INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

AVALIAÇÃO DOS RISCOS OCUPACIONAIS A COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM AMBIENTES AEROPORTUÁRIOS: IMPLEMENTAÇÃO DE METODOLOGIA

Nilce Aparecida Honrado Pastorello

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de mestre na área de concentração: Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:
Dr. José Oscar Willian Vega Bustillos

São Paulo
2008

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. José Oscar Vega Bustillos, pela convivência, que muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pela oportunidade e apoio na realização do trabalho.

A FUNDACENTRO, em especial a Coordenação de Higiene do Trabalho pelo apoio para o desenvolvimento do trabalho.

A INFRAERO que autorizou e incentivou a realização do trabalho de campo e, em especial aos técnicos da segurança do trabalho que colaboraram na coleta das amostras.

Ao meu marido Ricardo e aos meus filhos Leonardo e Carolina que sempre estiveram ao meu lado, com amor, admiração e gratidão por sua compreensão, carinho, presença e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

A meu falecido Pai e minha Mãe pela dedicação na minha formação e pelo incentivo, sempre, nos meus projetos.

A todos amigos e colegas em geral, que colaboraram direta ou indiretamente para que este trabalho se tornasse realidade.

“O estudo, a busca da verdade e da beleza são domínios em que nos é consentido sermos crianças por toda a vida”
(Albert Einstein)

AVALIAÇÃO DOS RISCOS OCUPACIONAIS A COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM AMBIENTES AEROPORTUÁRIOS: IMPLEMENTAÇÃO DE METODOLOGIA

Nilce Aparecida Honrado Pastorello

RESUMO

Com o aumento do tráfego aéreo, as emissões de poluentes provenientes da queima do combustível das aeronaves nos aeroportos e regiões circunvizinhas conseqüentemente, também aumentam, desta forma agências governamentais e muitos pesquisadores têm demonstrado interesse no estudo dessa situação, que envolvem as populações vizinhas, os indivíduos que utilizam os aeroportos, como passageiros, e aqueles que, por força da atividade de trabalho, permanecem em suas áreas internas durante longos períodos de tempo. As emissões causadas pelos motores das aeronaves carregam diversas substâncias tóxicas entre outros compostos orgânicos voláteis, especificamente benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos, conhecidos pela sigla BETX. Estes poluentes podem produzir vários efeitos nocivos à saúde. No presente trabalho foi estudada a exposição ocupacional dos fiscais de pátio do Aeroporto Internacional "André Franco Montoro" (Cumbica/Guarulhos/São Paulo). O método 1501 do Manual de Métodos Analíticos do NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH, 2003), foi implementado como metodologia para a determinação dos compostos orgânicos voláteis. Os resultados mostraram teores máximos de até 1,37 mg/m^3 de tolueno, 0,21 mg/m^3 etilbenzeno, 0,15 mg/m^3 de xileno, os quais estão abaixo do limite máximo de exposição no ser humano. O benzeno não foi detectado no ambiente aeroportuário em teores de até 3,3 mg/m^3.

EVALUATION OF THE OCCUPATIONAL RISKS OF ORGANIC VOLATILE COMPOUNDS-VOC's IN AIRPORT ENVIRONMENTS: IMPLEMENTATION OF METHODOLOGY

Nilce Aparecida Honrado Pastorello

ABSTRACT

The increasing in air traffic, the emissions of pollutants from burning fuel aircraft at airports and surrounding regions increase, so government agencies and other researchers presented in the study of the situation, involving the neighbourhood, the people that use these airports, as passengers, and those that remain in their internal areas for long periods of time developing their job. Emissions caused by the engines of aircraft carry various toxic substances and other volatile organic compounds, specifically benzene, ethylbenzene, toluene and xylenes, known by the acronym BETX. These pollutants can produce several harmful effects on human health. In this work the occupational exposure of tax inspectors of the International Airport "André Franco Montoro" (Cumbica/Guarulhos/São Paulo). The method 1501 Manual of Analytical Methods of NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH, 2003), was implemented as a methodology for the determination of volatile organic compounds. The results show maximum until 1,37 mg/m^3 of toluene, 0,21 mg/m^3 of ethylbenzene, 0,15 mg/m^3 of xylene, which are below the limit of work exposure in humans. The benzene was not detected in the airport environment at levels up to 3,3 mg/m^3.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	11
1.1Poluição do ar	11
1.2 Toxicologia	17
1.3 Legislação	20
2 OBJETIVOS	21
2.1 Objetivo geral	21
2.2 Objetivos específicos	21
3 REVISÃO DA LITERATURA	22
3.1 Cromatografia gasosa	22
3.2 Injetor	24
3.3 Analisador	26
3.4 Detector	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Método de coleta do benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos	27
4.1.1 Materiais utilizados	28
4.1.2 Descrição das áreas e pontos de amostragem	31
4.2 Método de Análise	35
4.2.1 Equipamento utilizado	37
4.2.2 Validação do método analítico	37
4.2.3 Reagentes e padrões	42
4.2.3.1 Solução estoque e soluções de trabalho	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
6 CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS	72
ANEXO 1 NIOSH, 2003	75

LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 1:	Composição do combustível de avião JP-8	13
Tabela 2:	Principais propriedades físico-químicas do combustível de avião JP-8	14
Tabela 3:	Exposição ao benzeno e naftaleno no ar ambiente e no ar exalado pelos trabalhadores de aeroportos onde é utilizado o combustível JP-8 pelas aeronaves	16
Tabela 4:	Apresentação dos pontos, temperatura, pressão, período e volume de amostragem	34
Tabela 5:	Condições cromatográficas utilizadas na padronização do cromatógrafo	37
Tabela 6:	Concentrações da solução de trabalho preparada a partir de uma solução estoque	45
Tabela 7:	Equações das curvas de padronização e coeficientes de correlação	54
Tabela 8:	Desvio padrão absoluto (S) e coeficiente de variação (CV) em porcentagem	54
Tabela 9:	Concentrações de benzeno, etilbenzeno, tolueno e m-xileno no período das 8 às 16 horas (dia)	55
Tabela 10:	Concentrações de benzeno, etilbenzeno, tolueno e m-xileno no período das 16 às 24 horas (noite)	56
Tabela 11:	Concentrações de benzeno, etilbenzeno, tolueno, m-xileno no período das 0 às 8 horas (madrugada)	56

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1:	Representação esquemática de um cromatógrafo a gás	22
Figura 2:	Representação esquemática da alimentação do gás de arraste para um cromatógrafo a gás	24
Figura 3:	Representação de um sistema injetor	24
Figura 4:	Foto de uma micro seringa de injeção	25
Figura 5:	Exemplo de uma coluna cromatográfica capilar	25
Figura 6:	Exemplo de um detector de ionização de chama. A chama central é gerada pela queima de uma mistura H_2/ar sintético	27
Figura 7:	Tubos amostrador de carvão ativado utilizados na coleta dos compostos orgânicos voláteis	28
Figura 8:	Sistema de calibração da bomba de amostragem com calibrador eletrônico de vazão	29
Figura 9:	Dispositivo de amostragem colocado na zona respiratória do trabalhador	30
Figura 10:	Fiscal de pátio com os equipamentos utilizados em suas atividades	30
Figura 11:	Croqui dos pátios de manobra (Juliet, Índia, Hotel, Golf e Fox) das aeronaves, indicando os pontos de amostragem em azul	32
Figura 12:	Representação esquemática da preparação de Soluções de Trabalho a partir de uma Solução Estoque	44
Figura 13:	Cromatograma da solução de trabalho do benzeno. Tempo de retenção em minutos.	46
Figura 14:	Cromatograma da solução de trabalho do etilbenzeno. Tempo de retenção em minutos.	46
Figura 15:	Cromatograma da solução de trabalho do tolueno. Tempo de retenção em minutos.	47
Figura 16:	Cromatograma da solução de trabalho do xileno. Tempo de retenção em minutos.	47

Figura 17: Fluxograma da preparação das amostras para análise em cromatógrafo a gás dos analitos. 48
Figura 18: Curva de calibração para quantificação do benzeno. Contagem em unidade absoluta (u.a.) em função da concentração em mg/m^3. Em destaque são mostrados a equação da curva e o coeficiente linear (R^2). 50
Figura 19: Curva de calibração para quantificação do etilbenzeno. Contagem em unidade absoluta (u.a.) em função da concentração em mg/m^3. Em destaque são mostrados a equação da curva e o coeficiente linear (R^2). 51
Figura 20: Curva de calibração para quantificação do tolueno. Contagem em unidade absoluta (u.a.) em função da concentração em mg/m^3. Em destaque são mostrados a equação da curva e o coeficiente linear (R^2). 52
Figura 21: Curva de calibração para quantificação do m-xileno. Contagem em unidade absoluta (u.a.) em função da concentração em mg/m^3. Em destaque são mostrados a equação da curva e o coeficiente linear (R^2). 53
Figura 22: Cromatograma da amostra 06 57
Figura 23: Cromatograma da amostra 12 57
Figura 24: Cromatograma da amostra 16 58
Figura 25: Cromatograma da amostra 23 58
Figura 26: Cromatograma da amostra 25 58
Figura 27: Cromatograma da amostra 27 59
Figura 28: Cromatograma da amostra 29 59
Figura 29: Cromatograma da amostra 31 59
Figura 30: Gráfico das concentrações de tolueno no pátio de manobra Hotel 60
Figura 31: Gráfico das concentrações de tolueno no pátio de manobra Fox 61
Figura 32: Gráfico das concentrações de tolueno no pátio de manobra Golf 61

