

JOÃO LUCIANO FETTER FURTADO

ANÁLISE DE BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO
E XILENOS (BTEX) NO AR COM O EMPREGO DE
CROMATÓGRAFO A GÁS PORTÁTIL: ESTUDOS INICIAIS

EPMI
ESP/HO-2008
F984a

São Paulo
2008

JOÃO LUCIANO FETTER FURTADO

**ANÁLISE DE BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO
E XILENOS (BTEX) NO AR COM O EMPREGO DE
CROMATÓGRAFO A GÁS PORTÁTIL: ESTUDOS INICIAIS**

Monografia apresentada na Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Especialista em Higiene
Ocupacional

São Paulo
2008

JOÃO LUCIANO FETTER FURTADO

**ANÁLISE DE BTEX NO AR COM O EMPREGO DE
CROMATÓGRAFO A GÁS PORTÁTIL: ESTUDOS INICIAIS**

Monografia apresentada na Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Especialista em Higiene
Ocupacional

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

São Paulo
2008

RESUMO

Levando-se em conta a necessidade de obtenção de um método sensível e preciso para a análise no ar de compostos monoaromáticos encontrados no petróleo e derivados, iniciaram-se estudos a este respeito empregando o cromatógrafo portátil *Photovac Voyager*. Foi proposto um método analítico adaptado, baseado no entitulado Assay 2 do manual do usuário do equipamento. A fim de subsidiar a validação do método proposto foram obtidas curvas de calibração em três níveis de concentração, dentro da faixa de interesse, baseando-se na legislação nacional aplicável à higiene ocupacional e nos TLVs® da ACGIH. As curvas de calibração se apresentaram satisfatórias, todas com coeficientes de correlação acima de 0,99. Foram apresentadas alternativas para melhorar os resultados analíticos e sugestões para o prosseguimento futuro do trabalho de validação analítica.

Palavras-chave: Análise de BTEX. Higiene ocupacional. Cromatografia gasosa.

ABSTRACT

Taking into account the need of obtaining a precise and sensible method for the air analysis of monoaromatic compounds found in petroleum and derivatives, studies were started using the portable chromatograph *Photovac Voyager*. It was proposed an adapted analytical method based on the called Assay 2, from equipment user's manual. In order to provide information to the validation of proposed method, calibrations curves were performed using three concentration levels. Concentrations were chosen based on Brazil's legislation and on ACGIH TLVs®. The calibrations curves showed satisfactory results, all of them with correlation coefficient over 0.99. Alternatives were presented to improve analytical results and suggestions to future work of analytical validation.

Keywords: BTEX analysis. Industrial hygiene. Occupational hygiene. Gas chromatography.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, Luciene e Ana.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Transpetro, em especial aos Srs. Sérgio Ricardo Krug e Gilmar Ventura de Lima, por propiciarem o meu ingresso e permanência no curso de especialização em Higiene Ocupacional da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, que resultou nesta monografia.

Agradeço ao Engenheiro Químico Albert Wetzel, funcionário da Universidade Luterana do Brasil, em Canoas/RS, cuja parceria e apoio foram imprescindíveis para a execução da parte experimental e, portanto, do trabalho como um todo.

Agradeço a todos os bons professores e colegas do curso de Higiene Ocupacional, que tornaram mais leves as longas semanas longe da família.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVO E JUSTIFICATIVAS DO TRABALHO.....	1
1.2 REVISÃO DA LITERATURA.....	2
1.2.1 Legislação do benzeno	2
1.2.2 Métodos de análise.....	3
1.2.2.1 Generalidades.....	3
1.2.2.2 Photovac Voyager.....	3
1.2.2.3 Outros Métodos	4
1.2.2.4 O Cromatógrafo a Gás, a Corrida cromatográfica e o Cromatograma.....	5
1.2.2.5 Definições Importantes em Cromatografia.....	6
1.2.3 Aspectos gerais relacionados à exposição ocupacional e toxicologia	9
1.2.3.1 Benzeno.....	9
1.2.3.2 Tolueno, etilbenzeno e xilenos.....	10
2 MATERIAIS E MÉTODOS	11
2.1 EQUIPAMENTO	11
2.2 PADRÕES	12
2.3 CURVAS DE CALIBRAÇÃO	13
2.4 MÉTODO DE ANÁLISE	15
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
3.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO	17
3.2 CROMATOGRAMAS	25
4 CONCLUSÕES.....	27
5 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	28
5 REFERÊNCIAS	29

1 INTRODUÇÃO

1.1 OBJETIVO E JUSTIFICATIVAS DO TRABALHO

O objetivo desta monografia é subsidiar, através da elaboração de uma curva de calibração, a validação de um método de análise para a determinação de uma classe de hidrocarbonetos no ar de especial relevância em higiene ocupacional na indústria do petróleo, quais sejam: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX).

Do ponto de vista ocupacional e, de uma maneira geral, os compostos orgânicos voláteis, ou VOCs (*Volatile Organic Compounds*), são nocivos aos seres humanos, especialmente devido ao modo de absorção pelo organismo, via de regra, por inalação.

Dentre os agentes químicos voláteis presentes no petróleo e seus derivados, se destacam os compostos monoaromáticos, devido ao risco que os mesmos representam devida às suas toxicidades mais elevadas. Especial atenção tem sido dada ao benzeno, dado que o mesmo é reconhecidamente cancerígeno a seres humanos, efeito ao qual os limites de exposição não se aplicam, e nenhuma exposição deve ser permitida (Torloni e Vieira, 2003).

A implantação de um método de análise de BTEX preciso e sensível, dentro dos níveis considerados viáveis pelas entidades envolvidas nas questões ocupacionais no Brasil e dentro dos níveis considerados seguros para entidades como a ACGIH (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*), é imprescindível para a área de Higiene Ocupacional da Transpetro.

1.2 REVISÃO DA LITERATURA

1.2.1 Legislação do benzeno

A exposição ocupacional ao benzeno passou a fazer parte da legislação brasileira após a criação de um Grupo de Trabalho Técnico, em 1993, encarregado de propor uma legislação que revisasse a Norma Regulamentadora nº 15 (NR-15), vinculada à Portaria 3.214 do Ministério do Trabalho e Emprego (FUNDACENTRO, 2005). A Portaria nº 3 de 1994, do Ministério do Trabalho e Emprego, reconheceu o benzeno como substância cancerígena. Isto implicava que nenhuma exposição humana era permitida. A fim de se resolver o problema relacionado à adequação das empresas a esta nova diretriz foi, na época, constituído um grupo técnico tripartite com representantes dos trabalhadores, governo e empresas, visando criar regras de controle à exposição ocupacional ao benzeno. Quatro documentos foram elaborados por este grupo e entregues ao Ministério do Trabalho e Emprego: um acordo (Acordo sobre Benzeno – 28/09/1995), uma legislação (Portaria n.º 14 – 20/12/1995, incluindo o anexo 13-A na NR-15) e duas instruções normativas: a IN n.º 1, que diz respeito à avaliação de concentrações de benzeno em ambientes de trabalho e a IN n.º 2, que diz respeito à vigilância da saúde dos trabalhadores na prevenção da exposição ocupacional ao benzeno (FUNDACENTRO, 2005).

O texto legal da NR-15 emprega o conceito de VRT (Valor de Referência Tecnológico), e o estabelece igual a 1,0 ppm, aplicável a empresas que produzem, transportam, armazenam, utilizam e manipulam benzeno e suas misturas líquidas contendo 1 % em volume ou mais de benzeno e àquelas por elas contratadas, no que couber (BRASIL, 1995).

Em vista da obrigatoriedade de avaliar as concentrações de benzeno em ambientes de trabalho, como estabeleceu a IN n.º 1 (BRASIL, 1995), surgiu a necessidade do estabelecimento de métodos analíticos confiáveis e precisos, a fim de permitir o correto diagnóstico da condição dos trabalhadores.

1.2.2 Métodos de análise

1.2.2.1 Generalidades

Na análise de compostos orgânicos voláteis no ar, os modos de leitura, com relação ao tempo de obtenção do resultado, podem ser instantâneos (de leitura direta), como o analisador *PID* (*Photoionization Detector*), e não instantâneos, que é o caso do cromatógrafo gasoso. A amostragem para análise *a posteriori* com cromatógrafo gasoso pode ser realizada empregando-se bombas de amostragem e *bag* plástico, ou então por meio de adsorção em adsorvente sólido (realizando-se posterior dessorção térmica ou com uso de solvente).

