0,95	0,76	-0,34	Precisão e exatidão adequadas.
3	C	275	254	247	264	241	256.2	13.55	1,32	0,53	0,24	Precisão e exatidão adequadas. Melhor exatidão do grupo.
4	D	264	271	263	219	213	246	27.64	5,49	1,40	-0,63	Precisão e exatidão adequadas.
5	E	257	261	257	258	260	258.6	1.817	0,02	0,99	0,44	Precisão e exatidão adequadas. Melhor precisão do grupo.

**Informações sobre o intra/inter**

Valor de Referência: 253.4(Média s/ outliers)

(Média s/ Outliers=253.4; Mediana=256.2)

Desvio Padrão alvo para F, t e Z-Score: 11.8(DP Dentre)

(DP dos Partic.=11.8; DP entre Partic.=5.41; Horwitz=17.6; F Tab.=6,39; t Tab.=2,78)