Figura 33: Gráfico das concentrações de tolueno no pátio de manobra Índia 62
Figura 34: Gráfico das concentrações de etilbenzeno no pátio de manobra Hotel 63
Figura 35: Gráfico das concentrações de etilbenzeno no pátio de manobra Índia 63
Figura 36: Gráfico das concentrações de etilbenzeno no pátio de manobra Fox 64
Figura 37: Gráfico das concentrações de etilbenzeno no pátio de manobra Golf 65
Figura 38: Gráfico das concentrações de m-xileno no pátio de manobra Hotel 65
Figura 39: Gráfico das concentrações de m-xileno no pátio de manobra Índia 66
Figura 40: Gráfico das concentrações de m-xileno no pátio de manobra Fox 66
Figura 41: Gráfico das concentrações de m-xileno no pátio de manobra Golf 67
Figura 42: Croqui dos pátios de manobra indicando os pontos 17, 25, 29, 30, 31, 32, 33, onde foram encontrado aumento nas concentrações de tolueno, etilbenzeno e m-xileno. 69

1 INTRODUÇÃO

1.1 Poluição do ar

Desde a Revolução Industrial no século XIX, na Europa e América do Norte, a quantidade de material residual gerado pelas atividades manufatureiras aumentou a tal ponto, que hoje temos as conseqüências dessas atividades. O grande perigo representado pelas substâncias orgânicas semivoláteis no ar, se transformou evidente para a população no inicio do século XX, quando moléculas cloradas tóxicas foram produzidas por meio de sínteses que primeiro foram usadas pelo exército alemão como armas químicas.

Os numerosos acidentes ocorridos envolvendo substâncias revelaram a falta de domínio dos processos químicos responsáveis pela dispersão e deposição de gases e aerossóis, influenciando também nas condições meteorológicas.

A descoberta de que a produção de ozônio era responsável pela então chamada "*Los Angeles Smog*", e que o smog (*smoke* + *fog*, ou seja, fumaça + neblina) era causado pela oxidação fotoquímica de misturas contendo compostos orgânicos e óxidos de nitrogênio (NO_x), comprovaram a primeira evidência que moléculas orgânicas voláteis eram também capazes de serem precursoras de uma poluição secundária. Subseqüentemente isto acabou esclarecendo que a disseminação do uso de combustíveis fósseis para produção de energia e o aumento na demanda de novos produtos químicos para tornar a vida mais confortável, iria inevitavelmente ser associado com as drásticas mudanças na qualidade atmosfera[1].

Esforços foram feitos para manter a emissão de poluentes orgânicos no ar sob controle. Para executar estas metas eficientemente, foram realizadas pesquisas sobre compostos orgânicos como poluentes do ar. Estas pesquisas foram designadas para avaliar as emissões, estudar as transformações

químicas e físicas que ocorrem no ar, e mensurar em longo prazo os efeitos a saúde humana e ao meio ambiente.

Porém com o progresso, a urbanização, o crescimento da população e desenvolvimento de novas tecnologias observa-se progressivo aumento na taxa de emissões de poluentes atmosféricos e, em conseqüência, geração de grandes problemas ambientais[1].

A identificação de uma fonte de poluição atmosférica depende, antes de tudo, dos referenciais para definir os agentes poluidores e seus efeitos sobre homens, animais, vegetais ou outros materiais, assim como dos critérios para medir a freqüência de ocorrência dos poluentes e seus efeitos[2].

Desse modo, as pessoas estão expostas a poluentes em concentrações suficientes e duradouras que podem causar aumento na probabilidade de danos à saúde, entre elas doenças crônicas e doenças graves como o cancer[3].

Estes efeitos na saúde podem trazer danos aos sistemas imunológico, neurológico, reprodutivo (Fertilidade reduzida), respiratório e outros problemas[4].

Dentre os compostos orgânicos voláteis salientam-se o benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos (BETX), que podem ser carcinogênicos, além disso, podem ter efeitos neurotóxicos e/ou mutagênicos[5].

Com o aumento do tráfego aéreo, as emissões de poluentes provenientes da queima do combustível das aeronaves nos aeroportos e regiões circunvizinhas conseqüentemente, também aumentam, desta forma as agências governamentais e outros pesquisadores têm demonstrado interesse no estudo dessa situação, que envolvem as populações vizinhas, os indivíduos que utilizam os aeroportos, como passageiros, e aqueles que, por força da atividade laborativa, permanecem em suas áreas internas durante longos períodos.

Reconhece-se de longa data[6,7,8], que nas áreas de circulação de aeronaves existe a presença de substâncias químicas diversas tais como: hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de enxofre, diversos aldeídos e metais.

Os vapores destas substâncias são em grande parte geradas nos processos de estocagem, transporte, manipulação, utilização e exaustão dos combustíveis utilizados. Esses combustíveis, utilizados em aviões, normalmente são misturas de hidrocarbonetos produzidas por destilação do petróleo de óleo cru. Os combustíveis para avião (*jet fuels*), mais comumente utilizados JP-5, JP-7 e JP-8. Estes combustíveis foram desenvolvidos para uso em aeronaves militares. O combustível denominado JP-5 é utilizado em aviões-tanque, por ser mais estável e ter um ponto de combustão de 60 ºC. O combustível JP-7 possui um alto ponto de combustão e é utilizado em vôos supersônicos que produzem altas temperaturas. O combustível JP-8 é o mais utilizado devido as suas propriedades, principalmente por ser menos inflamável. Na aviação civil é conhecido como JET A.

Os combustíveis JP-5, JP-7 e JP-8 são misturas medianamente destiladas, similares em composição ao querosene e contendo primariamente hidrocarbonetos C8-C17, sendo cerca de 20% de compostos aromáticos e 80% compostos alifáticos[9]. Na Tabela 1, está a composição do combustível de avião JP-8 e na Tabela 2 estão as principais propriedades físico-químicas.

Tabela 1 – Composição química do combustível de avião JP-8

Composição química	**Teores (v/v)**
Hidrocarbonetos alifáticos C8-C9	9%
Hidrocarbonetos alifáticos C10-C14	65%
Hidrocarbonetos alifáticos C15-C17	7%
Hidrocarbonetos aromáticos	18%

Tabela 2 – Principais propriedades físico-químicas do combustível de avião JP-8

Propriedades físico-químicas	Grandeas físicas
Peso molecular	180
Densidade a 15 ºC	0,775 – 840 kg/L
Pressão de vapor	0,52mmHg (10ºC) e 1,8mmHg (28ºC)
Faixa de ebulição	175 – 300 ºC
Ponto de fulgor	38 ºC
Limite inferior de explosividade	0,6% (v/v)

A literatura médica é fértil na descrição de danos à saúde humana, decorrentes de exposições a muitos dos agentes químicos acima citados[10].

Especificamente em aeroportos, diversos autores descrevem casos de doenças respiratórias, neurológicas, oculares, auditivas, dermatológicas e ligadas ao sistema hematopoiético[7,8,11,12,13], razão pela qual, nos últimos anos, têm-se intensificado o interesse na avaliação destes agentes químicos e dos danos causados para os trabalhadores envolvidos nas atividades aeroportuárias, bem como para o meio ambiente que circunda estes locais.

A presença de compostos orgânicos voláteis (COV), mesmo que em níveis considerados abaixo dos limites recomendados para a exposição ocupacional, pode levar ao aparecimento de sintomas em função da exposição crônica, e dos efeitos cumulativos causados por pelos agentes orgânicos[8,14,15].

Verifica-se que em alguns estudos, não são observadas diferenças significativas em relação à concentração de agentes ou presença de agravos à saúde, quando são comparados ambientes aeroportuários com outras regiões urbanas, sujeitas às emissões veiculares e/ou industriais[16].

A Agência de Proteção Ambiental Norte Americana[17], em relatório sobre o Programa de Monitorização do ar, realizado no aeroporto de O'Hare em Chicago e, cujo objetivo foi caracterizar a influência destas emissões na saúde pública, revelou a presença de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis, carbonilas e traços de metais. Entre eles são citados: acetaldeído, formaldeído, benzeno, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e chumbo. Entretanto, observou-se também, que as concentrações identificadas em nada diferiam das encontradas em outras regiões urbanizadas de Chicago (grande número de automóveis e indústrias), demonstrando a ausência de risco diferente e relevante nesses aeroportos.