1.2.2.2 Photovac Voyager

No caso de avaliações de campo em cromatógrafos gasosos portáteis, os mesmos devem possuir sonda de amostragem. Mesmo neste caso, em que o equipamento é levado diretamente ao local da avaliação, o resultado não é imediato, uma vez que a amostra não entra diretamente no detector, diferindo em relação ao analisador *PID*, mas precisa percorrer o caminho de uma coluna capilar até que a amostra chegue ao detector. Isto pode levar até dezenas de minutos, conforme a coluna e programação de temperatura do forno. O processo pode ser descrito sucintamente pelas seguintes etapas seqüenciais: bombeio do ar para o interior do equipamento, passagem por um *loop* em que a espiral de amostra enche em posição *off-line* e, alinhamento (posição *on-line*), que ocorre após acionamento pelo operador do botão de injeção. As posições da válvula estão ilustradas na figura 1.

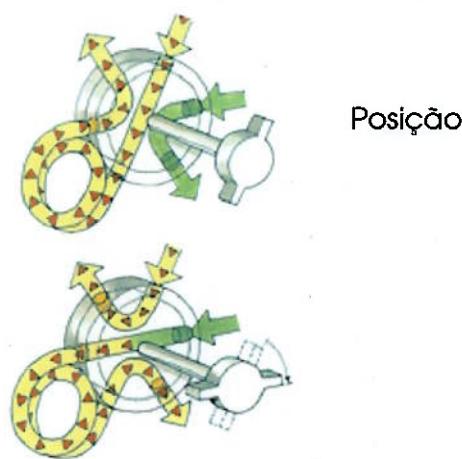


Figura 1 - Injeção com válvula de amostragem e *loop*

O tipo de detector empregado pelo cromatógrafo gasoso também pode ser o *PID*, uma vez que este detector apresenta uma sensibilidade satisfatória para os agentes químicos de interesse (BTEX).

O método de análise objeto desta monografia é a cromatografia gasosa utilizando cromatógrafo portátil com detecção por *PID*. Valores indicativos dos limites de quantificação desta técnica são apresentados no manual do usuário do *Photovac Voyager* (PE Photovac 1997), em que benzeno apresenta 0,03 ppm, tolueno 0,5 ppm e 1 ppm para etilbenzeno e para cada um dos isômeros do xileno.

1.2.2.3 Outros Métodos

Métodos mais sofisticados de análise de VOCs, com limites de detecção na ordem de ppbv (partes por bilhão em volume), foram padronizados pela USEPA (*United States Environmental Protection Agency* – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos). Os métodos *TO-15* e *TO-14A* (USEPA, 1999) empregam equipamentos de amostragem chamados *canisters*, que nada mais são do que

cilindros de gás com as paredes internas passivadas, a fim de evitar adsorção, que antes da amostragem são colocados em pressões sub-atmosféricas e que, ao serem conectados ao ar, por meio da abertura da válvula, preenchem seu interior com a amostra de ar. A elevação da pressão a níveis inferiores ou superiores à atmosférica, depende de quais agentes químicos se quer analisar, levando-se em conta suas estabilidades nas respectivas pressões. Evidentemente, no caso de pressões superiores à ambiente, o sistema deve ser pressurizado por bomba. Atingida a pressão desejada, a válvula do cilindro é fechada e o cilindro identificado para posterior análise por Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de Massas.

1.2.2.4 O Cromatógrafo a Gás, a Corrida cromatográfica e o Cromatograma

A Figura 2 apresenta um esquema dos componentes básicos de um cromatógrafo a gás. A corrida cromatográfica inicia logo após a injeção, que é a inserção da amostra no sistema cromatográfico pelo injetor. Após passar pelo injetor, a amostra, que é, via de regra, uma mistura, penetra na coluna. Na coluna, a mistura é separada em seus componentes, em um processo pode durar de alguns minutos até algumas horas. O forno da coluna serve para aquecer a mesma até a temperatura estipulada no método. Quando os componentes começam a chegar no detector, produzem picos, que são registrados ou por meio da *workstation* ou por um registrador. O gráfico produzido após a chegada de todos os componentes é chamado de chromatograma. Do chromatograma é que são extraídas as informações dos resultados quantitativos. Cada pico chromatográfico resolvido corresponde a um composto químico. As áreas dos picos chromatográficos possuem relação de proporcionalidade com as suas concentrações, definida por uma curva de calibração. Quando uma amostra de campo for analisada, a concentração da mesma será dada multiplicando-se a área do pico pelo coeficiente angular da reta (no caso usual de comportamento linear).

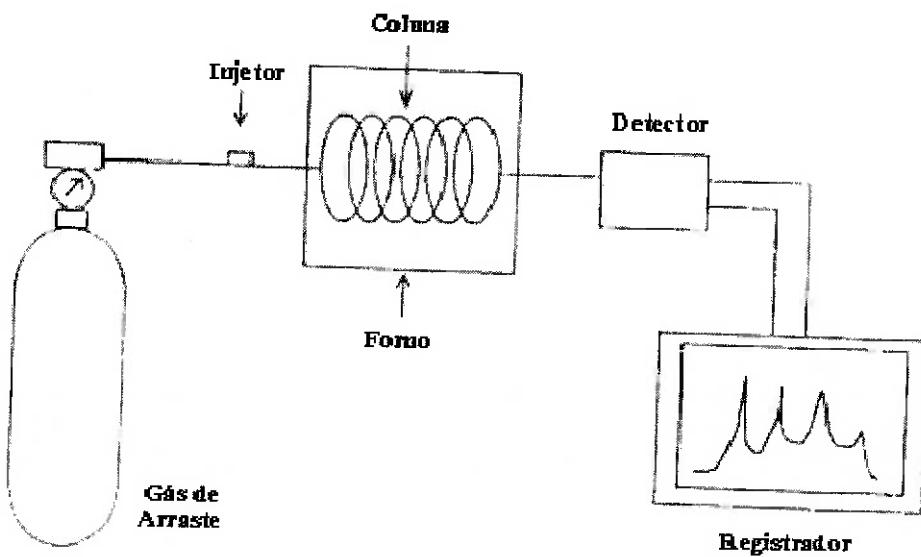


Figura 2 – Componentes básicos de um cromatógrafo a gás

1.2.2.5 Definições Importantes em Cromatografia

Com a finalidade de esclarecer alguns conceitos básicos, algumas definições referentes a esta técnica, serão apresentadas. Uma definição abrangente de cromatografia é dada por Scott (2003), cuja livre tradução está exposta a seguir:

“A cromatografia é um processo de separação atingido pela distribuição de componentes de uma mistura entre duas fases, uma fase estacionária e uma fase móvel. Os componentes que permanecerem mais tempo na fase estacionária ficarão retidos mais tempo no sistema do que aqueles distribuídos seletivamente na fase móvel. Como uma consequência, os solutos são eluídos do sistema em ordem crescente de coeficientes de distribuição com respeito à fase estacionária, de modo a promover a separação.”

Para entender-se a definição descrita anteriormente, um conceito importante é o de eluição. A mesma corresponde ao processo de movimentação das bandas dos compostos ao longo da fase estacionária (Sadek, 2004).

Os compostos que eluírem mais rapidamente serão aqueles com os menores coeficientes de distribuição, também chamado de coeficiente de partição K_D :

$$K_D = C_{(s)}/C_{(m)}$$

Onde:

$C_{(s)}$ é a concentração do composto na fase estacionária;

$C_{(m)}$ é a concentração do composto na fase móvel.

Aplicando a definição de Scott à cromatografia gasosa com colunas capilares, a fase móvel é o chamado gás de arraste, e a fase estacionária é um polímero aderido às paredes de uma coluna capilar. A separação cromatográfica inicia quando a mistura (no caso deste trabalho, compostos orgânicos voláteis dissolvidos no ar) entra na coluna cromatográfica. Cada composto químico irá apresentar um característico coeficiente de distribuição entre a fase gasosa e a estacionária.

