

Rosangela Rita Serpa Rajoy

**Elaboração e Análise Crítica de um Programa de Prevenção da
Exposição Ocupacional ao Benzeno (PPEOB) - Aspectos Químicos**

EPMI
ESP/HO-2008
R137e

São Paulo

2008

Rosangela Rita Serpa Rajoy

**Elaboração e Análise Crítica de um Programa de Prevenção da
Exposição Ocupacional ao Benzeno (PPEOB) - Aspectos Químicos**

Monografia apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Higienista Ocupacional.

São Paulo

2008

DEDICATÓRIA

Aos grandes amigos do SESI que me
acompanharam em toda a trajetória de
trabalho na área de Higiene Ocupacional.

AGRADECIMENTOS

- 1) Ao querido amigo Robson Vieira que fez com que meu interesse pela área fosse além do ambiente profissional.
- 2) Ao José Jorge pela ajuda neste trabalho.
- 3) Aos queridos amigos Aline, Lucas e Mônica pela ajuda, amizade e incentivo.

RESUMO

A exposição ocupacional ao benzeno pode ocorrer em vários ramos da atividade econômica no Brasil, tendo destaque a siderurgia e a indústria de petróleo e derivados. O presente trabalho tem como objetivo a elaboração do PPEOB de uma unidade de destilação do alcatrão da hulha e a avaliação dos métodos de referência para a análise química do benzeno. Para tal, utilizou-se a Instrução Normativa nº 1 e, dentre outras, a metodologia NIOSH 1501. Dois Grupos Homogêneos de Exposição foram avaliados e os resultados obtidos para todas as amostras foram “não detectado”, gerando valor de índice de julgamento de 0,0000019. Para este índice recomenda-se que a freqüência mínima de monitoramento seja de 64 semanas. A partir dos dados de campo e dos dados do laboratório, a elaboração do PPEOB pôde ser realizada, mostrando que as medidas de controle utilizadas na Unidade de destilação do alcatrão da hulha são eficientes, fazendo com que seus empregados tenham a menor exposição ocupacional possível ao benzeno.

Palavras-chave: Exposição ocupacional. Saúde ocupacional. Benzeno. Química (Avaliação).

ABSTRACT

The occupational exposure to benzene may occur in many sectors of economic activity in Brazil, especially in ironworks and in the oil industry. The present work aimed to elaborate the PPEOB of a coal tar distillation unit and to evaluate the reference methods for benzene chemical analysis. For this purpose, the Normative Instruction #1 and, among others, the NIOSH 1501 methodology were used. Two Exposure Homogeneous Groups were evaluated and the results obtained for all samples were "not detected", which resulted in a judgment index of 0.0000019. According to this index, it is recommended that the minimum monitoring frequency should be of 64 weeks. Using the field and the laboratory data, the elaboration of the PPEOB could be performed. It was shown that the control measures employed in the coal tar distillation unit are efficient, meaning that the employees are minimally exposed to benzene at their workplace.

Key-words: Occupational exposure. Occupational health. Benzene. Chemical (Analysis).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Coletor do tipo dessorção térmica	12
Figura 2 - Coletor do tipo monitor passivo	12
Figura 3 - Esquema geral de um processo de destilação do alcatrão da hulha	20
Figura 4 - Estágios do processo de dessorção térmica	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Faixas de destilação do petróleo, produtos gerados e principais aplicações	4
Tabela 2 - Faixas de destilação do alcatrão da hulha, produtos gerados e principais aplicações	6
Tabela 3 - Coletores e parâmetros de coleta para as metodologias de análise do benzeno	13
Tabela 4 - Técnicas analíticas e limites de detecção para as metodologias de análise do benzeno	16
Tabela 5 - Cronologia dos TLV's para o benzeno e denominações propostas	17
Tabela 6 - Composição dos Grupos Homogêneos de Exposição	22
Tabela 7 - Dados de campo e resultados obtidos para o 2º Grupo Homogêneo de Exposição	25
Tabela 8 - Dados de campo e resultados obtidos para o 3º Grupo Homogêneo de Exposição	27
Tabela 9 - Cálculos estatísticos e cálculo do índice de julgamento para os resultados do 2º Grupo Homogêneo de Exposição	29
Tabela 10 - Cálculos estatísticos e cálculo do índice de julgamento para os resultados do 3º Grupo Homogêneo de Exposição	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NR	Norma Regulamentadora
PPEOB	Programa de Prevenção da Exposição Ocupacional ao Benzeno
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
API	American Petroleum Institute
MTE	Ministério do Trabalho e Emprego
IN	Instrução Normativa
VRT	Valor de Referência Tecnológico
CNP-Bz	Comissão Nacional Permanente do Benzeno
GTB	Grupo de Trabalhadores do Benzeno
CD	Compact Disc
CIPA	Comissão Interna de Prevenção de Acidentes
Fundacentro	Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
VOC	Volatile Organic Compounds
LEO	Limite de Exposição Ocupacional
TLV	Threshold Limit Values
BEI	Biological Exposure Index

MAC	Maximum Acceptable Concentration
TWA	Time Weight Average
STEL	Short Term Exposure Level
LT	Limite de Tolerância
VRT – MPT	Valor de Referência Tecnológico – Média Ponderada pelo Tempo
EPI	Equipamento de Proteção Individual
AIHA	American Industrial Hygiene Association
GHE	Grupo Homogêneo de Exposição
N.D.	Não detectado
LSC	Limite Superior de Confiança
I	Índice de Julgamento
LC	Limite de Concentração
PPR	Programa de Proteção Respiratória
PVA	Poly Vinyl Acetate
PCMSO	Programa de Controle Médico de Saúde Ocupacional
N.Q.	Não quantificado
Inmetro	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

SUMÁRIO

1 – Introdução	1
2 – Objetivo	2
3 – Desenvolvimento	3
3.1 – Revisão da literatura	3
3.1.1 – O benzeno e suas fontes	3
3.1.2 – Histórico do alerta ao benzeno	7
3.1.2.1 – Instrução Normativa nº 1 de 20 de Dezembro de 1995	9
3.1.3 – Amostragem e análise química do benzeno	10
3.1.3.1 – Coleta de amostra	10
3.1.3.2 – Análise laboratorial	14
3.1.3.3 – Comparação com limites de exposição	17
3.2 – Materiais e Métodos	18
3.3 – Resultados	19
3.3.1 – Identificação da empresa	19
3.3.2 – Reconhecimento / Caracterização	19
3.3.3 – Determinação dos Grupos Homogêneos de Exposição	21
3.3.4 – Estratégia de avaliação	23
3.3.5 – Metodologia analítica	23
3.3.6 – Interpretação dos resultados / Julgamento profissional	24
4 – Discussão	31
4.1 – Elaboração do PPEOB	31

4.2 – Métodos para análise química do benzeno	33
5 – Conclusões	35
6 – Referências	36

1 - INTRODUÇÃO

A exposição ocupacional ao benzeno pode ocorrer em vários ramos da atividade econômica no Brasil, tendo destaque a siderurgia e a indústria de petróleo e derivados. Estima-se que, nas indústrias que empregam benzeno no país, há cerca de 58.447 trabalhadores diretos e 116.635 de empreiteiras, sendo 35.634 diretamente expostos ao produto em sua atividade. Os estados do Rio Grande do Sul, São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Espírito Santo e Bahia são os que concentram a maior parte das indústrias que produzem ou utilizam benzeno (1).

O benzeno, uma substância reconhecidamente carcinogênica, tem sido objeto de controle no âmbito mundial dada a sua característica de contaminante universal e seus potenciais efeitos à saúde humana (2). É considerada a quinta substância de maior risco, segundo critérios do programa das Nações Unidas de segurança química (2). Ao ser reconhecido o efeito cancerígeno do benzeno, retira-se a possibilidade de se estabelecer um limite de exposição tolerável. Nesse sentido, o controle da exposição não é apenas uma questão de saúde, sendo também um direito dos trabalhadores de conseguirem evitar os danos decorrentes do trabalho.

No Brasil, a emergência de reformas relacionadas à saúde do trabalhador pôde ser identificada no início dos anos 80, no contexto da transição democrática, em sintonia com o que acontecia no mundo ocidental (3). No período de 1983 a 1995, mais de mil trabalhadores da siderúrgica do município de Cubatão, São Paulo, foram afastados do trabalho por apresentarem alterações hematológicas decorrentes da exposição ambiental e ocupacional ao benzeno (1).

Em 1995, foi acrescentado à Portaria 3214 de 08/06/1978 do Ministério do Trabalho e Emprego (MTE), na Norma Regulamentadora (NR) número 15, o anexo 13-A, que tem como objetivo regulamentar ações, atribuições e procedimentos de prevenção da exposição ocupacional ao benzeno, visando a proteção da saúde do trabalhador. Este anexo informa que as empresas que produzem, transportam, armazenam, utilizam ou manipulam benzeno, deverão apresentar ao MTE o Programa de Proteção a Exposição Ocupacional ao Benzeno (PPEOB), cujo conteúdo deve ser aquele estabelecido pela Norma Regulamentadora número 9 (4).