Entre os estudos que buscam medir o verdadeiro impacto desse ambiente na saúde das pessoas, há o trabalho de LINDBERG e col. que identificou a presença de butadieno, acetaldeído, benzeno, formaldeído, chumbo, e HPAs como o benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(a)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, o dibenzo(a,h) antraceno, indeno(1,2,3-cd)pireno e estireno[16]. Além desses, foram detectados também material particulado inferior a 10 μm proveniente do diesel, o cromo hexavalente e o níquel. Foram realizadas medições dos poluentes emitidos pelos motores das aeronaves durante a decolagem, até atingir altura superior a 2400 pés, no pouso e no taxeamento. LINDBERG e col. estima como risco para o câncer, em 2020, seja de 56 casos em um milhão para o aeroporto de Orange County e de 27 casos em um milhão no aeroporto de John Wayne na Califórnia, sendo os possíveis poluentes responsáveis, em ordem de significância, 67% a exaustão do diesel, 20% para o 1,3-butadieno, 5% para o benzeno e o formaldeído[14]. Para os demais poluentes avaliados, o índice de risco foi menor que 1%. Os maiores riscos de câncer estão relacionados com as áreas próximas ao terminal de passageiros (exaustão de diesel) e no taxeamento (1,3 butadieno), passíveis de serem reduzidos em 60% com a implementação de medidas de mitigação e o uso de processos de suporte automatizados.

CARLTON e SMITH avaliaram os níveis de benzeno, utilizando diferentes tecnologias. Revelaram que mesmo estando presente como um elemento traço (em níveis inferiores a 0,005% v/v) no combustível, as concentrações no ar variaram de 0,2 a 49,1 mg/m^3, sendo as mais elevadas àquelas obtidas por determinação instantânea durante a manutenção dos tanques[11].

EGEGHY e col. avaliaram a exposição ao benzeno e ao naftaleno, através de medidas realizadas no ar ambiente e no ar exalado pelos trabalhadores de aeroportos onde é utilizado o combustível JP-8 pelas aeronaves, procurando estabelecer uma relação entre a emissão e a quantia eliminada pelos trabalhadores através do ar exalado[18]. Os resultados obtidos das avaliações do benzeno e do naftaleno são dados na Tabela 3.

Tabela 3- Exposição ao benzeno e naftaleno no ar ambiente e no ar exalado pelos trabalhadores de aeroportos onde é utilizado o combustível JP-8 pelas aeronaves

Amostra	**Concentração de benzeno ($\mu g.m^{-3}$)**			**Concentração de naftaleno ($\mu g.m^{-3}$)**		
	Baixa	**Moderada**	**Alta**	**Baixa**	**Moderada**	**Alta**
Ar ambiente	3,1	7,4	252	1,9	10,3	485
Ar exalado	4,6	9,0	11,4	0,73	0,93	1,83

A monitoração do ar exalado de trabalhadores, correlacionado com níveis ambientais é um indicador de exposição a combustíveis de aviões, considerando importante à adoção de equipamentos de proteção individual quando realizados procedimentos de rotina e/ou manutenção envolvendo estes combustíveis.

1.2 Toxicologia

Os efeitos resultantes dos compostos orgânicos são provenientes de efeitos sensoriais como o de odor e irritação, por meio dos efeitos tóxicos que modificam ou interferem no funcionamento normal de órgãos e tecidos, transformando em efeitos genotóxicos. Estes efeitos dependem do tempo de exposição, inicialmente há uma percepção aguda do odor, mas logo o organismo se adapta e uma ação irritante se manifesta devido à exposição prolongada, até a manifestação dos efeitos de genotoxicidade[19].

Os efeitos sensoriais, também, possuem uma concentração limite que abaixo desta o organismo não responde, como ocorre para a toxicidade que afeta os sistemas de órgãos e tecidos[19].

Os efeitos agudos, de uma forma geral, dos compostos orgânicos voláteis a níveis altos parte por milhão (ppm) são: irritação dos olhos, nariz e garganta, danos ao sistema nervoso central como vertigens, dores de cabeça e lapsos de memória.

As exposições dos trabalhadores e da população em geral aos compostos orgânicos voláteis podem ser verificadas por meio de um indicador biológico de exposição. Este indicador pode ser uma substância química, elemento químico, atividade enzimáticas ou constituintes do organismo cuja concentração ou atividade em fluído biológico (sangue, urina ou ar exalado) ou em tecidos e possui relação com a exposição ambiental. A substância ou elemento químico determinado pode ser produto da biotransformação ou alteração bioquímica precoce decorrente da introdução deste agente tóxico no organismo.

O benzeno é uma substância química reconhecidamente carcinogênica[10,20]. As considerações a respeito de sua carcinogenicidade são baseadas em observações em longo prazo. Os testes para mutagenicidade com o benzeno e seus metabólicos dão resultados negativos, embora seja reconhecido há quase uma década, que os metabólicos do benzeno provocam modificações no DNA, que é um pré-requisito para a mutagenicidade[19].

As principais vias de absorção do benzeno são a respiratória e a cutânea. Partes do benzeno (30%) são imediatamente eliminadas pela expiração e o restante se distribui no organismo. Devido sua alta solubilidade em gordura, o benzeno absorvido se acumula nos tecidos, na razão direta de seu conteúdo lipídico.

A gordura funciona como um reservatório e a eliminação do benzeno é vagarosa. Cinqüenta por cento do benzeno absorvido é biotransformado predominantemente no fígado, com formação de derivados mais hidrossolúveis para facilitar sua excreção através dos rins. O processo de biotransformação também ocorre na medula óssea, sendo seus indicadores biológicos o fenol urinário e o ácido trans, trans-mucônico[19].

O benzeno interfere no sistema produtor de células sanguíneas podendo causar doenças como leucopenia (redução de numero de glóbulos brancos), anemia (redução drástica do numero de glóbulos vermelhos), trombocitopenia (redução de numero de plaquetas) e leucemia. Exposição prolongada ou repetitiva da pele pode causar desenvolvimento de bolhas e de dermatites secas e escamosas[21].

Em exposições crônicas, é possível a ocorrência de um período de latência de 10 a 15 anos a partir do tempo de exposição até o desenvolvimento de doenças. Além disto, os sinais e sintomas de toxicidade também podem persistir mesmo após o tratamento[5].

A absorção de benzeno também provoca efeitos tóxicos no sistema nervoso central. Estudos experimentais, clínicos e epidemiológicos de exposição a misturas de solventes revelam o aparecimento de efeitos neurocomportamentais ou neuropsicológicos agudos e crônicos[21].

Os derivados alquilados do benzeno também apresentam efeitos tóxicos, embora em menor intensidade. Tolueno, xilenos e estireno são suspeitos de

causarem carcinogenicidade no ser humano, porém os dados existentes são ainda insuficientes para esta conclusão[5].

O tolueno penetra no organismo principalmente por via respiratória, onde atua como irritante. Sua ação predominante é depressão do sistema nervoso central. Manifestações sistêmicas decorrentes da exposição cutânea a vapores de tolueno são pouco prováveis. O contato prolongado com a pele provoca ressecamento, fissuras e dermatites. A exposição crônica ao tolueno pode causar distúrbios psíquicos e doenças neurológicas. O indicador biológico do tolueno é o acido hipúrico[5].

A principal via de penetração dos xilenos é a respiratória, podendo também ser absorvido através da pele nas formas líquida e de vapor, exerce ação tóxica sobre o sistema nervoso central e fígado, sendo ainda irritante para as mucosas, pele e olhos[5].

A exposição crônica da pele provoca fissuras e dermatites. Os distúrbios hematológicos encontrados são anemias, com diminuição da hemoglobina e das hemácias e seu indicador biológico é o acido metil-hipúrico[5].

O etilbenzeno também é absorvido, principalmente, pela via respiratória. Na forma liquida pode penetrar através da pele. Tem ação irritante e o contato repetido pode provocar dermatite, diminuição das habilidades manuais e aumento do tempo de resposta. A exposição aguda pode produzir irritação das vias aéreas superiores seguida de narcose, calafrios e para respiratória. O indicador biológico para o etilbenzeno é o acido mandélico[21].

Devido a carcinogenicidade do benzeno, as legislações mundiais têm procurado diminuir os limites de exposição propostos para o benzeno para níveis de “*background*”. Para evitar a incidência de câncer, uma pessoa deve estar exposta a nenhuma concentração do agente causador[19].

1.3 Legislação

Os limites de exposição ocupacionais propostos para benzeno estão entre 0,1 ppm (0,33mg/m^3) e 5,0 ppm (16mg/m^3). O menor limite, 0,1 ppm (0,33 mg/m^3), é o estabelecido pelo NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH), enquanto que a OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION (OSHA) estabelece 1,0 ppm (3,3 mg/m^3) e a ex-URSS 1,5 ppm (4,9 mg/m^3) para uma jornada de 8 horas de trabalho[20].