De uma maneira geral, os compostos com maior ponto de ebulição ficarão retidos mais tempo na coluna cromatográfica e corresponderão aos últimos picos em um cromatograma.

1.2.2.6 Adsorção

A adsorção é um processo físico em que, ou por inadequado condicionamento da coluna, ou por a coluna não conseguir mais se regenerar, certos grupamentos químicos ligados à fase estacionária da coluna interagem com um composto químico, de maneira a reter parte da quantidade do mesmo. O mesmo pode ser evidenciado pela presença da chamada cauda no pico cromatográfico (vide figura 13). O efeito que esta retenção tem é a redução da área do pico daquele composto pela chamada perda de amostra.

1.2.2.7 Validação Analítica

O início do desenvolvimento de uma análise química pode ser uma curva de calibração, utilizando, de preferência, algumas repetições para cada ponto da curva analítica. Estes ensaios iniciais podem levar a várias conclusões importantes. Existe linearidade? Existe repetibilidade? O range escolhido está adequado à técnica analítica? Outras questões que não foram levantadas certamente existem. O leigo pode pensar em um primeiro momento que apenas a curva de calibração é suficiente para garantir a qualidade dos resultados. Na verdade, a garantia da qualidade está na execução de uma série de procedimentos, como é mostrado no esquema a seguir:

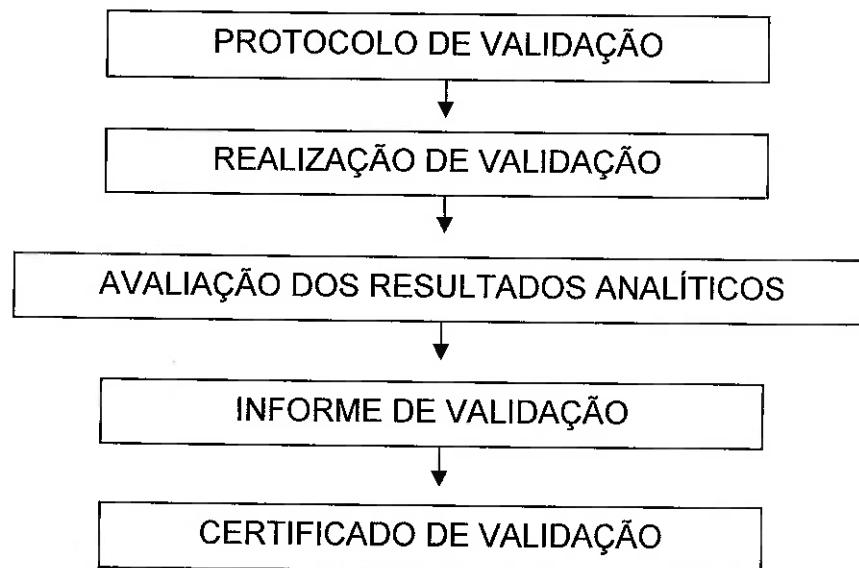


Figura 3 – Esquema do procedimento de validação analítica (AEFI, 2001)

A validação analítica é objeto de uma extensa monografia da *Asociación Española de Farmacéuticos de La Industria* (AEFI, 2001), entre outras tantas publicações. Pretende-se descrever a formalidade documental de cada uma das etapas de validação, baseando-se na mesma bibliografia.

O protocolo de validação deve conter os parâmetros a se analisar, o planejamento experimental e os critérios de aceitação. Deve ainda prever todos os recursos humanos e materiais a serem demandados.

Após a realização da validação, é feita a avaliação dos resultados. Todos os dados devem ser auditáveis. É a análise crítica do planejamento inicial, em que pode-se alterar algum parâmetro, desde que justificado e documentado.

O informe de validação deve fazer referência ao protocolo e conter todos os resultados primários, equipamentos e seus certificados, padrões e seus certificados, curvas de calibração, responsáveis pela execução, datas e etc. Deve, por fim, apresentar a aceitação ou não da validação analítica.

Finalmente, o certificado de calibração é o documento formal que referencia a validação, devendo conter breve resumo do protocolo e dos resultados. O mesmo deve ser assinado pelos responsáveis.

A intenção em mostrar-se todas as etapas necessárias para a formalização de uma validação é enfatizar que este trabalho é investigativo e é anterior ao protocolo de validação.

1.2.3 Aspectos gerais relacionados à exposição ocupacional e toxicologia

1.2.3.1 Benzeno

Estima-se que exposições de cinco a dez minutos de benzeno, na concentração de 20.000 ppm são fatais (FLURY, 1928 apud ATSDR, 2007) . Embora exposições agudas possam levar à morte, é mais evidente na indústria do petróleo e petroquímica a exposição crônica, em que trabalhadores são expostos continuamente a níveis de concentração relativamente mais baixos. O benzenismo é uma síndrome decorrente da ação do benzeno, em que os sinais e sintomas observados são também comuns a outros agentes tóxicos. Os principais sintomas são astenia, infecções repetitivas ou oportunísticas, hemorragias e distúrbios

neurocomportamentais, cefaléia, tontura, fadiga, sonolência, dificuldade de memorização, etc. Os sinais a serem observados são palidez da pele e mucosas, febre, petequias, epistaxes, estomatites, sangramentos gengivais, etc. (BRASIL, 1995). O ácido t,t-mucônico urinário é o indicador biológico de exposição recomendado pela Comissão Nacional Permanente do Benzeno - CNP-Bz (BRASIL, 2005).

1.2.3.2 Tolueno, etilbenzeno e xilenos

Estudos sugerem que tolueno e xilenos tem efeito tóxico no sistema auditivo. Os mesmos afetam de alguma forma o Sistema Nervoso Central, causando sintomas como: depressão do Sistema Nervoso Central, incoordenação, perda de memória, prejuízo na capacidade de concentração, dano no Sistema Nervoso Central e Periférico (BERTONCELLO, 1999). O indicador biológico de exposição do tolueno é o ácido hipúrico urinário, o dos xilenos é o ácido metil-hipúrico urinário e do etilbenzeno é o ácido mandélico urinário, todos previstos para monitoramento biológico na Norma Regulamentadora n. 7 – NR 7 (ATLAS, 2007).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 EQUIPAMENTO

Todas as análises realizadas neste trabalho foram executadas utilizando-se um cromatógrafo gasoso portátil da marca *Photovac*, modelo *Voyager*, idêntico ao da figura 4.



Figura 4 – Cromatógrafo *Photovac Voyager* (PHOTOVAC, 2008)

O mesmo pode ser empregado em análises de bancada, mas é projetado para o uso na área industrial, dado que é portátil, intrinsecamente seguro e dotado de uma sonda telescópica que permite a aproximação em pontos de amostragem de difícil acesso (vide figura 5).



Figura 5 – *Voyager* com sonda telescópica (PHOTOVAC, 2008)

2.2 PADRÕES

A Tabela 1 apresenta as misturas-padrão para calibração, elaboradas pela empresa *White-Martins*: benzeno, tolueno, etilbenzeno, para-xileno, meta-xileno e orto-xileno, nos níveis de concentração A, B e C.

Tabela 1 - Concentrações em ppm e incertezas das mesmas para as misturas-padrão usadas na calibração

Agente químico	Nível A	Nível B	Nível C
Benzeno	$0,528 \pm 10\%$	$1,171 \pm 9,22\%$	$5,755 \pm 7,88\%$
Tolueno	$5,07 \pm 4,78\%$	$10,2 \pm 3,04\%$	$50,2 \pm 1,70\%$
Etilbenzeno	$5,03 \pm 4,69\%$	$10,1 \pm 2,96\%$	$49,8 \pm 1,61\%$
para-Xileno	$2,13 \pm 5,48\%$	$4,28 \pm 3,74\%$	$21 \pm 2,39\%$
meta- Xileno	$2,06 \pm 5,52\%$	$4,15 \pm 3,78\%$	$20,4 \pm 2,44\%$
orto-Xileno	$2,07 \pm 5,50\%$	$4,17 \pm 3,76\%$	$20,5 \pm 2,42\%$
# certificado	40200249	40200251	40200252

2.3 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Para a elaboração das curvas de calibração foram feitas injeções em triplicata em cada um dos três níveis de concentração (A, B e C). As concentrações de benzeno nas misturas-padrão basearam-se no VRT (Valor de Referência Tecnológico) do anexo 13A da NR-15 (ATLAS, 2007), igual a 1 ppm e no *TLV* (*Threshold Limit Value*) da ACGIH, igual a 0,5 ppm (ACGIH, 2007). A concentração mais elevada (5 ppm) foi escolhida baseando-se na expectativa de se encontrar, em situações críticas, concentrações bem mais elevadas. A escolha das concentrações dos demais agentes químicos também não seguiu um critério rígido. Tomou-se o valor do *TLV* da ACGIH como o maior valor para tolueno e etilbenzeno. Os demais valores foram proporcionais aos utilizados para o benzeno. Com relação aos isômeros do xileno (orto-, meta- e para- xileno), a concentração mais elevada escolhida foi tal em que a soma dos mesmos fosse próxima de 50 ppm. Para evitar os números fracionados, tomou-se esta concentração como 60 ppm.