2 - OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo a elaboração do PPEOB de uma unidade de destilação do alcatrão da hulha e a avaliação dos métodos de referência para a análise química do benzeno.

3 - DESENVOLVIMENTO

3.1 - Revisão da Literatura

3.1.1 - O Benzeno e suas fontes

O benzeno é o composto aromático de menor tamanho e maior estabilidade. Apresenta-se na natureza como um líquido incolor apolar, altamente inflamável e com odor característico de composto aromático. Possui ponto de ebulição relativamente baixo (80,1 °C) e pressão de vapor elevada (9,95 KPa a 20 °C), o que provoca sua rápida evaporação à temperatura ambiente. O benzeno existe no ar predominantemente na fase de vapor, e sua concentração varia de acordo com o ambiente, o clima e a concentração de outros poluentes (5, 6).

O benzeno ocorre naturalmente no meio ambiente através de emissão pela vegetação e pela infiltração em reservatórios de petróleo, uma vez que o benzeno é um componente natural do óleo cru (5, 6).

A população em geral está exposta ao benzeno em consequência do tabagismo (incluindo o fumo passivo), do uso doméstico de solventes ou gasolina, do vazamento de tanques de estocagem de combustível subterrâneos, de fontes automotivas, além da emissão de fontes industriais (5). As principais fontes ambientais de benzeno, oriundas da atividade humana são as emissões das indústrias siderúrgicas e de petróleo, através das plantas químicas e das operações de refino (5).

O petróleo é formado essencialmente de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, e pequenas quantidades de heterocompostos contendo átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Nas operações de refino, os constituintes se distribuem nas várias frações de petróleo em função da faixa de destilação. A **Tabela 1** mostra a faixa de destilação, o produto gerado e suas principais aplicações (7).

Tabela 1 – Faixas de destilação do petróleo, produtos gerados e principais aplicações.

Faixa de destilação	Produto	Principais aplicações
C ₃ e C ₄	GLP	Intermediário na manufatura de petroquímicos, combustível industrial ou doméstico, corte de metais, aerossóis
C ₅ a C ₉₋₁₂ (140-220 °C)	Nafta ou Gasolina	Petroquímica (Nafta leve) e Combustível (Nafta média e pesada)
C ₁₀ a C ₁₈ (150-300 °C)	Querosene	Abastecimento de aeronaves pesadas e iluminante
C ₁₀ a C ₂₁ (170-370 °C)	Óleo diesel	Abastecimento de veículos pesados e instalações de aquecimento de pequeno porte
250-550 °C	Gasóleo	Combustível na metalurgia e combustível industrial leve
Produto de fundo	Óleo combustível	Combustível industrial, combustível para navios e veículo para inseticida agrícola
Produto de fundo	Asfalto	Pavimentação, impermeabilização e pinturas
Não saem na destilação	Parafinas	Fabricação de fósforos, aditivo na fabricação de pneumáticos e em curtumes, indústria de velas, papéis, vinhos, borrachas e certos produtos químicos
Não saem na destilação	Vaselinas	Produtos de beleza

Fonte: O Petróleo, PUC-Rio (7)

Dentre os produtos citados na **Tabela 1**, a gasolina é um dos produtos de refino onde o benzeno está presente. O benzeno é especialmente importante na gasolina não aditivada, devido à sua característica antetonante. Nos Estados Unidos, a gasolina contém entre 1 e 2% de benzeno por volume. Na Europa, o nível máximo de benzeno permitido na gasolina é de 5% por volume, com um valor médio

de aproximadamente 3% (5). A legislação brasileira, através da Portaria número 309 da Agência Nacional do Petróleo, de 27 de dezembro de 2001, estabeleceu o teor máximo de benzeno em 1% na gasolina comum C, e de 1,5% na gasolina premium tipo C (8).

A indústria siderúrgica é outra grande emissora de benzeno. Nas siderúrgicas, utiliza-se o carvão mineral como matéria-prima para a produção de aço. Neste processo, uma das etapas é a coqueificação do carvão, onde partes voláteis do carvão são separadas durante o aquecimento, com formação de coque e gases. Esses gases contém uma certa quantidade de alcatrão, arrastado ou em forma de vapor, que é decantado e forma o alcatrão da hulha (9).

A composição e as propriedades do alcatrão da hulha dependem principalmente da temperatura da carbonização e, em menor grau, da natureza (fonte) do carvão. Em geral, o alcatrão da hulha é uma combinação complexa de hidrocarbonetos, fenóis e compostos heterocíclicos de oxigênio, enxofre e nitrogênio e apresenta-se como líquido viscoso ou semi-sólido preto ou quase preto (10). A destilação do alcatrão da hulha tem como finalidade a separação dos seus constituintes básicos, os quais possuem valor comercial (9).

De acordo com Memon *et al.* (11), cerca de 11 galões de alcatrão da hulha podem ser produzidos a partir de 1 tonelada de carvão carbonizado. Os produtos extraídos do alcatrão da hulha são, em geral, óleo leve, óleo naftalênico, óleo creosoto, óleo antracênico e piche (9). Esses produtos possuem diversas aplicações, sendo apresentados na **Tabela 2** (9).

Tabela 2 – Faixas de destilação do alcatrão da hulha, produtos gerados e principais aplicações.

Faixa de destilação	Produto	Principais aplicações
170-205 °C	Óleo leve ou carbólico	Desinfetantes
205-240 °C	Óleo naftalênico	Produção de anidrido ftálico, indústria química e fármacos (diversas aplicações)
240-280 °C	Óleo creosoto	Preservação de madeiras e indústria química
270-340 °C	Óleo antracênico	Negro de fumo (matéria-prima e produção de borracha)
325-400 °C	Piches	Indústria de alumínio, refratário e ferro-liga

Fonte: Shreve RN (9)

Apesar dos processos de coqueificação e fracionamento do alcatrão da hulha terem perdido relevância econômica nos últimos anos, esses são os mais preocupantes do ponto de vista de contaminação ambiental. Como os subprodutos gerados (hidrocarbonetos aromáticos) possuem baixo valor comercial há, em geral, pouca prioridade na manutenção das unidades de fornos e baterias de coquerias, bem como das linhas de gás (1). Desta forma, a poluição ambiental no interior dessas plantas industriais é grande e descontrolada, submetendo os trabalhadores a exposições contínuas ao benzeno (12, 13). Desde 1987, o Brasil é exportador desses produtos e de seus derivados. O aumento contínuo e crescente da produção implica em um aumento dos riscos para os trabalhadores das empresas produtoras (1).

3.1.2 - Histórico do alerta ao benzeno

As restrições ao uso do benzeno tiveram início no final do século XIX, com a disseminação de processos industriais pela Europa, sendo os primeiros alertas de efeitos danosos à saúde relatados em 1897 (2).

Com a primeira Guerra Mundial em 1914, houve um incremento da indústria química e do uso generalizado do benzeno como solvente em vários processos industriais. Em 1939 houve uma primeira recomendação de substituição do benzeno e, em 1946, a *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH) recomendou um limite de exposição de 100 ppm, que foi progressivamente reduzido para 50 ppm e 35 ppm nos anos seguintes. Ainda em 1948, o *American Petroleum Institute* (API) concluiu que apenas zero de exposição é absolutamente seguro, porém, recomendou que as indústrias reduzissem a exposição para níveis de 50 ppm ou menos (2).

Os primeiros estudos epidemiológicos foram publicados na década de 70 e levaram o Departamento do Trabalho Americano a tentar reduzir para 1 ppm o limite máximo de exposição, em 1977. Contestado pelo API, em uma luta judicial que se estendeu por 10 anos, o limite de exposição ao benzeno foi finalmente estabelecido em 1 ppm, em 1987. Segundo estimativas, tal demora no estabelecimento deste limite resultou em pelo menos 200 mortes nos EUA. Em 2001, o país assumiu a existência de risco de exposição da população à presença de benzeno no petróleo (2).

No Brasil, o marco inicial do controle da exposição ao benzeno foi a resolução interministerial de 1983, na qual os Ministérios da Saúde e do Trabalho e Emprego, em consonância com representações industriais, estabeleceram a redução da contaminação pelo benzeno dos produtos acabados em até 1% em volume. Os anos entre 1983 e 1994 foram caracterizados pela construção da estratégia de aliança entre o poder público e forças sociais na luta por melhores condições de vida para o trabalhador (2).