No Brasil, os limites de tolerância ambientais para o benzeno foram introduzidos em 1978, Portaria 3214, Norma Regulamentadora 15, Anexo 11. O valor do limite de tolerância estabelecido foi de 8 ppm (26,4 mg/m^3) para jornada de 48 horas de trabalho e a concentração máxima permitida no ambiente foi de 16 ppm. Este valor vigorou até o ano de 1995 quando foi criado um novo parâmetro para a avaliação ambiental de substâncias cancerígenas, o Valor de Referência Tecnológico (VRT), que diferentemente do tradicional limite de tolerância não exclui o risco a saúde, mas representa a concentração ambiental que é executável do ponto de vista técnico.

O VRT-MPT (Valor de Referência Tecnológico-Média Ponderada pelo Tempo) corresponde à concentração média do benzeno no ar ponderada pelo tempo para uma jornada de 8 horas de trabalho e é igual a 2,5 ppm (8,2 mg/m^3) para industrias siderúrgicas e 1,0 ppm (3,3 mg/m^3) para petroquímicas e outras situações.

Para os derivados substituídos do benzeno, como o tolueno e xilenos continuam sendo utilizados os limites de tolerância. Os valores atualmente em vigor na legislação brasileira são de 78 ppm (290 mg/m^3) para tolueno, 78 ppm (340 mg/m^3) para xilenos e 78 ppm (328 mg/m^3) para etilbenzeno[20].

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar os riscos ocupacionais aos compostos orgânicos voláteis a que podem estar expostos os fiscais de pátio no Aeroporto Internacional “André Franco Montoro” (Cumbica/Guarulhos/São Paulo)

2.2 Objetivos específicos

- Adaptação e implementar o método 1501 do Manual de Métodos Analíticos do National Institute for Occupacional Safety and Health (Anexo 1) para avaliação ambiental e análise de compostos orgânicos voláteis em aeroportos;

- Realizar análise qualitativa por Cromatografia a Gás com Detector de Ionização de Chama (GC/FID) dos compostos orgânicos voláteis (VOC) em ambientes aeroportuários;

- Realizar análise quantitativa de benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos (BETX) por Cromatografia a gás com detector de ionização de chama (GC/FID) em ambientes aeroportuários;

- Validar o método utilizado para as análises;

- Comparar os valores obtidos com os limites de tolerância recomendados na legislação brasileira;

- Recomendar, se necessário, medidas de proteção para minimizar os riscos da exposição aos compostos orgânicos voláteis em ambientes aeroportuários.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Cromatografia gasosa

A cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: a fase estacionária e a fase móvel. Na Figura 1 é apresentado, esquematicamente, um cromatógrafo gasoso.

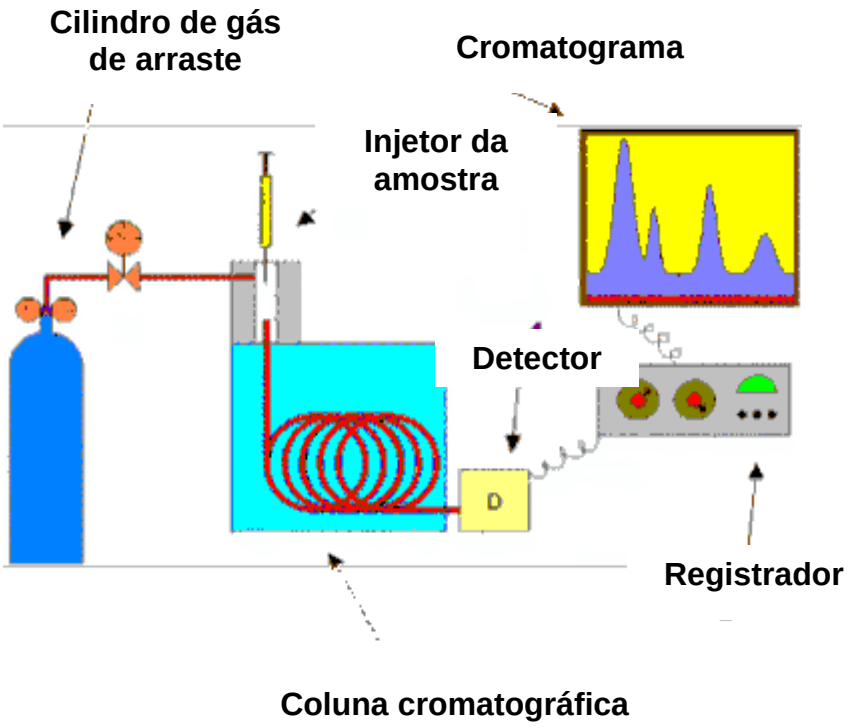

Figura 1 - Representação esquemática de um cromatógrafo a gás

A amostra é transportada por uma corrente de gás de arraste (fase móvel) através de uma coluna empacotada com um sólido recoberta com uma película de um líquido (fase estacionária). Devido a sua simplicidade, sensibilidade, e efetividade para separar os componentes de misturas, a cromatografia gasosa é uma das ferramentas mais utilizadas em análise química analítica. A mesma é amplamente usada para análises quantitativas e qualitativas de espécies químicas e para a determinar constantes termoquímicas tais como calores de solução e vaporização, pressão de vapor e coeficientes de atividade[22].

A cromatografia a gás é também usada para monitorar os processos industriais de forma automática: analisam-se as correntes de gás periodicamente e realizam-se reações de forma manual ou automática para compensar variações não desejadas.

Muitas análises de rotina são realizadas rapidamente no campo medicinal e outros se utilizando a cromatografia gasosa. Por exemplo, por meio do uso de apenas 0,1 centímetro cúbico de sangue, pode-se determinar as porcentagens de oxigênio dissolvido, nitrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono absorvidos neste. A cromatografia de gás é útil também na análise de contaminantes do ar, álcool no sangue, óleos essenciais e produtos alimentício.

O método consiste primeiramente na introdução da mistura de prova ou amostra em uma corrente de gás inerte, normalmente hidrogênio, hélio, nitrogênio ou argônio, que atuarão como gás de arraste. As amostras líquidas vaporizam-se na entrada da coluna, antes injeção no gás de arraste. O fluxo de gás passa pela coluna empacotada através da qual os componentes da amostra se deslocam a velocidades influenciadas pelo grau de interação de cada componente com a fase estacionária não volátil[22].

As substâncias que têm a maior interação com a fase estacionária são retidas por mais tempo e, portanto, separadas daquelas de menor interação. À medida que as substâncias eluem da coluna podem ser quantificadas por um detector e/ou tomadas para outra análise[22].

A escolha do gás de arraste depende do tipo de detector que é utilizado e dos componentes a determinar. Os gases de arraste para cromatógrafos devem ser de alta pureza e quimicamente inertes, por exemplo, hélio (He), argônio (Ar), nitrogênio (N_2) e hidrogênio (H_2). O sistema de gás de arraste (Figura 2) contém um filtro molecular para a remoção de água e outras impurezas presentes.

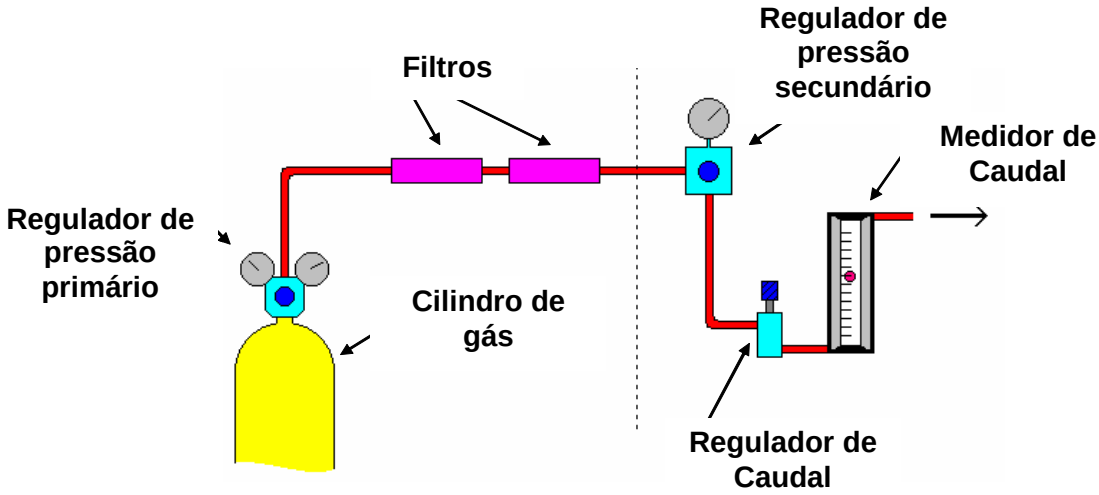

Figura 2 - Representação esquemática da alimentação do gás de arraste para um cromatógrafo a gás

3.2 Injetor

O sistema de injeção comumentemente utilizado na cromatografia a gás é o denominado "*split-splitless*" (Figura 3) o qual recebe amostras líquidas por meio de uma seringa (Figura 4) através de um septo.