Embora as curvas de calibração que serão apresentadas nas figuras 7 até 12 tenham sido construídas utilizando um software gráfico diferente do empregado nas análises do equipamento, na prática, as curvas de calibração deverão ser geradas em laboratório, com o equipamento conectado a uma *workstation*, cujo software

empregado será o *SiteChart LX* da *Perkin Elmer*. Para a construção das mesmas, deve-se injetar as misturas-padrão seqüencialmente. Os gráficos gerados nas corridas cromatográficas, os cromatogramas, apresentarão picos que deverão ser associados aos compostos, baseados em seus tempos de retenção. Dessa forma, o operador insere as concentrações conhecidas (conforme assinalado pela flecha vermelha, na Figura 6), associando-as aos respectivos picos, salvando como calibração. A cada nova calibração salva, o software incluirá a última na nova curva, através do método dos mínimos quadrados. Após armazenar a curva de calibração, as análises subsequentes empregarão a mesma para calcular as concentrações dos agentes químicos.

É pertinente lembrar que a curva de calibração produzida pelo software sempre força a origem, ou seja, consideram que para uma área de zero mV.s deveremos ter uma concentração igual a zero.

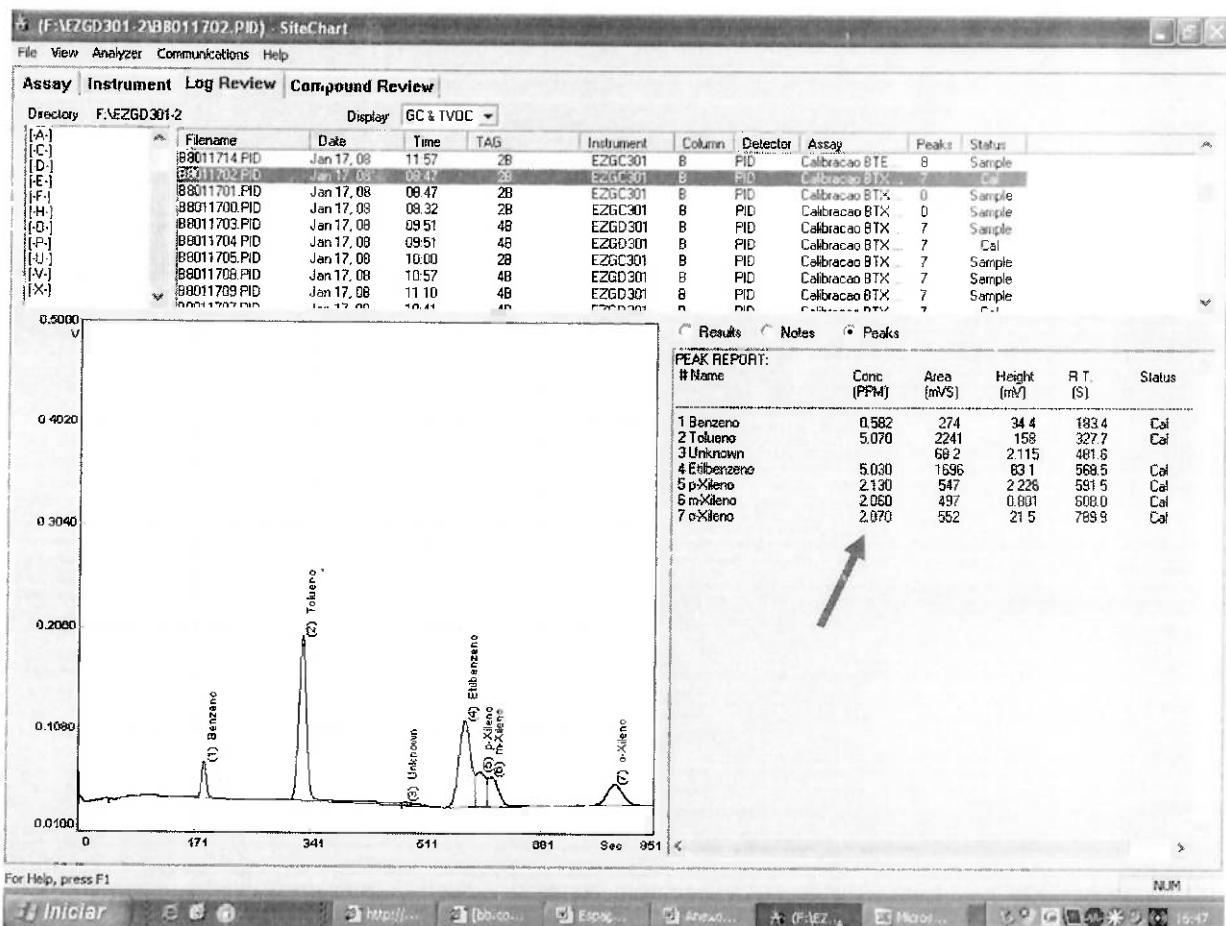


Figura 6 – Tela do software *SiteChart* apresentando um cromatograma e seu respectivo relatório.

2.4 MÉTODO DE ANÁLISE

Para os agentes químicos que se quis analisar, com exceção do para-xileno, poderia-se utilizar sem alterações o método indicado no manual do equipamento para os mesmos (Assay 2). Se procurou, entretanto, evitar a possibilidade de oxidação dos agentes químicos, empregando-se nitrogênio ao invés de ar como gás de arraste. Outras alterações como o tempo de injeção e de bombeamento não interferem no tempo total de análise, mas se relacionam com o range de concentrações que se escolheu trabalhar.

A coluna B, utilizada no método indicado no manual do equipamento é uma das três colunas que compõe o equipamento, possuindo 20 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro interno, tendo como fase estacionária um filme de *Supelcowax 10TM*, de 1,5 μm de espessura.

Tabela 2 – Condições operacionais sugeridas no manual do equipamento – Assay 2 – e as adaptadas

	Assay 2	Adaptação
Condições gerais		
Coluna	B	B
Gás de arraste	Ar	Nitrogênio
Detector	<i>PID</i>	<i>PID</i>
Tempo de análise (s)	1300	850
Temperatura do forno (°C)	60	60
Pressão (psi)	12	12
Sensibilidade de trabalho	Baixa	Baixa
Método de injeção		
Injeção	por <i>loop</i>	por <i>loop</i>
Tempo de injeção (s)	5	2
Tempo de bombeamento (s)	20	10
Tempo de <i>backflush</i> (s)	300	300
Método de integração		
Slope up (mV/s)	1	1
Slope down (mV/s)	1	1
Altura mínima (mV)	0,0	0,0
Área mínima (mV.s)	0,0	0,0
Nível do filtro	3	3
Atraso da integração (s)	60	60

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

As curvas de calibração foram obtidas plotando-se a média das áreas das triplicatas para cada agente químico nos três níveis de concentração A, B e C, cujos resultados estão apresentados da tabela 3.

Tabela 3 – Concentrações e áreas dos picos das triplicatas, médias e coeficientes de variação.