Em 1994, há a negociação do acordo do benzeno com base no acúmulo de dados do período anterior e a partir da crise estabelecida pela introdução do benzeno como carcinogênico e da consequente proibição de seu uso pelo MTE. O texto acordado, e que superou a crise, foi inserido no Anexo 13-A da NR 15 da lei 3214 do MTE, em 1995. Foram ainda formuladas e publicadas duas Instruções Normativas (IN), a número 1, que trata da avaliação ambiental, e a número 2, que trata da vigilância em saúde. No Anexo 13-A, ficou estabelecida a obrigatoriedade de realização do PPEOB, que consiste em documento técnico de consolidação das ações de controle propostas pelas empresas (2, 14).

Outro ponto importante do acordo foi a introdução do Valor de Referência Tecnológico (VRT), o que representa assumir uma posição de preocupação de que não existe exposição segura para o benzeno e que supera o conceito de Limite de Tolerância, inadequado para substâncias carcinogênicas como o benzeno, porém de utilização em larga escala pelas grandes empresas siderúrgicas, petroleiras, químicas e petroquímicas (2).

A constituição da Comissão Nacional Permanente do Benzeno (CNP-Bz), instância de acompanhamento da aplicação e desenvolvimento do acordo, foi decisiva na articulação de ações transversais. A disseminação da informação ocasionada pela instituição da CNP-Bz intensificou os movimentos de reestruturação da luta social pela saúde dos trabalhadores. Houve ainda a mobilização do Estado através da construção de uma rede técnica de difusão de informação, sendo a criação de setores regionais de acompanhamento do acordo, a realização de cursos para trabalhadores para a formação dos Grupos de Trabalhadores do Benzeno (GTBs) e o CD do Benzeno, marcos vitoriosos dessa política (2).

A definição dos GTBs instituiu a vigilância ao benzeno como uma prioridade de ação para as Comissões Internas de Prevenção de Acidentes (CIPAs) das empresas cadastradas, estabelecendo concretamente a possibilidade de realização de ações de chão de fabrica, ou seja, de vigilância popular e de exercício do controle social da exposição. Dessa forma, a ação de acompanhamento do acordo passou a ser permanente, uma vez que é compartilhada com os trabalhadores no seu cotidiano de trabalho (2).

Como forma de restringir o uso e a circulação do benzeno, o Acordo proibiu o seu uso, admitindo como exceções as empresas que produzem, utilizem em síntese ou empreguem o benzeno em combustíveis derivados de petróleo ou na forma de azeótropo para a produção de álcool anidro. Também são exceções trabalhos de análise ou investigação realizados em laboratório com utilização do benzeno, quando este não puder ser substituído (2, 14).

3.1.2.1 – Instrução Normativa nº 1 de 20 de Dezembro de 1995

A Instrução Normativa nº 1 de 20 de Dezembro de 1995 (Avaliação das Concentrações de Benzeno em Ambientes de Trabalho), tem como objetivo a determinação da concentração de benzeno no ar nos ambientes de trabalho, levando em consideração as possibilidades e limitações das determinações analíticas, estatísticas, bem como do julgamento profissional (15).

A avaliação das concentrações de benzeno no ar nos ambientes de trabalho é realizada de forma que, ao final do trabalho, seja possível conhecer as exposições efetivas dos trabalhadores durante um determinado período de tempo e os níveis de concentração em locais determinados, diagnosticar fontes de emissão de benzeno no ambiente de trabalho, avaliar a eficácia das medidas de controle adotadas e comparar os resultados com limites de concentração estabelecidos. Para isso, a avaliação deve compreender as seguintes etapas: Reconhecimento/caracterização, estratégia de avaliação, avaliação inicial e interpretação dos resultados/julgamento profissional (15).

A etapa de reconhecimento/caracterização envolve a coleta inicial de informações, a visita aos locais de trabalho para observações detalhadas e a determinação dos Grupos Homogêneos de Exposição (GHE). A etapa de estratégia de avaliação compreende a definição dos métodos de coleta, da duração da coleta e tempo de coleta/medição, do número mínimo de resultados exigidos, da escolha dos períodos para a realização das coletas/medidas e a realização do diagnóstico inicial. Baseado nas informações levantadas nas etapas anteriores deve-se planejar

e executar a avaliação inicial e posterior interpretação dos resultados/julgamento profissional (15).

3.1.3 – Amostragem e análise química do benzeno

A avaliação da exposição a uma determinada substância química envolve as etapas de coleta, análise laboratorial (na maior parte dos casos) e a comparação com um valor padrão de referência tido como limite do normal, usual, permitido ou aceitável (16). De uma forma geral, são utilizadas metodologias analíticas citadas por órgãos de referência como a Fundacentro (Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho), a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), o NIOSH (*National Institute for Occupational Safety and Health*), a OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*) e a ACGIH.

3.1.3.1 – Coleta de Amostra

A coleta de amostras é o procedimento prático de coletar uma porção do agente químico, geralmente presente na atmosfera do ambiente industrial e na zona respiratória dos trabalhadores, utilizando um coletor específico. Esse coletor específico é preso a vestimenta do trabalhador, próximo da sua zona respiratória. Para um bom procedimento de coleta é necessário conhecer como a substância se apresenta na atmosfera, bem como a metodologia de referência que será empregada pelo laboratório, o que determinará o coletor, fluxo e volume de coleta utilizados (16).

Quando as concentrações dos contaminantes variam com o tempo ou quando essas concentrações na atmosfera estão abaixo da média ponderada, deve-se utilizar amostradores contínuos para a coleta. Absorventes líquidos, adsorventes sólidos, carvão ativado, sílica gel e outros adsorventes já foram propostos e usados para a coleta de benzeno. Nos dias de hoje, procedimentos utilizando amostragem

com carvão ativado são amplamente utilizados e são a base da maioria dos métodos analíticos oficiais para compostos orgânicos recomendados pelo NIOSH e OSHA (5). É importante esclarecer que o NIOSH faz parte do Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos, sendo uma agência de pesquisa, enquanto a OSHA faz parte do Departamento do Trabalho dos Estados Unidos, sendo responsável por criar e impor regulações de saúde e segurança para os ambientes de trabalho (17, 18).

A determinação química do benzeno para fins ocupacionais pode ser feita através de 7 diferentes metodologias, sendo 5 do NIOSH, 1 da OSHA e 1 da 3M. Para cada uma dessas metodologias, recomenda-se a utilização de diferentes coletores e parâmetros para a coleta, apresentados na **Tabela 3** (19, 20, 21, 22, 23, 24, 25). Como pode ser observado nesta tabela, o benzeno pode ser coletado e medido por meio ativo ou passivo. A coleta ativa requer a utilização de uma bomba de sucção que faz com que um volume determinado do ar coletado seja armazenado (no caso do amostrador do tipo Bag) ou passe por um suporte sólido adequado (no caso dos amostradores dos tipos tubo de carvão ativado e tubo de dessorção térmica). A **Figura 1** mostra um coletor do tipo dessorção térmica. Medições ativas diretamente no campo podem ser realizadas através do emprego de equipamentos portáteis. A coleta por equipamentos portáteis é geralmente usada quando se deseja obter uma idéia do ambiente, em avaliações de curta duração ou em situações de emergência, tendo como restrições o alto custo e limitações em relação as substâncias que podem ser avaliadas por essa técnica.

A técnica de coleta passiva ocorre pelo fenômeno de difusão molecular natural, onde o contaminante entra em contato com o suporte sólido a partir de um gradiente de concentração existente entre o ambiente e a superfície do suporte. Essa técnica tem como vantagem dispensar o uso de uma bomba de sucção para a coleta da amostra. Entretanto, essa técnica limita a circulação do trabalhador pelo local de trabalho durante o procedimento de coleta, uma vez que o deslocamento do trabalhador para uma área de menor concentração de um dado contaminante afeta o equilíbrio entre o material adsorvido no coletor e o ambiente. A **Figura 2** mostra um coletor do tipo monitor passivo.

Para os meios de coleta ativo e passivo com a utilização de amostradores com suportes sólidos, o benzeno é retido por adsorção.



Figura 1 – Coletor do tipo dessorção térmica



Figura 2 – Coletor do tipo monitor passivo

Tabela 3 – Coletores e parâmetros de coleta para as metodologias de análise do benzeno.