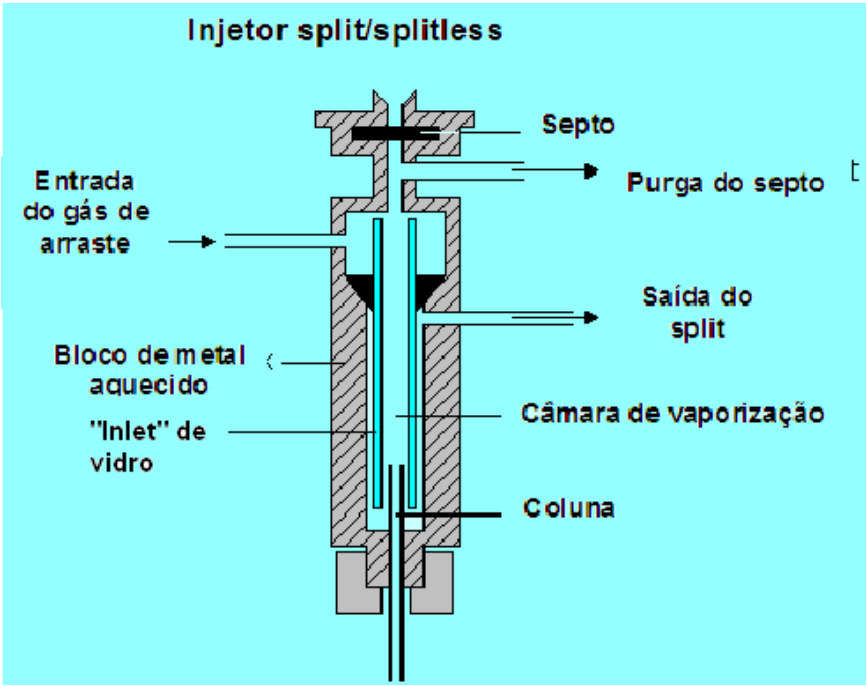

Figura 3 - Representação de um sistema injetor

Figura 4 - Foto de uma micro seringa de injeção

As amostras gasosas e líquidas podem ser injetadas por meio de uma seringa. Na forma mais simples a amostra é injetada, inicialmente, em uma câmara aquecida, onde é evaporada antes de ser transferida para a coluna. Quando são utilizadas colunas empacotadas, a primeira parte da coluna, em geral, serve como câmara de injeção, aquecida separadamente a uma temperatura tal, que evapore a amostra.

São utilizados dois métodos na injeção de amostra, *split* e *splitless*. O *split* é utilizado para amostras concentradas onde a diluição com solvente é impossível, particularmente, devido à co-eluição. A maior parte da amostra vaporizada segue para dentro da coluna capilar (Figura 5). O outro método, o *splitless* é utilizado para amostras diluídas ou análises de traços; análise em ampla faixa de ponto de ebulição e polaridade. Este método é mais adequado para análise de amostras complexas (multicomponentes). A maior parte da amostra vaporizada segue para a purga da válvula de *split*. Desta forma não sobrecarrega a coluna com volume de amostra[22].

Figura 5 - Exemplo de uma coluna cromatográfica capilar

Quando se encontram traços do analito, a injeção chamada "*on-column-injection*" pode ser usada na cromatografia a gás (CG) capilar. Neste caso a amostra líquida é injetada diretamente na coluna com uma seringa. Deixa-se então que o solvente evapore para produzir a concentração dos componentes da amostra. Se a amostra for gasosa, a concentração é efetuada por meio do método criogênico. Os componentes da amostra se concentram e separam da matriz por condensação em uma câmara de esfriamento antes da separação cromatográfica. A injeção com válvulas de amostragem e "*Loop*" muitas vezes são utilizada no controle de processos, onde as amostras gasosas ou líquidas fluem continuamente através de uma espiral. A espiral de amostra enche em posição "*off-line*" com uma seringa ou uma bomba automática. Portanto, o "*loop*" é conectado em série com a coluna e a amostra é transferida à fase móvel. Às vezes é necessário concentrar a amostra.

3.3 Analisador

O analisador do cromatógrafo a gás é a coluna cromatográfica, o qual pode ser do tipo empacotada ou capilar.

3.4 Detector

Dentre os vários tipos de detectores para a cromatografia gasosa o por ionização de chama (FID ou DIC) consiste em uma chama de hidrogênio H_2/ar e um prato coletor. O efluente passa pela coluna do cromatógrafo a gás através da chama, a qual ioniza as moléculas orgânicas. Os íons são recolhidos em um eletrodo negativo e produzem um sinal elétrico. O FID é extremamente sensível com uma faixa dinâmica grande. Sua única desvantagem é que destrói a amostra. Os detectores por ionização de chama são usados para detectar hidrocarbonetos (HC) como o metano (CH_4), etano (C_2H_6), acetileno (C_2H_2), etc.

A amostra a ser analisada mistura-se com hidrogênio, hidrogênio mais hélio ou hidrogênio mais nitrogênio. Os íons e elétrons que se formaram na chama ficam presos em um eletrodo coletor permitindo que uma corrente flua

no circuito externo. A corrente é proporcional aos íons formados, o que depende da concentração de hidrocarbonetos nos gases e é detectada por um eletrômetro e é mostrado na saída analógica.

O FID (Figura 6) oferece uma leitura rápida, precisa e contínua da concentração total de hidrocarbonetos para níveis tão baixos como parte por bilhão (ppb).

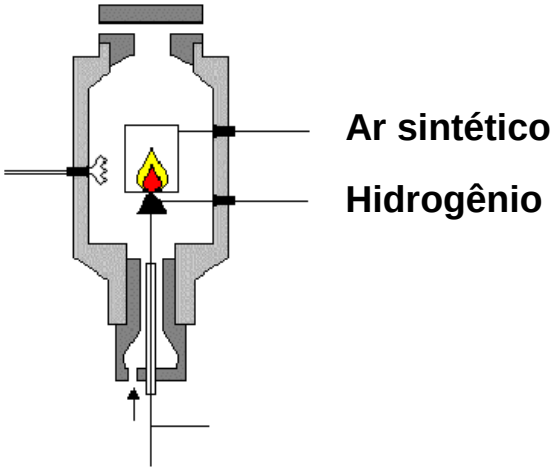

Figura 6 - Exemplo de um detector de ionização de chama. A chama central é gerada pela queima de uma mistura H_2/ar sintético

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Método de coleta do benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos

O método de coleta de amostra adotado foi o 1501 do Manual de Métodos Analíticos do National Institute for Occupacional Safety and Health, ANEXO 1. Este método consiste em amostrar por meio de tubos de vidro com empacotamento interno de carvão ativado derivado de côco, sendo que a sucção do ar amostrado realizado por uma bomba de baixa vazão.

4.1.1 Materiais utilizados

Os tubos utilizados na coleta das amostras foram da marca SKC, Number 226-01, com 70 milímetros de comprimento e 4 milímetros de diâmetro, com 100 miligramas de carvão ativado (20/40 mesh) na camada analítica ou coleta e 50 miligramas de carvão ativado na camada de controle ou branco (Figura 7). O tempo de amostragem foi definido conforme a recomendação do método 1501 do Manual de Métodos Analíticos do National Institute for Occupacional Safety and Health, ANEXO 1.

Figura 7 - Tubos amostrador de carvão ativado utilizados na coleta dos compostos orgânicos voláteis

As bombas de amostragem individual utilizadas foram da marca Buck Genie, modelo VSS-5. Essas bombas são dotadas de baterias recarregáveis que possuem uma autonomia de no mínimo seis horas de trabalho contínuo. As bombas foram calibradas para uma vazão de 0,15 L/min, utilizando um calibrador de vazão da marca Gilian Instrument Corporation, USA, modelo Gilibrator 2 (Figura 8). Este calibrador possui fotocélulas que indicam a passagem de bolhas de sabão por um tubo de vidro com volume calibrado.