Agente químico	Nível	área 1	área 2	área 3	média	s%
Benzeno	A	0,582	280	255	274	269,7
	B	1,171	515	580	579	558
	C	5,755	2695	2619	2695	2669,7
Tolueno	A	5,07	2244	1779	2241	2088
	B	10,2	4214	4563	4514	4430,3
	C	50,2	25592	25193	24344	25043
Etilbenzeno	A	5,03	1885	1355	1696	1645,3
	B	10,1	3697	4029	3967	3897,7
	C	49,8	24841	24190	21748	23593
para-Xileno	A	2,13	632	521	547	566,7
	B	4,28	1302	1525	1497	1441,3
	C	21	9433	9218	7784	8811,7
meta-Xileno	A	2,06	615	771	497	627,7
	B	4,15	1241	1996	1941	1726
	C	20,4	9957	9857	7174	8996
ortho-Xileno	A	2,07	601	446	552	533
	B	4,17	1109	1302	1282	1231
	C	20,5	7334			7334

Na tabela, área 1, área 2 e área 3 representam as áreas da primeira, segunda e terceira injeção das triplicatas. As curvas de calibração resultantes estão apresentadas nas figuras 7 até 12.

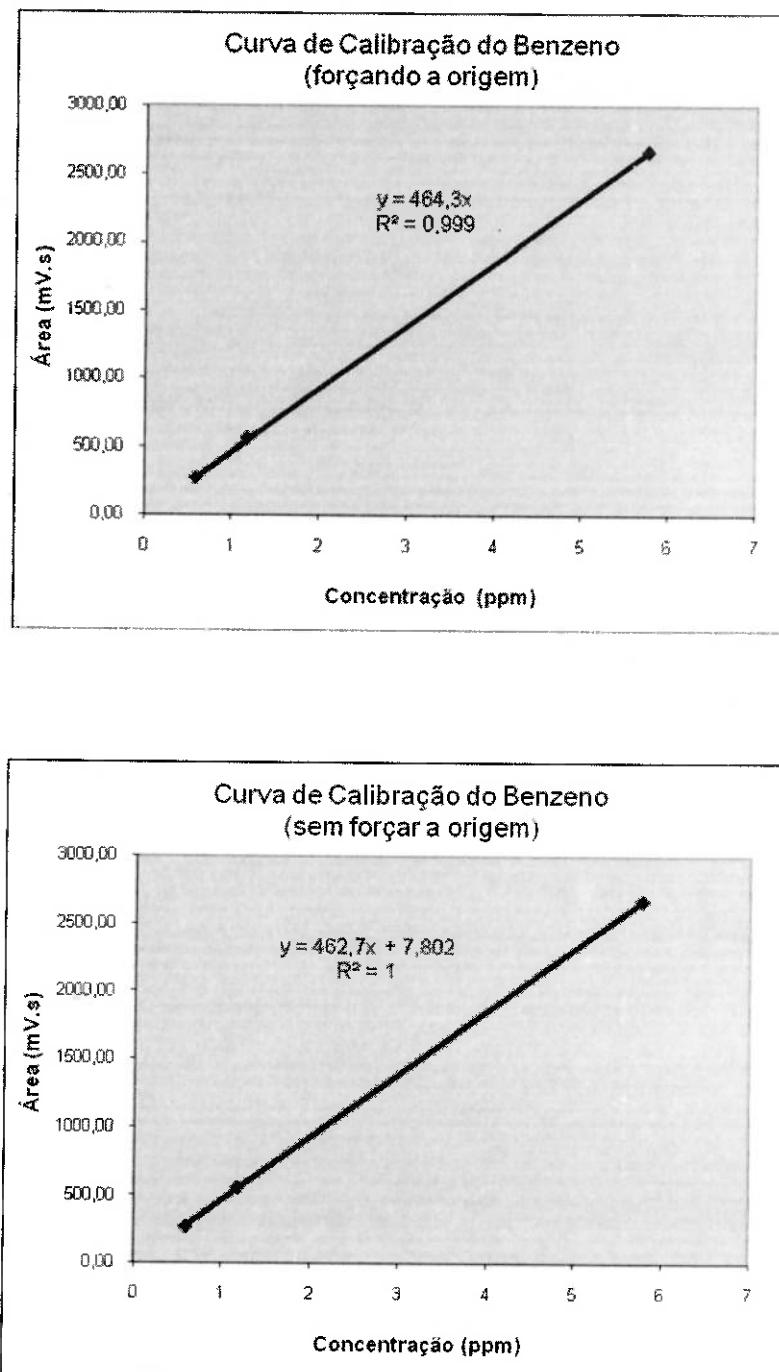


Figura 7 – Curvas de calibração do benzeno

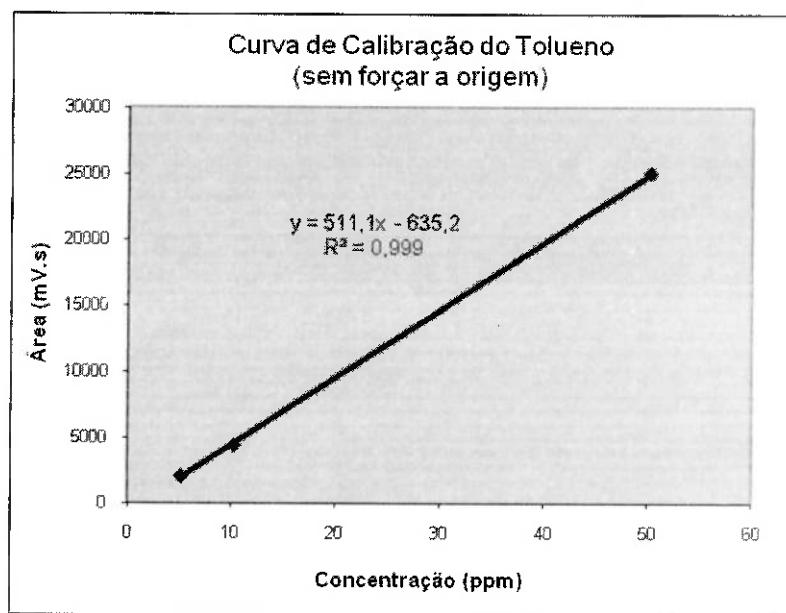
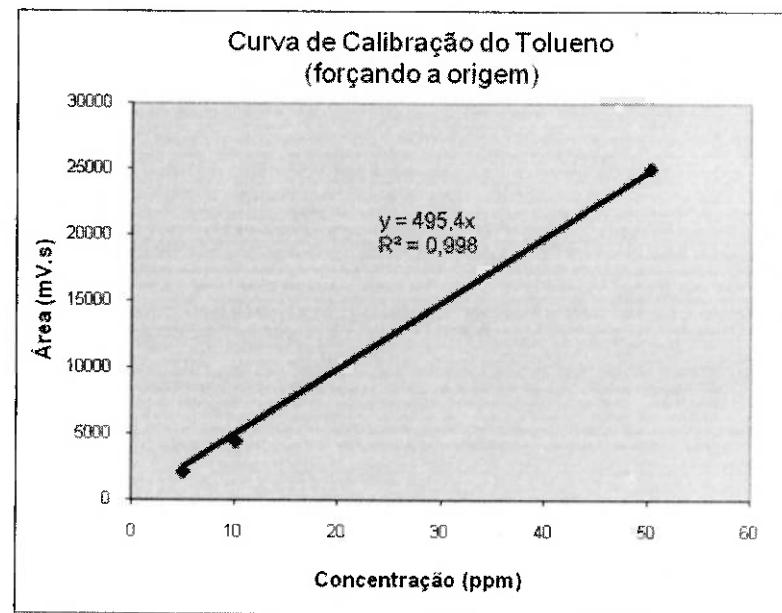