Referência do método	Descrição do método	Amostrador	Fluxo de coleta (L/min)	Volume de coleta (L)	Tempo de coleta calculado (min)
1500 (NIOSH)	Hidrocarbonetos com ponto de ebulição de 36 a 216 °C	Tubo de sorvente sólido de carvão ativado de 100/50 mg	0,01 a 0,2 ^{a,b}	2,5 a 7 ^a	12,5 a 700
1501 (NIOSH)	Hidrocarbonetos aromáticos	Tubo de sorvente sólido de carvão ativado de 100/50 mg	0,01 a 0,2 ^b	5 a 30	25 a 3000
2549 (NIOSH)	Varredura de compostos orgânicos voláteis (ambiental)	Tubo de dessorção térmica com sorvente de carbono grafitizado e peneira molecular de carbono	0,01 a 0,05	1 a 6	20 a 600
3700 (NIOSH)	Benzeno por cromatógrafo gasoso portátil	Bag de ar	0,02 a 5	≤80% da capacidade do amostrador	—
3800 (NIOSH)	Gases orgânicos e inorgânicos por espectrometria de infravermelho extrativa	Instrumento de leitura direta	0,1 a 20	Depende do instrumento	—
12 (OSHA)	Benzeno	Tubo de sorvente sólido de carvão ativado	0,2	10	50
3M	Método analítico para monitoramento de vapores orgânicos	Monitor passivo com sorvente sólido de carvão ativado de 1 ou 2 seções	—	—	8 horas (máximo)

^a Foram considerados fluxo e volume dos compostos ciclohexano e ciclohexeno. ^b Foram considerados os valores citados nas referências para a substância unitária.

Fonte: Métodos NIOSH (19, 20, 21, 22, 23), OSHA (24) e 3M (25)

3.1.3.2 – Análise laboratorial

A análise laboratorial é feita a partir de uma amostra representativa que é processada adequadamente de forma que se possa medir a concentração da substância no ar, a qual representará a exposição do trabalhador (16).

Os primeiros estudos da exposição ocupacional ao benzeno foram feitos em 1936 através da adsorção do vapor em carvão ativo seguido de determinação gravimétrica. A quantidade de vapor presente no ar amostrado era determinada pela diferença de peso apresentada pelo tubo de carvão. Este procedimento não era sensível uma vez que era difícil obter-se um peso constante. Coletores de sílica gel também foram utilizados, porém esses não se mostraram específicos para o benzeno devido a interferência de outros vapores orgânicos (5).

Métodos colorimétricos também foram utilizados, a partir da reação do benzeno com ácido nítrico e ácido sulfúrico, formando o composto *m*-dinitrobenzeno que, ao reagir com butanona, forma um composto violeta. A intensidade da coloração é proporcional à concentração de *m*-dinitrobenzeno. Esse procedimento foi a base para o método de determinação de benzeno desenvolvido pela U.S. Bureau of Mines (5).

No período de 1941 a 1979, vários métodos utilizando a técnica de espectrofotometria na região do ultravioleta foram propostos. Os métodos se baseavam na adsorção do benzeno em coletor de sílica gel e posterior dessorção com vários tipos de solvente. Contudo, esses métodos não apresentaram sensibilidade adequada para os limites de tolerância estabelecidos (5).

A cromatografia gasosa foi introduzida na higiene ocupacional em 1958. Primeiramente, foi utilizada para análise direta do ar, porém não apresentou a sensibilidade requerida para análises traço, sendo apenas detectados componentes presentes em concentrações em torno de 100 ppm. Por esse motivo, os coletores de sílica e de carvão ativado tornaram-se peças chave para esse processo (5).

A primeira edição do método NIOSH (P&CAM 127) refere-se ao método para solventes orgânicos no ar. A segunda edição refere-se ao método para benzeno (S311), validado de 13 a 52 ppm, mas com possibilidade de faixa de uso de 2,5 a 100 ppm e com limite de detecção de 0,01 mg por amostra. Esse método seria capaz de medir quantidades menores se a eficiência de dessorção fosse adequada, uma vez que o dissulfeto de carbono utilizado como solvente de extração ocasiona diluição do analito. Dessa forma, em 1978, Dietrich *et al.* (26) sugeriram o uso da dessorção térmica combinada à cromatografia gasosa e à detetores de ionização em chama ou massas. Testes com benzeno na concentração de 10 e 5 ppm levaram a resultados de recuperação de 105 e 99%, respectivamente. As maiores vantagens desse método são a sua maior sensibilidade, a ausência de interferentes do solvente e a mínima manipulação da amostra (5).

A **Tabela 4** apresenta os métodos de referência do NIOSH, OSHA e 3M, assim como as respectivas técnicas analíticas e os limites de detecção de cada método.

Tabela 4 – Técnicas analíticas e limites de detecção para as metodologias de análise do benzeno.

Método de referência	Descrição do método	Técnica analítica	Límite de detecção estimado
1500 (NIOSH)	Hidrocarbonetos com ponto de ebulição de 36 a 216 °C	Dessorção com dissulfeto de carbono e análise por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama	0,1 µg por amostra ^a
1501 (NIOSH)	Hidrocarbonetos aromáticos	Dessorção com dissulfeto de carbono e análise por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama	0,5 µg por amostra
2549 (NIOSH)	Varredura de compostos orgânicos voláteis (ambientais)	Dessorção térmica e análise por cromatografia gasosa com detector de massas	0,1 µg por amostra ou menos
3700 (NIOSH)	Benzeno por cromatógrafo gassoso portátil	Cromatógrafo gassoso portátil com detector de fotoionização portátil	0,01 ppm para injeção de 1 mL
3800 (NIOSH)	Gases orgânicos e inorgânicos por espectrometria de infravermelho extrativa	Espectrometria de infravermelho extrativa	0,32 ppm
12 (OSHA)	Benzeno	Dessorção com dissulfeto de carbono e análise por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama	0,00128 µg
3M	Método analítico para monitoramento de vapores orgânicos	Dessorção com dissulfeto de carbono e análise por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama	---

^a Foi considerado o limite de detecção do ciclohexano.

Fonte: Métodos NIOSH (19, 20, 21, 22, 23), OSHA (24) e 3M (25)

3.1.3.3 – Comparação com limites de exposição

Historicamente, o primeiro registro de Limite de Exposição Ocupacional (LEO) data de 1921, quando o *U.S Bureau of Mines* estabeleceu limites para 33 substâncias. Em 1942, a ACGIH publicou sua primeira recomendação de limites para 63 substâncias (16). Desde essa data, diferentes denominações foram propostas para o padrão de exposição ocupacional a agentes químicos, com o objetivo de nomeá-los de forma a refletir o seu real significado. A **Tabela 5** mostra a cronologia dos TLV's (Threshold Limit Values) para o benzeno, definidos pela ACGIH, bem como as diferentes denominações propostas (5).

Tabela 5 – Cronologia dos TLV's para o benzeno e denominações propostas.

Ano	Valor adotado (ppm)	Denominação
1946	100	MAC ^a – TWA ^b
1947	50	MAC – TWA
1948-1956	35	TLV ^c – TWA
1957-1962	25	TLV - TWA
1963-1976	25	TLV – ceiling ^d
1977-1997	10	TLV - TWA
1997	2,5	TLV – STEL ^e
1997	0,5	TLV - TWA

^a MAC: Maximum Acceptable Concentration (Concentração Máxima Aceitável). ^b TWA: Time Weight Average (Média Ponderada pelo Tempo). ^c TLV: Threshold Limit Values (Valores Limite Limiares). ^d Ceiling: Valor teto. ^e STEL: Short Time Exposure Level (Nível de Exposição de Curto Tempo).

Fonte: Verma DK, Tombe K (5)

Os valores de Limites de Exposição Ocupacional representam as condições nas quais acredita-se que a maioria dos trabalhadores possa estar repetidamente exposta sem sofrer efeitos adversos à saúde. Esses valores não representam linhas divisórias entre exposições seguras e perigosas (27). No Brasil, trabalha-se também

com o conceito de nível de ação que é o valor acima do qual devem ser iniciadas ações preventivas de forma a minimizar a probabilidade de que as exposições ultrapassem os limites de exposição (28). Considera-se como nível de ação o valor correspondente à metade do Limite de Tolerância (LT).

No Brasil, foi estabelecido para o benzeno dois valores de VRT-MPT (Valor de Referência Tecnológico – Média Ponderada pelo Tempo), que se referem a concentração de benzeno no ar considerada exequível do ponto de vista técnico. Foi estabelecido VRT-MPT de 1,0 ppm para as empresas abrangidas no Anexo 13-A da NR 15 (exceto as produtoras de álcool anidro e as que tiveram que substituir o benzeno a partir de 1º de janeiro de 1997) e de 2,5 ppm para as empresas siderúrgicas. O VRT-MPT deve ser considerado como referência para os programas de melhoria continua das condições dos ambientes de trabalho. O cumprimento do VRT-MPT é obrigatório e não exclui risco à saúde.

3.2 - Materiais e Métodos

As etapas de reconhecimento/avaliação, estratégia de avaliação, metodologia analítica e interpretação dos resultados/julgamento profissional foram realizadas de acordo com a Instrução Normativa nº 1 de 20/12/1995 (15). O trabalho teve a duração de 8 dias e a equipe responsável foi composta de um Engenheiro de Segurança, um Químico e dois Técnicos de Segurança.