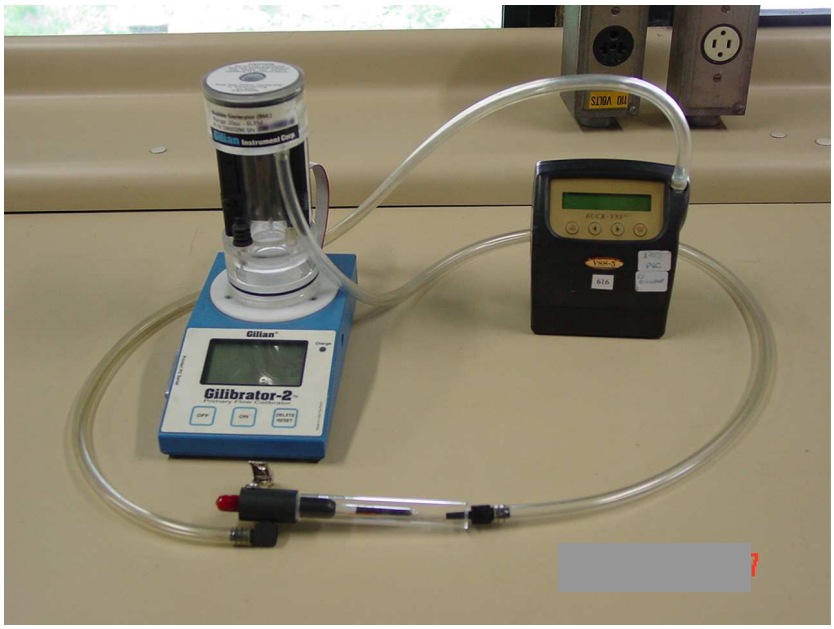

Figura 8 - Sistema de calibração da bomba de amostragem com calibrador eletrônico de vazão

A escolha da vazão de 0,15 L/min foi para aumentar o tempo de coleta e também para evitar o risco de arraste por força mecânica das substâncias que foram adsorvidas pela substância estacionária (carvão ativado) no tubo.

Sendo as forças de Van der Waals as preponderantes no fenômeno de adsorção, duas situações ou possibilidades poderiam arrastar os componentes adsorvidos; uma seria a força mecânica citada proporcionada pela própria vazão do ar, ou seja, apenas pela passagem do ar pelo tubo que é estreito, forçando as moléculas a se comprimirem umas nas outras sendo arrastadas assim para fora dos interstícios dos adsorventes[23].

A segunda situação seria o fator relacionado com a energia térmica, onde a temperatura em elevação proporcionaria ao sistema um excesso de energia que ocasionaria a vibração das moléculas dentro dos interstícios das substâncias adsorvedoras permitindo assim que as substâncias adsorvidas se desligassem, pois são quebradas as interações do tipo de Van der Waals que as unia aos seus adsorventes e saindo pela outra ponta do tubo[23].

As bombas com os tubos acoplados para coleta de amostras foram colocadas nos trabalhadores (fiscais de pátio) que fazem o balizamento das aeronaves manualmente ou automaticamente. O dispositivo de amostragem foi colocado na zona respiratório do trabalhador. Esta zona é uma região hemisférica com um raio, aproximadamente, de 150 ± 50 mm das narinas do trabalhador.

Os fiscais de pátio também fazem a atracação das pontes (fixas e móveis) nas aeronaves, além de fiscalizarem a área de atuação de veículos e pessoas (área do pátio de manobra), conforme Figuras 9 e 10.

Figura 9 - Dispositivo de amostragem colocado na zona respiratória do trabalhador

Figura 10 - Fiscal de pátio com os equipamentos utilizados em suas atividades

Ao final da coleta, as pontas dos tubos foram seladas com tampas de Teflon, transportadas em recipientes com gelo e armazenadas em geladeira, sendo posteriormente preparadas as amostras e analisadas.

4.1.2 Descrição das áreas e pontos de amostragem

As amostras foram coletadas nos fiscais de pátio do Aeroporto Internacional de Guarulhos/SP por haver a suspeita de que estes trabalhadores poderiam estar expostos aos compostos orgânicos voláteis provenientes da queima do combustível das aeronaves.

Para cada dia de amostragem foram colocados tubos de carvão ativado abertos fora dos pátios de manobra das aeronaves para verificação da presença de compostos orgânicos voláteis. Estes tubos de carvão ativado foram utilizados como prova em branco.

No Aeroporto Internacional de Guarulhos/SP há aproximadamente 80 fiscais de pátio divididos em três turnos de oito horas diárias. Como as atividades desenvolvidas pelos fiscais de pátio são as mesmas e estão expostos as mesmas condições ambientais (temperatura, pressão e velocidade do ar), em qualquer posição do pátio de manobra, os postos de trabalho nos três turnos foram escolhidos, aleatoriamente, para cobrir todas as áreas de atuação dos fiscais. Os pontos de amostragem dos pátios de manobras das aeronaves, chamados de Juliet, Índia, Hotel, Golf e Fox, estão indicados na Figura 11.

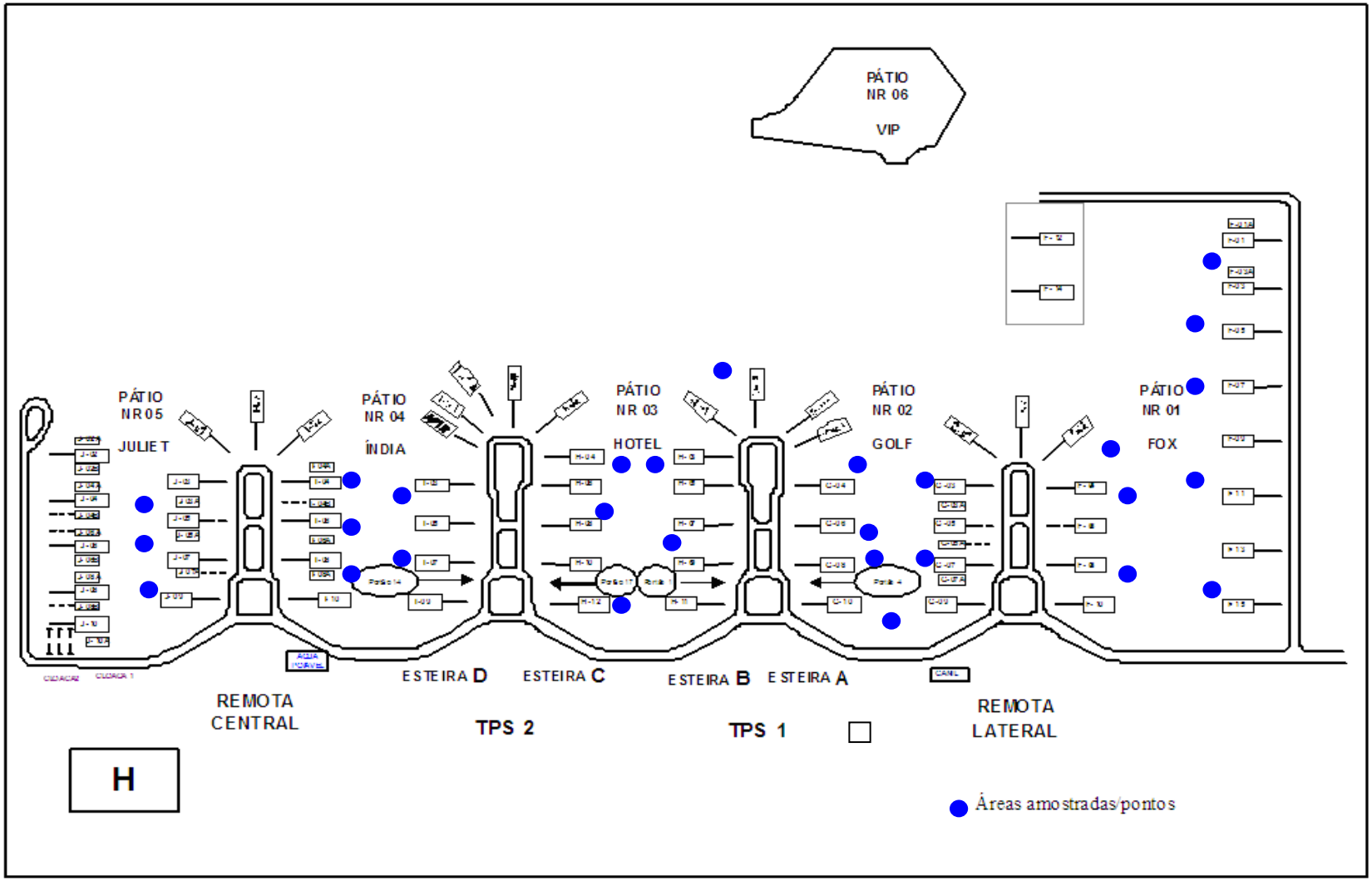

Figura 11 – Croqui dos pátios de manobra (Juliet, Índia, Hotel, Golf e Fox) das aeronaves, indicando os pontos de amostragem em azul

Nos pátios de manobra há a circulação, além das aeronaves, de tratores, caminhões, automóveis de passeio e utilitários. Estes veículos podem ser movidos à gasolina, óleo diesel, álcool e gás.

As aeronaves quando vão permanecer estacionadas por curto período de tempo, ficam com a turbina traseira funcionando para manter a energia elétrica enquanto é feita a limpeza, desembarque de bagagem e reabastecimento de combustível e produtos.

O pátio de manobra de maior movimento é o pátio denominado Hotel. Neste pátio os passageiros desembarcam nas pontes móveis que são, diretamente, atracadas nas aeronaves.