Figura 8 – Curvas de calibração do tolueno

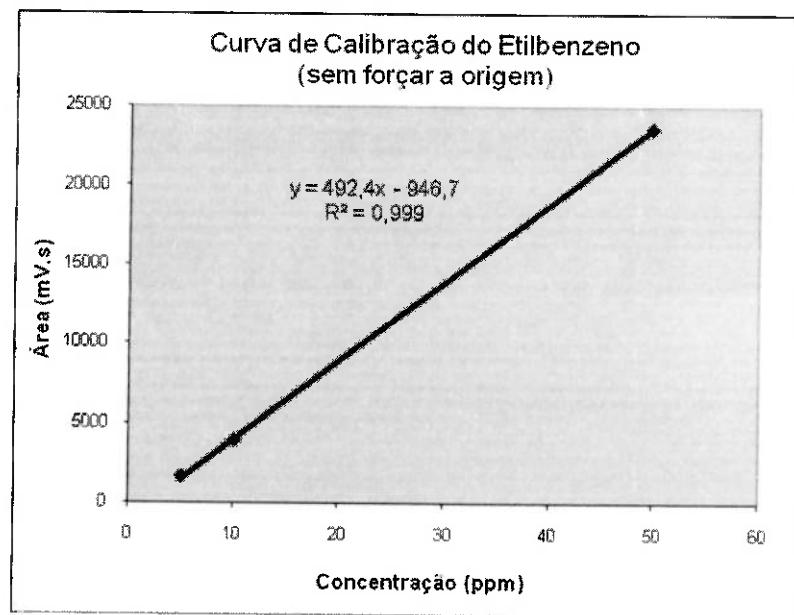
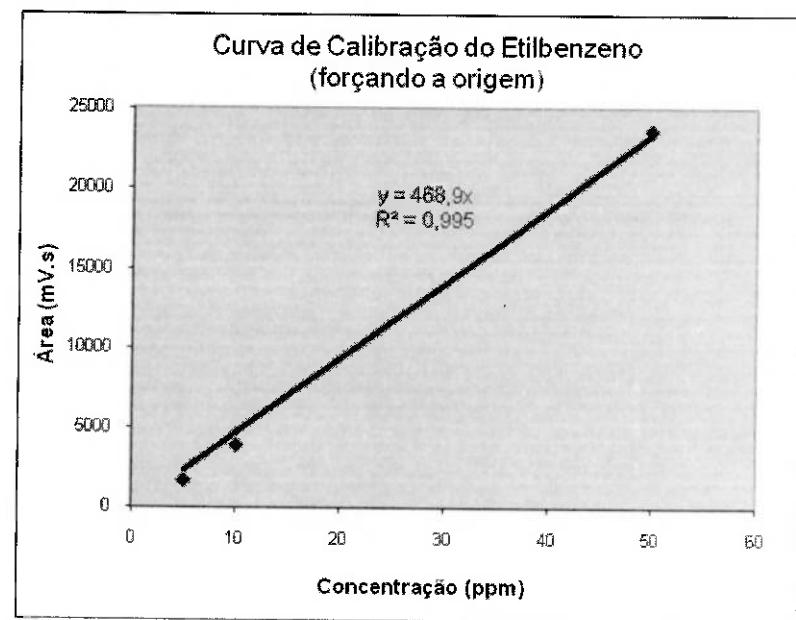


Figura 9 – Curvas de calibração do etilbenzeno

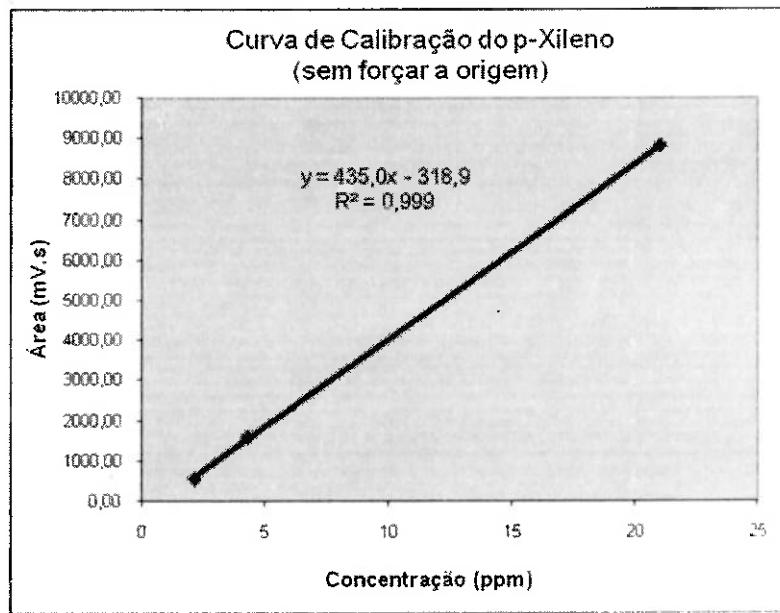
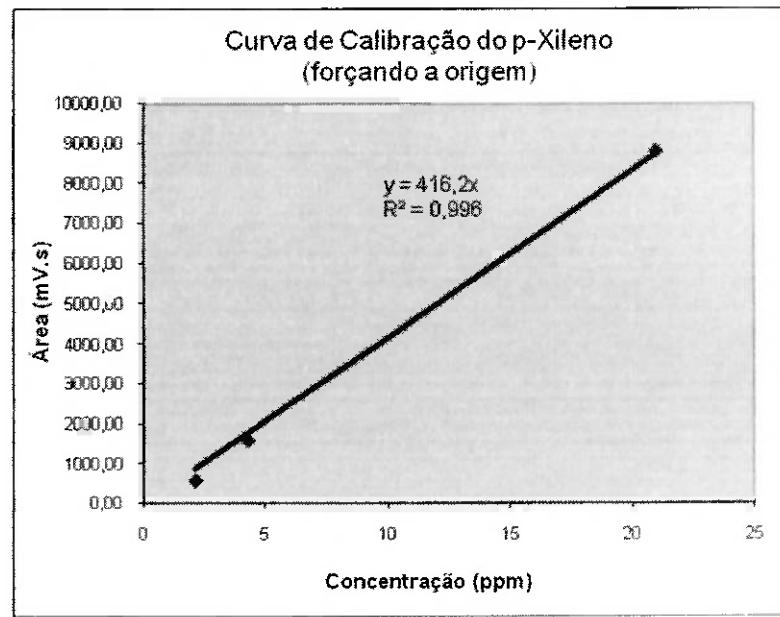


Figura 10 – Curvas de calibração do para-xileno

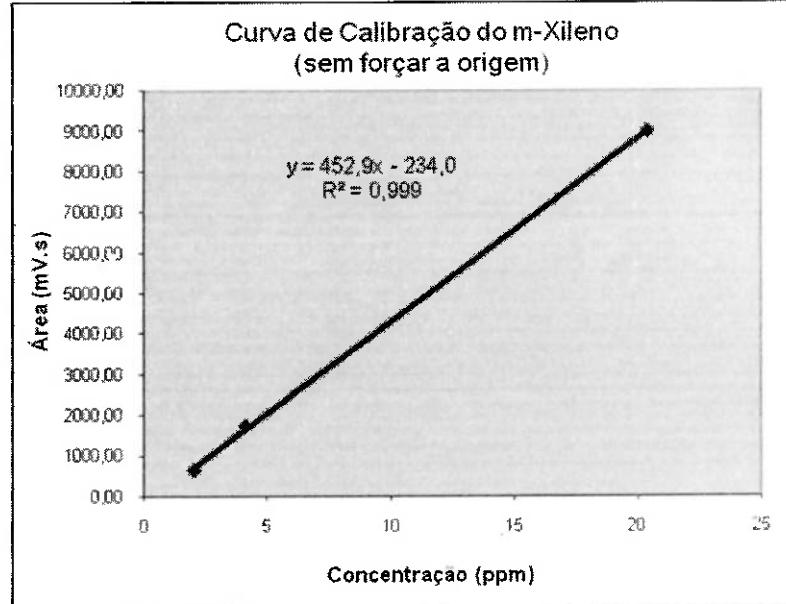
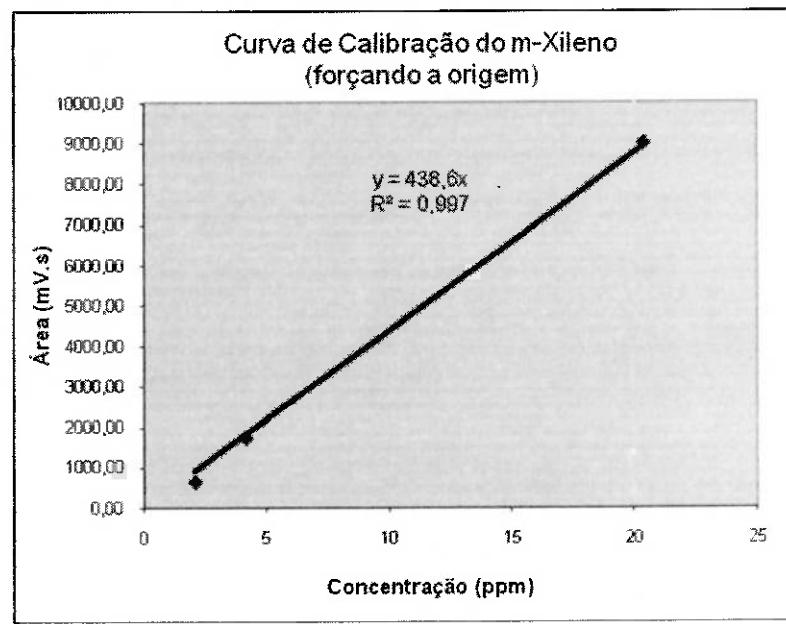