Para a coleta das amostras, utilizou-se como referência o Manual de Estratégia de Amostragem de Exposição Ocupacional e o método analítico 1501, ambos do NIOSH (20, 29). Foram utilizados tubo de carvão ativado de 100/50 mg, marca SKC, referência 226-01; Bomba gravimétrica, modelo 3500, marca Gilian; Bomba gravimétrica, modelo BDX II, marca Gilian; Calibrador de bolha de sabão de cada bomba; Termohigroanemômetro digital, modelo THAR-185.LD, marca Instrutherm.

3.3 - Resultados

Após todas as etapas do trabalho, e de posse dos resultados das análises químicas, foi elaborado o documento do PPEOB com as informações a seguir:

3.3.1 - Identificação da empresa

- Local avaliado: Unidade de destilação do alcatrão da hulha.
- Ramo da atividade: Fabricação de outros produtos químicos não especificados anteriormente.
- Código da atividade: 20.99-1/99.
- Grau de risco: 3.
- Número de empregados: 53.

3.3.2 - Reconhecimento / Caracterização

- O técnico de segurança da empresa acompanhou a equipe durante a visita para reconhecimento e caracterização da planta de destilação.
- Na planta de destilação é fracionado o alcatrão da hulha produzido na coqueria de outra empresa. O alcatrão é recebido e mantido em tanques apropriados até sua inserção no destilador.
- A planta de destilação é composta de um destilador industrial, separadores de água e óleo e tanques. A **Figura 1** mostra um esquema geral de um processo de destilação do alcatrão da hulha.

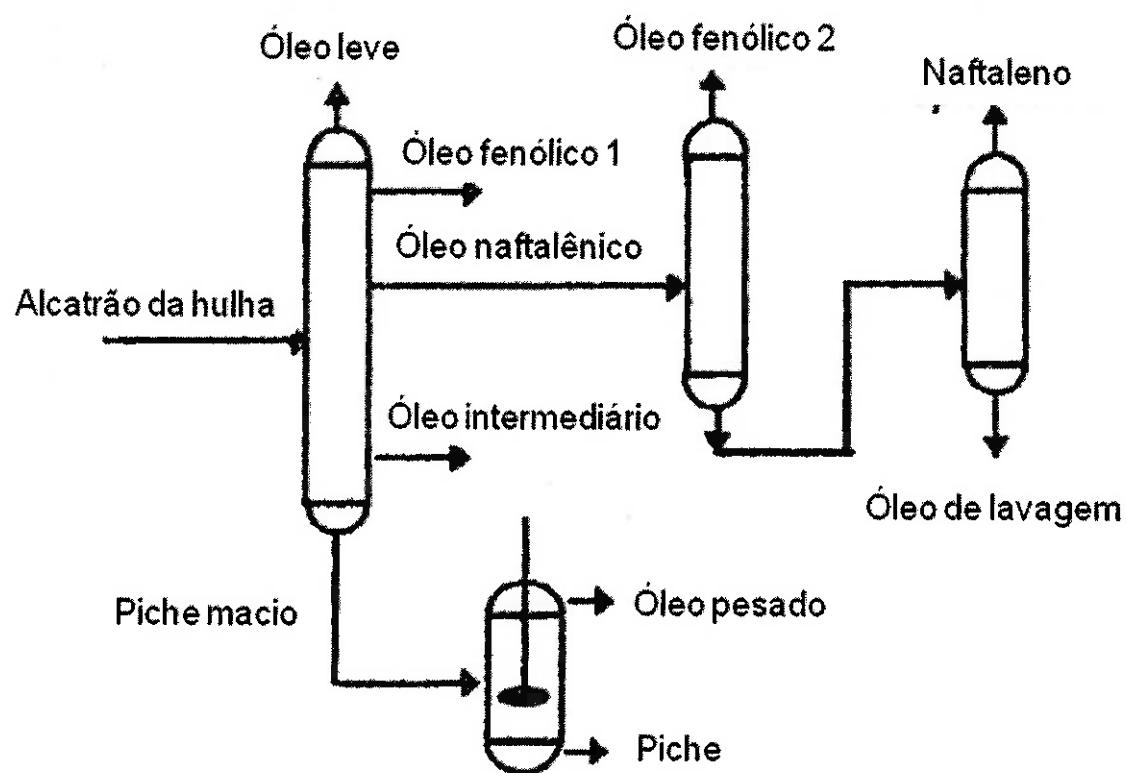


Figura 3 – Esquema geral de um processo de destilação do alcatrão da hulha (30).

- A planta de destilação está localizada dentro de um galpão coberto, que possui grandes aberturas laterais e superiores que possibilitam a ventilação natural. Em um armário sinalizado e localizado na saída dos escritórios, encontram-se os Equipamentos de Proteção Individual (EPI), como luvas especiais e respiradores. Os respiradores são armazenados dentro de um saco plástico identificado com o nome do funcionário.
- As possíveis fontes de emissão de benzeno são as conexões e saídas desses componentes, como bombas, válvulas, registros, centrífugas e vêntis.
- Durante o processo não há manipulação de benzeno puro. Dessa forma, não é possível estimar a quantidade de benzeno processado.

- Os parâmetros operativos declarados são: temperatura de 200 a 400 °C e pressão de -1 a 14 Kgf/cm². A temperatura e umidade foram medidas durante a coleta de cada amostra.
- Os produtos gerados são recolhidos, estocados em tambores ou em tanques e posteriormente expedidos através de caminhões especiais.
- Não há interferência de áreas vizinhas, por se tratar de um local isolado e distante de demais indústrias/fábricas semelhantes.

3.3.3. - Determinação dos Grupos Homogêneos de Exposição

- O último PPEOB da empresa apresentou 3 GHE. O 1º grupo homogêneo foi o grupo de maior exposição, onde o índice de julgamento calculado indicou freqüência mínima de monitoramento de 32 semanas. O 2º e 3º grupos homogêneos obtiveram índice de julgamento indicando freqüência mínima de monitoramento de 64 semanas. Como não houve mudança de função entre os empregados e também não houve alteração no quadro funcional (nenhum funcionário foi demitido ou admitido), a empresa decidiu manter os GHE. O 1º grupo homogêneo já havia sido reavaliado, cabendo à nossa equipe a reavaliação somente do 2º e 3º grupos homogêneos.
- Os 2º e 3º grupos homogêneos foram divididos da seguinte maneira (**Tabela 6**):

2º Grupo Homogêneo de Exposição: Composto por empregados com exposição a áreas com potencial existência de concentrações elevadas de benzeno no ar. O número total de empregados que compunha esse grupo foi de 18.

3º Grupo Homogêneo de Exposição: Composto por empregados com pequena ou nenhuma exposição a áreas com potencial existência de concentrações elevadas de benzeno no ar. O número total de empregados que compunha esse grupo foi de 7.

Tabela 6 – Composição dos Grupos Homogêneos de Exposição.

Grupo	Funcionário	Ocupação
2	1	Coordenador de Produção
2	2	Gerente de Manutenção
2	3	Líder de Grupo de Manutenção
2	4	Mecânico de Manutenção
2	5	Operador de Painel
2	6	Operador de Painel
2	7	Operador de Painel
2	8	Programador de Instrumentação e Elétrica
2	9	Programador de Mecânica
2	10	Projetista de Instrumentação e Elétrica
2	11	Supervisor de Turno de Produção
2	12	Supervisor de Turno de Produção
2	13	Supervisor de Turno de Produção
2	14	Supervisor de Turno de Produção
2	15	Supervisor de Turno de Produção
2	16	Técnico de Instrumentação
2	17	Técnico de segurança do Trabalho
2	18	Técnico Eletricista
3	1	Assistente de Coordenações
3	2	Assistente de Informática
3	3	Auxiliar Administrativo
3	4	Coordenador de Vendas
3	5	Diretor Superintendente
3	6	Secretaria
3	7	Supervisor de Suprimentos

Em conformidade com o Manual de Estratégia de Amostragem do NIOSH, foram realizadas 14 e 6 coletas para o 2º e 3º grupos, respectivamente.

3.3.4 - Estratégia de Avaliação

A coleta das amostras foi realizada através do método de coleta pessoal, utilizando-se a técnica de amostra única de período parcial. Para isso, o ar foi coletado continuamente durante pelo menos 70% da jornada de trabalho do empregado, de forma a propiciar amostras representativas da exposição.

Para a coleta das amostras, posicionou-se o amostrador próximo à zona respiratória do empregado, o qual foi acompanhado por um membro da equipe por todo o tempo de avaliação, sendo orientado a não alterar o posicionamento do coletor e a realizar suas atividades normalmente, inclusive com utilização de respiradores.

A vazão utilizada na bomba foi de 0,02 L/min, o tempo de coleta foi de 400 minutos (6,7 horas) e o volume coletado foi de 8 Litros. Cada empregado foi avaliado dentro de seu turno de trabalho. As bombas gravimétricas operavam em fluxo contínuo.