Quando há um aumento de chegadas e partidas de aeronaves são utilizados outros pátios.

Os pontos, a temperatura, a pressão, período e o volume amostrado são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Apresentação dos pontos, temperatura, pressão, período e volume de amostragem

Ponto	Volume amostrado (L)	Temperatura média de amostragem (ºC)	Pressão (polegada de coluna de água)	Local/Área	Turno
01	-	-	-	-	Dia (B)
02	6,885	26,8	11,80	Fox impar	Dia
03	9,705	24,4	10,78	Hotel 03 e 05	Dia
04	9,347	23,8	14,31	Índia 07 e 09	Dia
05	7,017	26,5	10,67	Hotel 10 e 12	Dia
06	6,463	28,5	9,42	Hotel 07 e 09	Dia
07	6,633	30,2	13,76	Golf par, Fox par e impar	Dia
08	-	-	-	-	Noite (B)
09	-	-	-	-	Dia (B)
10	7,650	23,6	10,69	Hotel 04, 06,08	Dia
11	7,859	23,9	11,81	Hotel 10 e 12	Noite
12	6,712	24,6	13,97	Juliet impar e Índia par	Dia
13	7,816	22,7	12,73	Hotel 04, 06 e 08	Noite
14	7,113	26,0	11,87	Golf impar, fox par e impar	Dia
15	7,198	24,8	12,88	Golf 10 e 12	Dia
16	7,198	25,5	10,88	Índia 03 e 05	Dia
17	4,950	28,6	10,83	Golf 00 e 02, Hotel 01	Dia
18	6,205	27,9	10,19	Fox impar	Dia
19	6,560	26,6	13,89	Golf 04,06 e 08	Dia
20	-	-	-	-	Madrugada (B)
21	7,568	19,9	11,64	Índia par e impar	Noite
22	7,648	20,3	11,68	Hotel par e Índia impar	Noite
23	7,628	20,0	13,92	Hotel 04,06 e 08	Noite
24	7,385	17,6	12,65	Golf impar, fox par e impar	Madrugada
25	7,497	20,7	12,48	Golf impar, fox par e impar	Madrugada
26	7,458	17,8	11,65	Fox impar	Madrugada
27	7,493	17,6	11,76	Hotel 09	Madrugada
28	-	-	-	-	Noite (B)
29	6,200	15,5	10,29	Hotel 10 e 12	Noite
30	7,332	19,9	12,58	Índia 01, 03 05 e 07	Noite
31	7,775	19,3	12,31	Índia 01, 03 05 e 07	Noite
32	7,854	17,8	9,21	Hotel 07 e 09	Madrugada
33	8,294	21,0	11,79	Índia 07 e 09	Madrugada
34	-	-	-	-	Noite (B)
35	-	-	-	-	Madrugada (B)

(B) Branco – Tubo de carvão ativo aberto colocado numa área fechada do aeroporto.

4.2 Método de Análise

A metodologia analítica foi baseada no método 1501 do Manual de Métodos Analíticos do National Institute for Occupacional Safety and Health, ANEXO 1, relacionado aos hidrocarbonetos aromáticos.

Este método baseia-se na coleta de amostras através de tubos de vidro com preenchimento de carvão ativado succionados por amostradores de baixa vazão, dessorção das substâncias coletadas por dissulfeto de carbono e a análise via cromatografia gasosa. A técnica cromatográfica deste método é a realizada em coluna capilar e detector por ionização de chama.

Porém, para detecção de substâncias ao nível de micrograma/mililitro (parte por milhão - ppm) faz-se necessário o uso de detectores cromatográficos com alta sensibilidade para tal concentração. Os detectores por ionização de chama são um sistema de detecção ao nível de ppm (parte por milhão) e possuem sensibilidade para detecção ao nível de parte por bilhão (ppb).

A metodologia para preparação das amostras foi realizada da seguinte forma:

- Cada tubo de carvão ativado amostrado foi retirado da conservadora (+10ºC) para que gradualmente voltasse à temperatura ambiente;

- Dessorção das substâncias contidas no carvão ativado do tubo passando este carvão para um frasco limpo com tampa e em seguida adicionando com pipetador o volume de 1 mililitro de dissulfeto de carbono, tampando e agitando esporadicamente o frasco pelo período de trinta minutos;

- A camada de coleta e a camada do branco de cada tubo de carvão ativo foram colocadas em frascos separados. Esta separação foi realizada para se verificar a ocorrência ou não da saturação da camada de coleta;

- Injeção de 1 µL da amostra dessorvida pelo dissulfeto de carbono no cromatógrafo a gás.

Como prova em branco, obedecendo ao mesmo processo de dessorção, o mesmo foi realizado para o tubo com carvão ativado sem exposição aos poluentes, para verificação da contaminação ambiental.

Mediante o resultado fornecido pelas áreas dos picos das amostras injetadas foram feitos e injetados padrões para confecção de curva de calibração para quantificação de benzeno, etilbenzeno, tolueno, m-xileno.

O composto xileno apresenta-se nas formas isoméricas para, meta e orto xileno, respectivamente. Foi estudado que o meta-xileno é o mais abundante, sendo, portanto, o componente escolhido para a monitoração da referida classe dos compostos.

A partir dos resultados obtidos nos cromatogramas podemos utilizar a equação 1 para obtenção das concentrações (C) de benzeno, etilbenzeno, tolueno, m-xileno, o-xileno e p-xileno nos pontos e áreas amostrados.

$$C = \frac{(M_A + M_B - MB_A - MB_B)}{V} \qquad (1)$$

Onde: M_A = massa da substância na camada de coleta da amostra em mg

M_B = massa da substância na camada de controle da amostra em mg

MB_A = massa da substância na camada de coleta do branco em mg

MB_B = massa da substância na camada de controle do branco em mg

V = volume de ar amostrado em litros

4.2.1 Equipamento utilizado

O equipamento utilizado para as análises foi um Cromatógrafo a Gás com Ionização de Chama, marca Shimadzu, modelo GC-17A, e as condições de análise são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições cromatográficas utilizadas na padronização do cromatógrafo

Parâmetros	Características
Coluna - Fase estacionária	Capilar de sílica fundida, 100% PEG
Comprimento da coluna	30 m
Diâmetro interno	0,32 mm
Espessura do filme da coluna	1,0 μm
Programa de temperatura do forno	40ºC (10 min) a 230ºC (10ºC/min)
Detector	Detector de ionização de chama (FID)
Temperatura do detector	300 °C
Injetor	Split (5:1)
Temperatura do injetor	250 °C
Volume injetado	1 μL
Gás de arraste	He 2,6 mL/min

4.2.2 Validação do método analítico

Os parâmetros analíticos normalmente encontrados para validação de métodos de separação são: seletividade, linearidade e faixa de aplicação e robustez.

A seletividade avalia o grau de interferência de espécies como, por exemplo, impurezas. A seletividade garante que o pico de resposta seja exclusivamente do composto de interesse[24]. Quando a seletividade não é assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão ficam comprometidas.

A seletividade pode ser obtida comparando-se uma matriz isenta da substância de interesse e uma matriz adicionada de um padrão e avaliar com detectores modernos, como espectrômetros de massa, que comparam o espectro do pico obtido na separação com o padrão e utiliza-se isto como uma indicação da diferença do composto puro[24].

A linearidade corresponde à capacidade em fornecer resultados diretamente proporcionais a concentração da substância que esta sendo usada, de acordo com o intervalo de aplicação[24].

A relação matemática dessas variáveis é obtida empiricamente e pode ser expressa, muitas vezes, como uma equação de reta chamada de curva analítica. Matematicamente, a estimativa dos coeficientes de uma curva analítica, a partir de um conjunto de medições experimentais pode ser efetuada usando o método matemático conhecido como regressão linear. Além dos coeficientes de regressão **a** e **b**, também é possível calcular, a partir dos pontos experimentais, o coeficiente de correlação r. Este parâmetro permite uma estimativa de qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo da unidade, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados[24].

Para verificar se a equação de regressão é estatisticamente significativa podem ser efetuados os testes de ajuste do modelo linear, validade de regressão, e sua eficiência máxima[24]. Um coeficiente de correlação maior que 0,999 é considerado como eficiência de um ajuste ideal dos dados de regressão[24]. A ANVISA[25] recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o INMETRO[26] um valor acima de 0,99.

Para qualquer técnica instrumental utilizada, a relação linear simples é descrita pela equação 2.

$$y = ax + b \qquad (2)$$

Onde: x e y = variáveis

a = coeficiente angular

b = coeficiente linear

A equação 2 só é válida para um determinado intervalo de massas ou concentrações da substância medida. Este intervalo de massas ou concentrações, no qual se constrói uma curva analítica linear, é a faixa linear dinâmica[24].

A faixa de aplicação corresponde ao intervalo entre o valor superior e inferior da substância que está sendo estudada, que atenda aos requisitos de precisão e exatidão. A faixa de aplicação é normalmente expressa nas mesmas unidades dos resultados obtidos pelo método, e depende do uso em questão.