Figura 11 – Curvas de calibração do meta-xileno

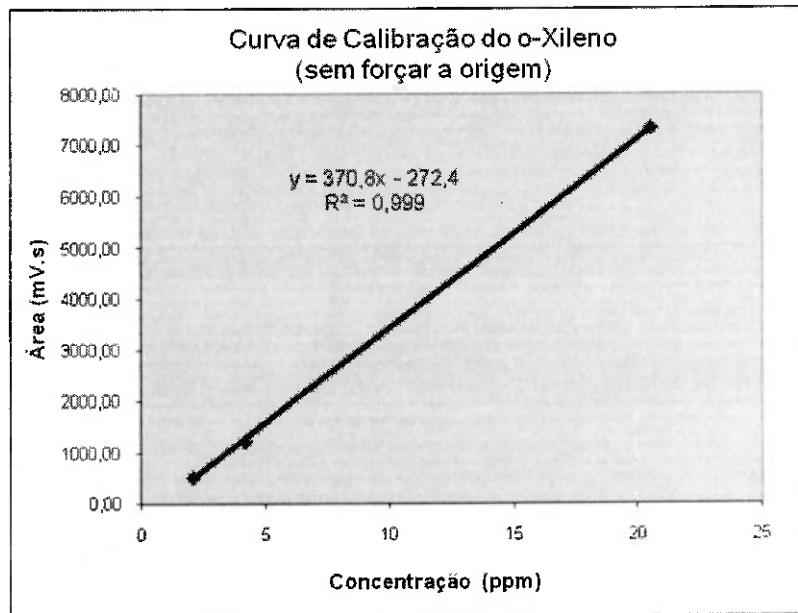
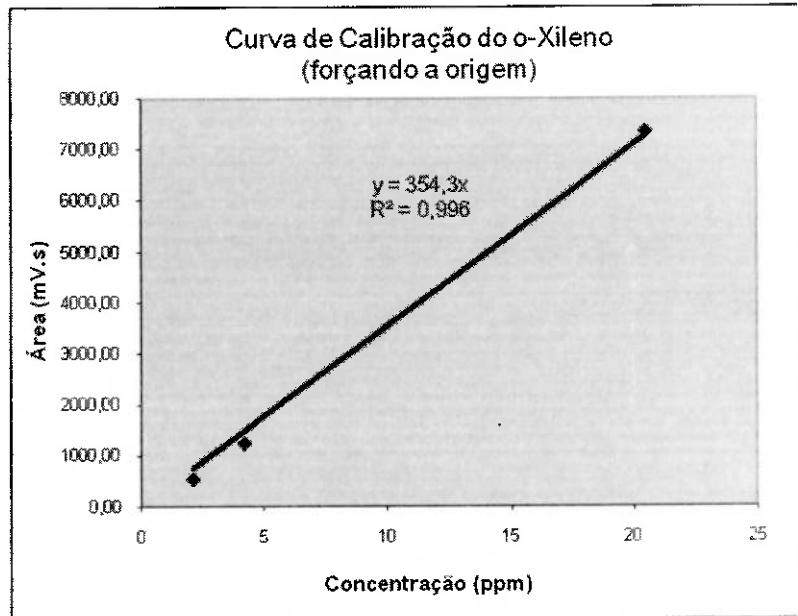


Figura 12 – Curvas de calibração do orto-xileno

3.1.1 Benzeno

De uma maneira geral, considerando as dispersões e os ajustes às retas de calibração, o benzeno foi o agente químico que apresentou os melhores resultados, ou seja, menores dispersões e coeficiente de correlação mais próximo de um. Este fato pode ser atribuído ao menor range de concentrações empregado para o benzeno em relação aos outros compostos.

O range de concentrações do benzeno era entre zero e aproximadamente 5 ppm, enquanto que para os demais compostos era entre zero e aproximadamente vinte ou zero e aproximadamente cinqüenta. Frente a um comportamento não-linear, um range menor implica em um erro menor. Excluindo o benzeno, o comportamento não-linear pode ser observado em todos os agentes químicos analisados, em que os dois pontos correspondentes às menores concentrações, na curva forçando o zero estavam sempre abaixo da reta de ajuste.

3.1.2 Tolueno

O tolueno, embora tenha apresentado coeficientes de correlação mais distantes de um, em relação ao benzeno, não apresentou problemas de coeluição ou de integração como o etilbenzeno e os isômeros do xileno.

3.1.3 Orto-Xileno

O orto-xileno apresentou problemas de integração, ou seja, os parâmetros de integração empregados para identificar corretamente os demais compostos não foram adequados para o orto-xileno. No nível C, apenas uma das três corridas pode ser incluída na curva de calibração resultando na irrelevância do coeficiente de variação igual a zero. Para resolver este problema, deveria ter sido feita uma reintegração usando uma inclinação (*slope*) menor e, utilizando as áreas resultantes. Este lapso, entretanto, não foi corrigido neste trabalho. A razão original do problema foi o excesso na dispersão do pico, evidenciado pela largura do mesmo. Precisa-se, neste último caso, definir se deve-se retirá-lo do rol de analitos ou refinar-se as condições de análise. Pode-se futuramente realizar testes com programação de

temperatura, a fim de reduzir a largura deste último pico, entretanto, outro efeito indesejável deverá ser levados em conta: o aumento do tempo de estabilização da temperatura do forno.

3.1.4 Etilbenzeno, meta- e para-xileno

Uma das principais causas na imprecisão das áreas calculadas pelo software foi a baixa resolução dos picos de etilbenzeno em relação ao para-xileno e do meta-xileno em relação ao para-xileno. Esta baixa resolução é evidenciada pela união dos picos cromatográficos correspondentes a estes compostos, vide figura 13. O erro associado à baixa resolução dos picos dos compostos etilbenzeno, para- e meta-xileno não é de fácil solução, envolvendo a utilização de colunas mais longas e, portanto, gerando o efeito indesejável de aumentar o tempo das medições. Dessa maneira, na continuação deste trabalho, pretende-se conviver com este erro.

3.2 CROMATOGRAMAS

Um cromatograma típico, obtido em uma das corridas cromatográfica utilizando o nível de concentração C, está mostrado na figura 13, como exemplo. Pode-se verificar que os compostos etilbenzeno, para-xileno e meta-xileno apresentaram tempos de retenção muito próximos, de modo a interferir nas precisões dos cálculos das áreas dos picos. Outra observação, também já citada, diz respeito à presença de cauda dorsal dos picos, indicativa do fenômeno indesejado de adsorção. O efeito da adsorção pode ser bem evidenciado quando se repetia as corridas cromatográficas das triplicatas no nível de concentração C. Segundo o manual do equipamento (PE PHOTOVAC, 1997) o efeito de uma fonte de erro chamada adsorção é justamente este: um aumento nas áreas dos picos quando da repetição da análise. Se observarmos a tabela 3, as áreas 1, 2 e 3 correspondem à última injeção, à segunda e à primeira, respectivamente. Em todos os compostos, exceto o benzeno, a área foi crescente no sentido da primeira à última injeção.

Segundo Grob (2005), pode-se tolerar até um certo ponto o erro de adsorção, mas a recalibração se torna crítica.