3.3.5 - Metodologia Analítica

- a)
- b)
- c)

A análise das amostras foi realizada no laboratório do Sesi do Rio de Janeiro. O procedimento de análise foi a extração das amostras com dissulfeto de carbono e posterior análise por cromatografia gasosa com detector de massas do tipo quadrupolo. Este procedimento é baseado no método NIOSH 1501, com alteração na forma de detecção. O limite de detecção do método é de 0,03 µg e o de quantificação é de 0,09 µg. O laboratório realiza análise de branco, branco de meio e amostra spike como controle de qualidade e participa anualmente do programa

interlaboratorial para vapores orgânicos com a *American Industrial Hygiene Association* (AIHA).

A análise de branco consiste em verificar contaminações no carvão ativado contido no coletor, que podem variar de acordo com o lote fornecido pelo fabricante. Ao ser adquirido um novo lote de coletores, um grupo representativo é separado e analisado. Dessa forma, é mantido um banco de dados com os resultados de branco de cada lote de coletores adquirido pelo laboratório.

A análise de branco de meio tem por finalidade acompanhar o procedimento de preparo de amostras juntamente com um coletor idêntico não amostrado, de forma a detectar contaminação das amostras oriundas da sua manipulação ou por outras fontes externas. Baseia-se no princípio de que se alguma substância foi retida pelo coletor branco durante a manipulação das amostras, o mesmo pode ter acontecido com as amostras. Antes de iniciar o preparo de uma batelada de amostras, um coletor novo é aberto e deixado no ambiente durante todo o tempo de preparo das amostras. Após o término do preparo, a amostra de branco de meio é preparada e analisada como uma amostra normal.

A amostra *spike* consiste em adicionar uma quantidade de um padrão da substância de interesse em um coletor não amostrado. Essa amostra é preparada e analisada como uma amostra normal. O objetivo dessa amostra é verificar algum problema na análise do dia através da avaliação da recuperação obtida. Valores de 80 a 120% de recuperação são geralmente considerados como valores aceitáveis de recuperação.

O preparo da amostra consiste na quebra do tubo de carvão, transferência das fases de carvão para tubos de ensaios distintos, adição de 1 mL de dissulfeto de carbono, fechamento dos tubos de ensaio, espera do tempo de extração de 30 minutos e transferência do dissulfeto de carbono adicionado para o frasco do equipamento de análise.

3.3.6 - Interpretação dos resultados / Julgamento profissional

As **Tabelas 7 e 8** mostram os dados de campo e os resultados obtidos nas avaliações dos dois GHE.

Tabela 7 – Dados de campo e resultados obtidos para o 2º Grupo Homogêneo de Exposição.

Funcionário	Código do coletor	Tempo de coleta (min)	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Resultado	Cargo	Atividade no dia da avaliação
1	Voc 08/1122	400	30,2	65,0	N.D.	Coordenador de produção	Coordenação da produção, verificação da produção e do andamento do processo produtivo.
2	Voc 08/1064	400	30,1	65,1	N.D.	Gerente de manutenção	Elaboração de projetos de manutenção. Gerenciamento de equipes e elaboração de programas de reparo.
3	Voc 08/1063	400	29,9	65,0	N.D.	Líder de grupo de manutenção	Executando ordens de serviços e auxílio à equipe de manutenção.
4	Voc 08/1062	400	30,4	65,2	N.D.	Mecânico de manutenção	Manutenção mecânica em máquinas e equipamentos no setor de manutenção e na planta química.
5	Voc 08/1129	400	30,1	64,8	N.D.	Operador de painel	Operação do painel de controle, ativando e desativando válvulas.
6	Voc 08/1125	400	30,0	65,3	N.D.	Operador de painel	Operação do painel de controle, ativando e desativando válvulas.
7	Voc 08/0968	400	30,0	65,1	N.D.	Programador de mecânica	Elaboração das ordens de serviços e acompanhamento do andamento dos procedimentos na área.

Fucionário	Código do coletor	Tempo de coleta (min)	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Resultado	Cargo	Atividade no dia da avaliação
8	Voc 08/1065	400	30,3	64,1	N.D.	Projetista de instrumentação elétrica	Análise de projetos.
9	Voc 08/1068	400	30,1	63,6	N.D.	Supervisor de turno de produção	Supervisão e verificação do funcionamento da planta química e elaboração de relatórios.
10	Voc 08/1130	400	30,2	64,5	N.D.	Supervisor de turno de produção	Supervisão e verificação do funcionamento da planta química e elaboração de relatórios.
11	Voc 08/1061	400	30,0	65,1	N.D.	Técnico electricista	Execução de serviços de manutenção e supervisão dos equipamentos eletrônicos.
12	Voc 08/1066	400	30,0	65,0	N.D.	Técnico de instrumentação	Manutenção elétrica em painéis e em equipamentos de instrumentação.
13	Voc 08/1071	400	30,4	62,3	N.D.	Técnico de segurança do trabalho	Supervisão das atividades dos empregados em relação à segurança do trabalho e elaboração de relatórios.
14	Voc 08/1124	400	30,1	64,7	N.D.	Técnico de segurança do trabalho	Supervisão das atividades dos empregados em relação à segurança do trabalho e elaboração de relatórios.

N.D. – Não detectado para valores abaixo do limite de quantificação.

Tabela 8 – Dados de campo e resultados obtidos para o 3º Grupo Homogêneo de Exposição.

Funcionário	Código do coletor	Tempo de coleta (min)	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Resultado	Cargo	Atividade no dia da avaliação
1	Voc 08/1126	400	30,1	59,8	N.D.	Secretária	Atendimento ao telefone, elaboração de relatórios, digitação de documentos e agendamentos de serviços administrativos.
2	Voc 08/1123	400	29,4	58,0	N.D.	Auxiliar administrativo	Distribuição de documentos na área, limpeza dos escritórios e serviços administrativos.
3	Voc 08/1121	400	29,4	58,0	N.D.	Assistente de coordenações	Elaboração de relatórios, contato com equipes e padronização de documentos.
4	Voc 08/1128	400	30,4	59,3	N.D.	Assistente de informática	Realização de serviços em informática para os setores e manutenção dos equipamentos.
5	Voc 08/0969	400	30,4	59,3	N.D.	Secretária	Atendimento ao telefone, elaboração de relatórios, digitação de documentos e agendamentos de serviços administrativos.
6	Voc 08/1067	400	30,4	59,3	N.D.	Auxiliar administrativo	Distribuição de documentos na área, limpeza dos escritórios e serviços administrativos.

N.D. – Não detectado para valores abaixo do limite de quantificação.

Para todas as amostras obteve-se valor "não detectado" (N.D.), ou seja, valor menor do que o limite de quantificação do método. O limite de quantificação do método é de 0,09 µg. O cálculo do limite de quantificação em concentração (ppm), considerando-se o volume coletado de 8 litros é mostrado a seguir:

$$\text{Concentração (ppm)} = \frac{\text{massa (mg)}}{\text{volume (L)}} = \frac{0,09\mu\text{g}/1000}{8L} = 0,00001 \text{ ppm}$$

O limite de detecção do método é de 0,03 µg. O cálculo do limite de detecção em concentração (ppm), considerando-se o volume coletado de 8 litros é mostrado a seguir:

$$\text{Concentração (ppm)} = \frac{\text{massa (mg)}}{\text{volume (L)}} = \frac{0,03\mu\text{g}/1000}{8L} = 0,0000037 \text{ ppm}$$

Para o cálculo do Índice de Julgamento (I) proposto na IN nº 1, realizou-se os cálculos estatísticos também citados na Norma e calculou-se o Limite Superior de Confiança (LSC), através das seguintes fórmulas:

$$LSC(95\%) = e^{\ln(LSC)}$$

$$\ln(LSC) = M\ln + 0,5[dP(\ln)]^2 + t_{0,975} \left[\frac{dP(\ln)}{n^{0,5}} \right]$$

$$I = LSC(95\%)/LC$$

onde: Mln: média dos logaritmos neperianos

dP(ln): desvio padrão da média dos logaritmos neperianos

t_{0,975}: t de Student 95% de confiança e n graus de liberdade

n: graus de liberdade

LC: Limite de Concentração da substância

A Tabela 9 e a Tabela 10 apresentam o tratamento estatístico para os resultados obtidos para o 2º e o 3º GHE, respectivamente.

Tabela 9 – Cálculos estatísticos e cálculo do índice de julgamento para os resultados do 2º Grupo Homogêneo de Exposição.

Resultados		Cálculo estatístico	
Resultados (ppm)	Logaritmo neperiano	Parâmetros	Valores
0,0000019	-13,17	Número de resultados totais	14
0,0000019	-13,17	Graus de liberdade	13
0,0000019	-13,17	Maior resultado	0,0000019
0,0000019	-13,17	Menor resultado	0,0000019
0,0000019	-13,17	Média aritmética	0,0000019
0,0000019	-13,17	Desvio padrão para a média	0
0,0000019	-13,17	Média dos logaritmos neperianos	-13,17
0,0000019	-13,17	Desvio padrão para a média dos logaritmos neperianos	0
0,0000019	-13,17	Média geométrica	0,0000019
0,0000019	-13,17	Desvio padrão geométrico	1
0,0000019	-13,17	t Student para 95% de confiança	2,160
0,0000019	-13,17	Valor do LSC (95%)	0,0000019
0,0000019	-13,17	Valor do LC	1
Valor de I			0,0000019

Tabela 10 – Cálculos estatísticos e cálculo do índice de julgamento para os resultados do 3º Grupo Homogêneo de Exposição.

Resultados		Cálculo estatístico	
Resultados (ppm)	Logaritmo neperiano	Parâmetros	Valores
0,0000019	-13,17	Número de resultados totais	6
0,0000019	-13,17	Graus de liberdade	5
0,0000019	-13,17	Maior resultado	0,0000019
0,0000019	-13,17	Menor resultado	0,0000019
0,0000019	-13,17	Media aritmética	0,0000019
0,0000019	-13,17	Desvio padrão para a média	0
		Média do logaritmos neperianos	-13,17
		Desvio padrão para a média do logaritmo neperiano	0
		Média geométrica	0,0000019
		Desvio padrão geométrico	1
		t Student para 95% de confiança	2,571
		Valor do LSC (95%)	0,0000019
		Valor do LC	1
		Valor de I	0,0000019

O valor do LSC significa que, com 95% de confiança, a concentração média verdadeira é menor que este limite, ou seja, obtém-se uma estimativa de valor verdadeiro que é representativo para o grupo homogêneo de exposição.

O 2º e 3º GHE apresentaram índice de julgamento de 0,0000019. Como este valor é menor do que 0,25 é recomendado, segundo IN nº 1, que a freqüência mínima de monitoramento seja de 64 semanas. Caso haja qualquer alteração, seja tecnológica, operacional ou de procedimentos e atividades, que levem a suspeita de ocorrerem alterações significativas no referido índice, deve-se realizar uma nova avaliação antes do prazo determinado.

Entretanto, a empresa deve manter as medidas de controle já empregadas, de forma a permitir que a exposição ao benzeno seja a menor possível. As medidas de controle existentes na empresa são:

- Utilização de máscara facial com filtro químico para vapores orgânicos.
- Programa de Proteção Respiratória – PPR.
- Uso obrigatório de luvas de PVA (*Poly Vinyl Acetate* – Acetato de Polivinila), Silver Shield® ou Viton® para manuseio de misturas contendo benzeno.
- Treinamento e orientação dos empregados para os cuidados relacionados às atividades com possibilidade de se manter contato com misturas contendo benzeno.
- Realização do Programa de Controle Médico de Saúde Ocupacional (PCMSO), seguindo o disposto na IN nº 2 (31).

4 - DISCUSSÃO

4.1 - Elaboração do PPEOB

A partir dos dados de campo e dos dados do laboratório, a elaboração do PPEOB pôde ser realizada. O trânsito na planta química foi acompanhada por um dos técnicos de segurança, que será o responsável pela implementação do PPEOB. Durante o tempo de permanência na empresa, não foi observado nenhum risco grave e iminente e as avaliações sugeridas foram bem aceitas pelos empregados.

Foi questionado ao técnico de segurança se o desmembramento das datas de reavaliação dos GHE já definidos, prejudicaria a avaliação global anual do programa, prevista na NR 9. O técnico de segurança justificou a decisão informando que estava sendo feito um trabalho de controle para o 1º GHE e, posteriormente, seria feita a avaliação global.

A metodologia analítica utilizada (NIOSH 1501) foi a metodologia oferecida pelos 3 laboratórios consultados. Para o laboratório contratado, o limite de detecção para o benzeno é de 0,03 µg e o limite de quantificação é de 0,09 µg.

Os resultados obtidos para todas as amostras foram “não detectado” (N.D.). Para o laboratório contratado, esse resultado significa que os valores encontrados para as amostras foram menores do que o limite de quantificação ($<0,09\text{ }\mu\text{g}$ ou $<0,00001\text{ ppm}$). O laboratório utiliza a nomenclatura N.D. ao invés de N.Q. (não quantificado), por ser mais difundido e melhor compreendido entre os usuários. O item 2, do apêndice 1 (Cálculos Estatísticos) da IN nº 1, atesta que os resultados nulos ou abaixo do limite de detecção deverão ser considerados como sendo o valor correspondente à metade do limite de detecção. Nesse sentido, o correto seria se referir somente ao limite de quantificação ao invés do limite de detecção, uma vez que, analiticamente, não se obtêm resultados nulos e que o valor de limite de detecção não é um valor confiável. Segundo o Inmetro (32), o limite de detecção do método é definido como a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero. O limite de quantificação é definido como a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade.

De uma forma geral, percebe-se que essas definições não fazem parte do dia-a-dia de quem trabalha com agentes químicos, o que pode gerar alteração nos cálculos e, consequentemente, interpretações incorretas. Neste trabalho, os cálculos foram feitos baseados na Norma em questão, e não sofreriam mudanças significativas se fosse usado o valor de limite de quantificação ao invés do valor de limite de detecção. Se considerássemos o valor do limite de quantificação ($0,00001\text{ ppm}$), o valor calculado para o índice de julgamento seria de $0,0000056$.

O índice de julgamento relaciona inversamente os valores de LSC e LC (Limite de Concentração da substância). Considerando o valor de LC para o benzeno fixo e igual a 1 ppm , quanto maior for o valor de LSC, maior será o índice de julgamento. Como o valor de LSC é dependente dos valores dos desvios padrão da média aritmética e da média dos logaritmos neperianos, quanto mais dispersos e mais altos forem os resultados do grupo, maior será o valor de LSC e, consequentemente, maior será o valor do índice de julgamento. O índice de julgamento deve ser menor do que 1, ou seja, o valor de LSC deve ser menor do que o valor de LC. Como o índice de julgamento para os 2 grupos foi inferior à

menor faixa citada na IN nº 01, pode-se dizer que os grupos são homogêneos e que as medidas de controle da empresa estão sendo eficientes para os grupos em questão.

Por se tratar de um documento confidencial, não foram relatados nesta monografia os dados da empresa avaliada e os nomes dos funcionários, bem como os dados da empresa que realizou a avaliação e o laboratório contratado.

4.2 - Métodos para análise química do benzeno

A **Tabela 4** apresenta um resumo dos métodos de referência mais conhecidos e utilizados para a avaliação ocupacional ao benzeno. Os métodos 3700 e 3800 do NIOSH são métodos específicos para medições diretas em campo e o método da 3M emprega monitores passivos para a coleta. Os métodos 1500 e 1501 do NIOSH e o método 12 da OSHA são semelhantes em relação à técnica analítica, diferindo apenas nos parâmetros de coleta e nos limites de detecção. O método 1501 do NIOSH é o método mais utilizado pelos laboratórios, uma vez que é oriundo de uma agência de pesquisa. Esse método possui baixo limite de detecção, sendo de simples execução, além de possuir uma revisão recente (2003). Em contrapartida, o método 1500 não apresenta limite de detecção para o benzeno e o método 12 da OSHA, apesar de apresentar o menor limite de detecção, teve sua última revisão publicada em 1980.

O método 2549 do NIOSH é um método aplicado para a varredura de vapores orgânicos e é geralmente usado para a caracterização do ambiente, onde os níveis são menores que os ocupacionais. Este método difere-se dos demais já citados por utilizar um coletor reutilizável formado por um tubo de aço, recoberto internamente por um filme de carbono, e por sua forma de dessorção, que é do tipo térmica ao invés de ser do tipo por extração com solvente. Outra diferença entre as metodologias é a forma de detecção. O método 2549 realiza a detecção das substâncias através de espectrômetro de massas, o qual possui maior sensibilidade.

De acordo com Verma *et al* (33), a metodologia que utiliza o tubo de carvão ativo e dessorção com dissulfeto de carbono está no seu limite em termos de sensibilidade para a avaliação da exposição ocupacional ao benzeno. Uma vez que leis cada vez mais severas e intolerantes têm sido criadas, a busca por menores limites de exposição vem sendo respaldadas e consequentemente, novos métodos capazes de realizar essas medições precisam ser desenvolvidos e validados. Nesse sentido, a maior vantagem da utilização do tubo de dessorção térmica é a ausência de diluição da amostra com solventes. De uma forma geral, para se realizar a dessorção térmica do tubo, uma dada temperatura é aplicada, de forma a desprender as substâncias retidas, que são posteriormente concentradas em outro compartimento do equipamento de dessorção térmica (a Figura 4 mostra os estágios do processo de dessorção térmica). Dessa maneira, a comparação da eficiência das metodologias para avaliação da exposição ocupacional ao benzeno que empregam o tubo de carvão ativo e o tubo de dessorção térmica seria de interesse para os trabalhos realizados nessa área.