A fim de resolvemos este problema no prosseguimento dos trabalhos utilizando esta técnica, sem a troca da coluna, poderíamos seguir dois caminhos distintos: ou promover a redução do nível de concentração mais elevado (C) da curva de calibração, ou a redução do tempo de injeção, de maneira a reduzir a massa injetada de cada um dos compostos. Esta última hipótese não parece a mais adequada, pois, além de fugir ao Assay 2, que indica utilização de 5 s e que é o método sugerido no manual do equipamento, iremos aumentar o limite de detecção, pois uma quantidade menor de analito irá chegar até o detector.

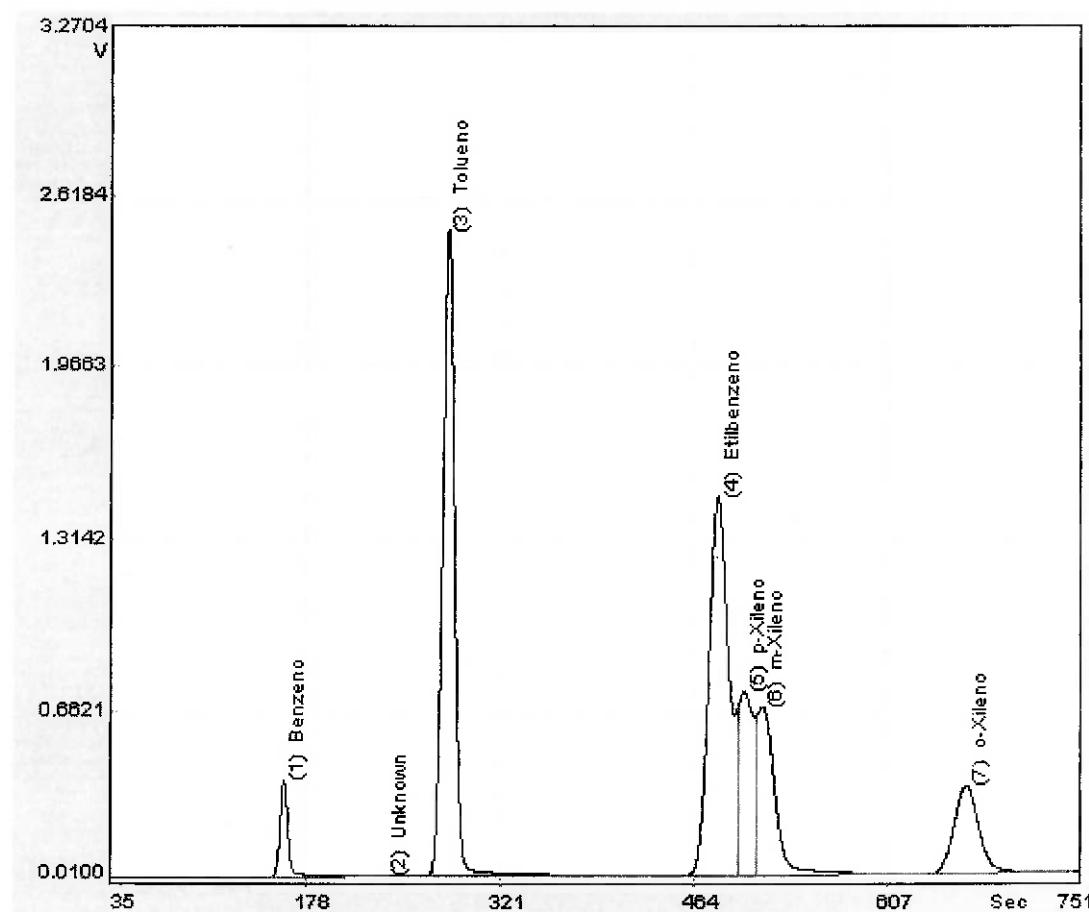


Figura 13 – Cromatograma da mistura-padrão no nível C.

4 CONCLUSÕES

O método proposto se mostrou viável para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e meta-xileno, evidenciados pelos coeficientes de correlação, sempre superiores a 0,99.

As condições dos testes estipuladas inicialmente se mostraram viáveis, quais sejam: concentrações dos padrões e adaptações do Assay 2: tempo de bombeamento e troca de gás de arraste.

Não se pode afirmar que o método serve para avaliar a concentração de orto-xileno, sem que antes se realize os testes citados na discussão.

5 PERSPECTIVAS FUTURAS

As próximas etapas, antes da elaboração do protocolo de validação do método, dizem respeito às aplicações de campo do equipamento. A utilização da sonda de campo introduz outras variáveis. O tempo de bombeio deverá ser aumentado de modo a cobrir o volume morto da mesma. Pretende-se então utilizar o mesmo tempo previsto no Assay 2, do manual do equipamento, 20 s. O erro de adsorção também deverá ser considerado no caminho adicional da sonda.

5 REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR . Toxicological profile for Benzene. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2007. 382 p.

AMERICAN CONFERENCE OS GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS - ACGIH. Limites de Exposição Ocupacional (TLVs®) para Substâncias Químicas e Agentes Físicos. São Paulo: ABHO. Tradução, 2007. 246 p.

ASSOCIACIÓN ESPAÑOLA DE FARMACÉUTICOS NA INDÚSTRIA - AEFI. Validación de Métodos Analíticos. [S. l.]: AEFI, 2001. 315 p.

BERTONCELLO, L. Efeitos da exposição ocupacional a solventes orgânicos, no sistema auditivo. Porto Alegre: CEFAC – Centro de Especialização em Fonoaudiologia Clínica, 1999. 29 p.

BRASIL. Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho. Dispõe sobre Avaliação das Concentrações de Benzeno em Ambientes de Trabalho. Instrução Normativa Nº 1, 20 de Dezembro de 1995. Atlas: Segurança e Medicina do Trabalho, São Paulo, p. 607-617, 2007.

BRASIL. Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho. Dispõe sobre Vigilância da Saúde dos Trabalhadores na Prevenção da Exposição Ocupacional do Benzeno. Instrução Normativa Nº 2, 20 de Dezembro de 1995. Atlas: Segurança e Medicina do Trabalho, São Paulo, p. 617-620, 2007.

BRASIL. Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho. Publica Protocolo Visando Determinar os Procedimentos para a Utilização de Indicador Biológico de Exposição Ocupacional ao Benzeno. Portaria Nº 34, 20 de Dezembro de 2001. Atlas: Segurança e Medicina do Trabalho, São Paulo, p. 651-658, 2007.

FLURY F. II. Toxicities in modern industry. IIa. Pharmacological-toxicological aspects of intoxicants in modern industry. Arch Exp Pathol Pharmakol n. 138, p. 65-82, 1928.

FUNDAÇÃO JORGE DUPRAT FIGUEIREDO DE SEGURANÇA E MEDICINA DO TRABALHO - FUNDACENTRO. Acordo e Legislação do Benzeno - 10 Anos. São Paulo: Fundacentro, 2005. 128 p.

GROB, R. L. Modern Practice of Gas Chromatography. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 867 p.

MANUAIS DE LEGISLAÇÃO ATLAS. Segurança e Medicina do Trabalho. 61^a ed. 2^a reimpressão. São Paulo: Editora Atlas, 2007. 764 p.

PHOTOVAC. Disponível em: <<http://www.photovac.com/>>. Acesso em 03 jun. 2008.

PE PHOTOVAC. Voyager Portable Digital Gas Chromatograph User's Manual. [S. I.]: PE Photovac, 1997. 268 p.

SADEK, P. C. Illustrated Pocket Dictionary of Chromatography. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004. 227p.

SCOTT, R. P. W. Principles and Practice of Chromatography. [S.I.]: Libraryforscience, 2003. 100 p. Disponível em: <<http://www.library4science.com/>>. Acesso em 20 mar. 2008.

TORLONI, M.; VIEIRA, A. V. Manual de Proteção Respiratória. São Paulo: Associação Brasileira de Higienistas Ocupacionais, 2003. 520 p.

USEPA. Compendium Method TO-14A. Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially-Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography. 2nd ed. Cincinnati: USEPA, 1999. 86 p.

USEPA. Compendium Method TO-15. Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analysed By Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC/MS). 2nd ed. Cincinnati: USEPA, 1999. 63 p.