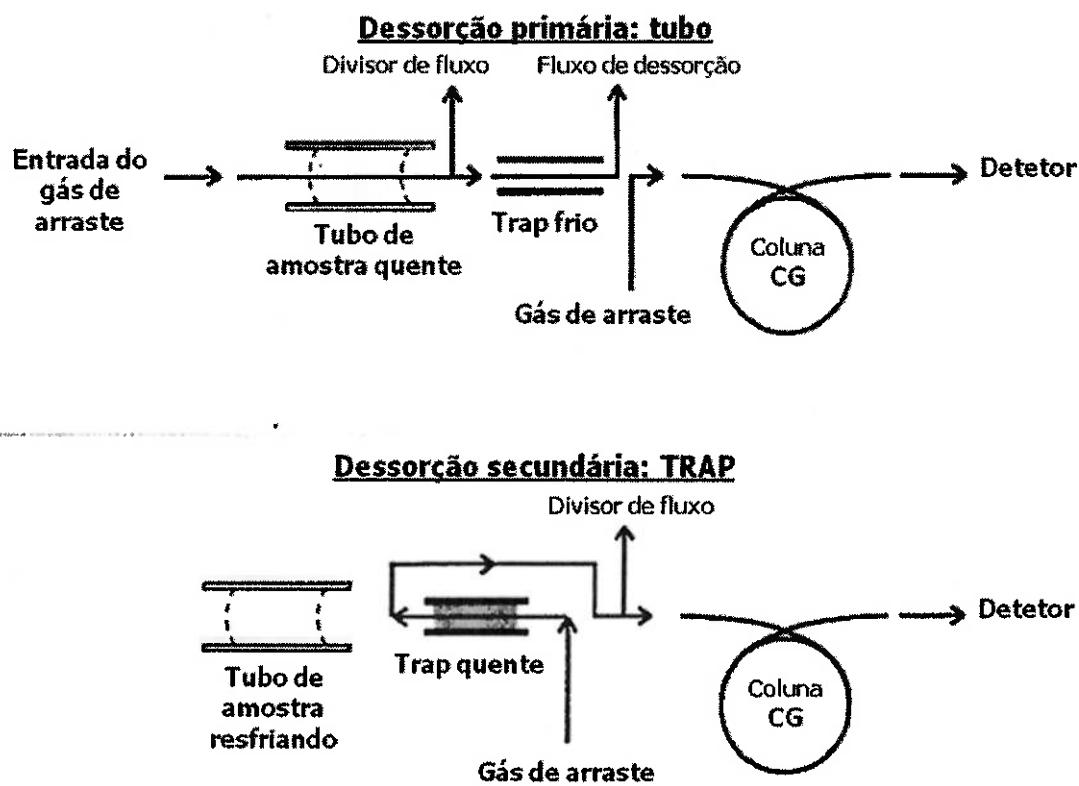


Figura 4 – Estágios do processo de dessorção térmica

5 - CONCLUSÕES

A elaboração do PPEOB mostrou que as medidas de controle utilizadas na Unidade de destilação do alcatrão da hulha são eficientes, fazendo com que seus empregados tenham a menor exposição ocupacional possível ao benzeno.

6 – REFERÊNCIAS

- (1) – Augusto LGS, Novaes TCP. Ação médico-social no caso do benzenismo em Cubatão, São Paulo: uma abordagem interdisciplinar. *Caderno de Saúde Pública*, Rio de Janeiro; 15 (4): 729-738, out-dez, 1999.
- (2) – Machado JMH, Costa DF, Arcuri A. Alternativas e processos de vigilância em saúde do trabalhador relacionados à exposição ao benzeno no Brasil. *Ciência e Saúde Coletiva*, São Paulo; vol. 8 (4), 2003.
- (3) – Mendes R, Dias EC. Da medicina do trabalho à saúde do trabalhador. *Revista Saúde Pública*, São Paulo; 25 (5): 341-9, 1991.
- (4) – Portaria Nº 3214 de 08/06/1978 - Norma Regulamentadora Nº 15, Atividades e Operações Insalubres, Anexo 13-A. Manuais de Legislação Atlas – Segurança e Medicina do trabalho; 61º edição, 2007.
- (5) – Verma DK, Tombe K. Measurement of Benzene in the Workplaces and Its Evolution Process, Part I: Overview, History, and Past Methods. *American Industrial Hygiene Association Journal*; 60 (1): 38-47, jan-feb, 1999.
- (6) – Benzene. Air Quality Guidelines, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen; Second Edition, 2000.
- (7) – O Petróleo, PUC-Rio – Certificação Digital Nº 0011536/CA.
- (8) – [ANP] Agência Nacional do Petróleo; Portaria nº 309, de 27 de Dezembro de 2001 – Agência Nacional do Petróleo. Disponível em http://www.anp.gov.br/doc/petroleo/P309_2001.pdf
- (9) – Shreve RN. Indústrias de Processos Químicos. Ed. Guanabara Koogan; 4ª edição, 1997.
- (10) – Coal Tars and Coal Tars Pitches; Report on Carcinogens, 11th edition.

- (11) – Dhakan ZA, Pathan MI, Memon H. Fractional Distillation of Indigenous Coal Tar. Quaid-E-Awam University Research Journal of Engineering, Science & Technology; 1 (1), january-june, 2000.
- (12) – Novaes TCP. Bases Metodológicas para Abordagem da exposição ao Benzeno. Universidade de São Paulo, São Paulo. [Dissertação de Mestrado]
- (13) – Barbosa EM. Exposição Ocupacional ao Benzeno: O Ácido Trans-Trans-Mucônico como Indicador Biológico de Exposição na Indústria Refinaria do Petróleo. Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro. [Dissertação de Mestrado]
- (14) – Arcuri ASA, Cardoso LMN. Acordo e Legislação sobre o Benzeno – 10 anos. Fundacentro, São Paulo; 2005.
- (15) – Instrução Normativa nº 1 de 20 de Dezembro de 1995 – Avaliação das Concentrações de Benzeno em Ambientes de Trabalho.
- (16) – Apostila de Agentes Químicos I e Ergonomia. Universidade de São Paulo, Escola Politécnica da USP, São Paulo; 5º edição, 2007.
- (17) – NIOSH: Página na *internet* do National Institute for Occupational Safety and Health, <http://www.cdc.gov/NIOSH/>, acessada em dezembro de 2008.
- (18) – OSHA: Página na *internet* da Occupational Safety & Health Administration, <http://www.osha.gov/>, acessada em dezembro de 2008.
- (19) – National Institute for Occupational Safety and Health, method 1500 – Hydrocarbons BP 36-216 °C, Issue 3, 2003.
- (20) – National Institute for Occupational Safety and Health, method 1501 – Hydrocarbons, Aromatic, Issue 3, 2003.
- (21) – National Institute for Occupational Safety and Health, method 2549 – Volatile Organic Compounds (Screening), Issue 1, 1996.
- (22) – National Institute for Occupational Safety and Health, method 3700 – Benzene by portable GC, Issue 2, 1994.

- (23) – National Institute for Occupational Safety and Health, method 3800 – Organic and Inorganic Gases by Extractive FTIR Spectrometry, Issue 1, 2003.
- (24) – Occupational Safety & Health Administration, method 12 – Benzene, 1980.
- (25) – Monitor para vapores orgânicos OVM 3500 – Guia de Análises, 3M.
- (26) – Dietrich MW, Sampling for Organic Chemicals in Workplace Atmospheres with porous polymer beads. Am. Ind. Hyg. Assoc. J.; (39) 385-392, 1978.
- (27) – Limites de Exposição Ocupacional (TLV's) & Índices Biológicos de Exposição (BEI's). ACGIH, 2006.
- (28) – Portaria Nº 3214 de 08/06/1978 - Norma Regulamentadora Nº 9, Programa de Prevenção de Riscos Ambientais. Manuais de Legislação Atlas – Segurança e Medicina do trabalho; 61º edição, 2007.
- (29) – Leidel, NA, Busch KA, Lynch JR. Occupational Exposure Sampling Strategy Manual, NIOSH. January, 1977.
- (30) – Gontijo AT, Otani C, Otani S, Luengo CA; The Study of QI Extraction from Coal Tar Pitch using Coal-Tar-Derived Oils as Solvent in a Centrifugation Process.
- (31) – Instrução Normativa nº 2 de 20 de Dezembro de 1995 – Vigilância da Saúde dos Trabalhadores na Prevenção da Exposição ao Benzeno.
- (32) – DOQ-CGCRE-008 – Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos – Inmetro, revisão 01 de março de 2003.
- (33) – Verma DK, Tombe K; Measurement of Benzene in the Workplaces and Its Evolution Process, Part II: Present Methods and Future Trends. American Industrial Hygiene Association Journal; 60 (1): 48-56, jan-feb, 1999.