A quantificação do composto de interesse em validação pode ser obtida por meio dos seguintes métodos: padronização externa; padronização interna; superposição de matriz e; adição de padrão. A adição de padrão é um método trabalhoso, mas é essencial para amostras complexas.

A preparação das soluções de trabalho podem ser feitas a partir de uma única solução estoque, por meio de diluições sucessivas das soluções de trabalho anteriormente preparadas, partindo sempre da solução estoque.

Outro procedimento é a preparação de duas soluções estoque de concentrações diferentes e as soluções de trabalho são preparadas a partir destas duas soluções, seja por diluições sucessivas ou partindo diretamente das soluções estoque.

Uma outra maneira de preparar as soluções seria por meio da pesagem separada de cada concentração do padrão da substância da curva analítica, ao invés da utilização de diluições sucessivas de uma solução mais concentrada. Este método torna-se inviável quando se trabalha com análise de traços[24].

A precisão representa a dispersão entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra e é avaliada pelo desvio padrão absoluto (S), que utiliza um número significativo de medições. Na prática, em validação de métodos, o número de determinações é geralmente pequeno e o que se calcula é a estimativa do desvio padrão absoluto S por meio da equação 3.

$$S = \sqrt{\frac{\sum \left(x_i - \bar{x}\right)^2}{n-1}} \qquad (3)$$

onde: S = desvio padrão absoluto;

$\bar{x}$ = média aritmética das medições (médias das determinações);

x_i = valor individual de uma medição;

n = número de medições.

Também, a precisão pode ser expressa por meio do intervalo de confiança da média, que é uma faixa de valores no qual existe uma determinada probabilidade de se encontrar um certo valor de uma variável, calculada pela equação 4.

$$\text{Intervalo de confiança da média} = \bar{x} \pm t_{n-1} \frac{S}{\sqrt{n}} \qquad (4)$$

Onde: t_{n-1} é o valor crítico da distribuição de Student com n-1 graus de liberdade (tabelado);

S = desvio padrão absoluto;

n = número de medições.

Outra expressão de precisão, equação 5, é a estimativa do desvio padrão relativo (RSD), também conhecido como coeficiente de variação (CV).

RSD (%) ou CV (%) = $\frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$ (5)

Onde: S = desvio padrão absoluto

$\bar{x}$ = média aritmética das medições

Normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um RSD de 1 a 2 %. Em métodos de análise de traços são aceitos RSD de até 20%, dependendo da complexidade da amostra[24].

A precisão em validação de métodos é considerada em três níveis diferentes: repetitividade; precisão intermediária; reprodutibilidade.

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medições, chamadas condições de repetitividade: mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as mesmas condições; mesmo local; repetições em um curto intervalo de tempo[24].

Para a repetitividade, o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) recomenda sete ou mais repetições para o cálculo da estimativa do desvio padrão.

A precisão intermediária indica o efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes dias ou diferentes analistas ou diferentes equações ou uma combinação destes fatores[26]. O objetivo da validação da precisão intermediária é verificar que no mesmo laboratório o método fornecerá os mesmos resultados.

O número de ensaios necessários para se avaliar a precisão intermediária segue a mesma recomendação do International Conference on Harmonisation

(ICH)[27] e Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)[25] e pode ser expressa pela estimativa do desvio padrão (RSD).

A reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuadas sob condições variadas (mudança de operador, local, equipamento, etc), conforme INMETRO[26].

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceitos como verdadeiro. Um valor exato ou verdadeiro é o valor obtido por uma medição perfeita a este valor é indeterminado por natureza.

A exatidão é sempre considerada dentro de certos limites, a um dado nível de confiança, ou seja, aparece sempre associada a valores de precisão. Estes limites podem ser estreitos em níveis de concentração elevados e mais amplos em níveis de traços.

O número de ensaios varia segundo a legislação ou diretrizes adotada e também com as características da pesquisa.

Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: materiais de referência; comparação de métodos; ensaios de recuperação; adição de padrão.

4.2.3 Reagentes e padrões

Foram utilizados como padrões cromatográficos: benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno; todos com grau de pureza cromatográfica. Foram também utilizados padrões destas substâncias da VETEC Química Fina LTDA, na concentração de 1000 mg/L na matriz metanol. O solvente dissulfeto de carbono utilizado foi de grau HPLC.

Para dessorção das substâncias adsorvidas pelo carvão ativado dos tubos de amostragem foi utilizado dissulfeto de carbono com grau de pureza cromatográfica conforme citado no método 1510 (2003), ANEXO 1.

Os padrões para quantificação dos analitos de interesse das amostras foram preparados em dissulfeto de carbono.

4.2.3.1 Solução estoque e soluções de trabalho

Foram preparados padrões para executar os testes de validação e também as análises das amostras. A Figura 12 ilustra a preparação das soluções. Primeiramente foi preparada uma solução estoque colocando-se 1,0 mL de padrão da VETEC Química Fina LTDA, em um balão volumétrico completando o volume de 10 mL com dissulfeto de carbono. O procedimento para a preparação da Solução Estoque (SE) foi realizado separadamente para cada substância (benzeno, etilbenzeno, tolueno e m-xileno).

As Soluções de Trabalho (ST) para obtenção das Curvas de Calibração foram preparadas a partir da Solução Estoque de cada substância separadamente da seguinte forma:

a) Solução de trabalho 1 (ST1): Foi transferido 4,0 mL da Solução Estoque para um balão volumétrico completando o volume de 10 mL de dissulfeto de carbono;

b) Solução de trabalho 2 (ST2): Foi transferido 5,0 mL da Solução Estoque para um balão volumétrico completando o volume de 10 mL de dissulfeto de carbono;

c) Solução de trabalho 3 (ST3): Foi transferido 3,0 mL da Solução Estoque para um balão volumétrico completando o volume de 10 mL de dissulfeto de carbono;

d) Solução de trabalho 4 (ST2): Foi transferido 2,0 mL da Solução Estoque para um balão volumétrico completando o volume de 10 mL de dissulfeto de carbono;

e) Solução de trabalho 5 (ST2): Foi transferido 1,0 mL da Solução Estoque para um balão volumétrico completando o volume de 10 mL de dissulfeto de carbono.

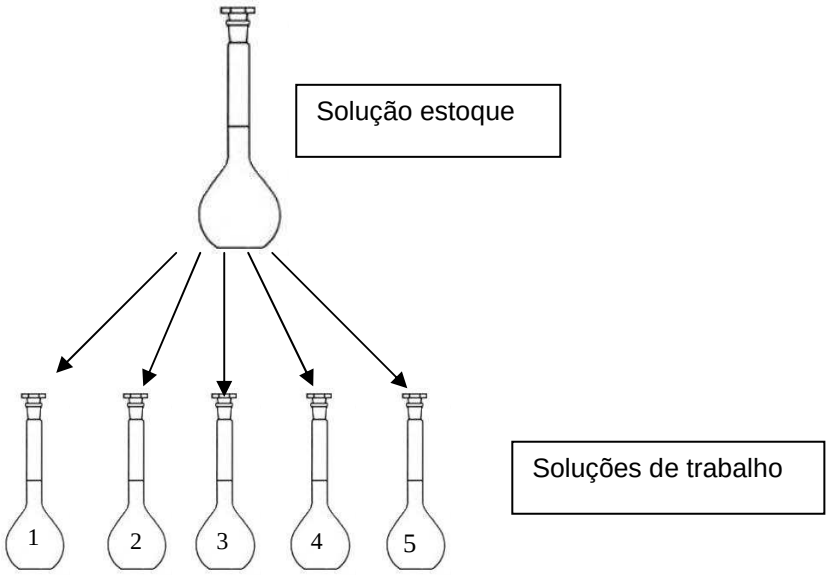

Figura 12 – Representação esquemática da preparação de Soluções de Trabalho a partir de uma Solução Estoque

Na Tabela 6 são apresentadas as concentrações da solução de trabalho preparadas a partir da solução estoque para o benzeno, etilbenzeno, tolueno m-xileno.

Tabela 6: Concentrações da solução de trabalho preparada a partir de uma solução estoque

Soluções de trabalho	Concentrações (ppm)
ST1	40
ST2	20
ST3	12
ST4	8
ST5	4

Nas Figuras 13 a 16 são apresentados alguns cromatogramas das curvas de calibração.

Por meio dos cromatogramas é possível verificar o tempo de retenção do analito estudado e correlacionar a área do pico do analíto com a concentração, em ppm, nominal do padrão.

As coordenadas do cromatograma são as seguintes: A abscissa denota o tempo de retenção, em minutos e a ordenada denota as contagens do número de íons que atinge o detector FID, em mili volts.

Nos cromatogramas é possível verificar a presença do solvente dissulfeto de carbono e do metanol, presentes nos primeiros minutos de eluição do analito através da coluna cromatográfica.

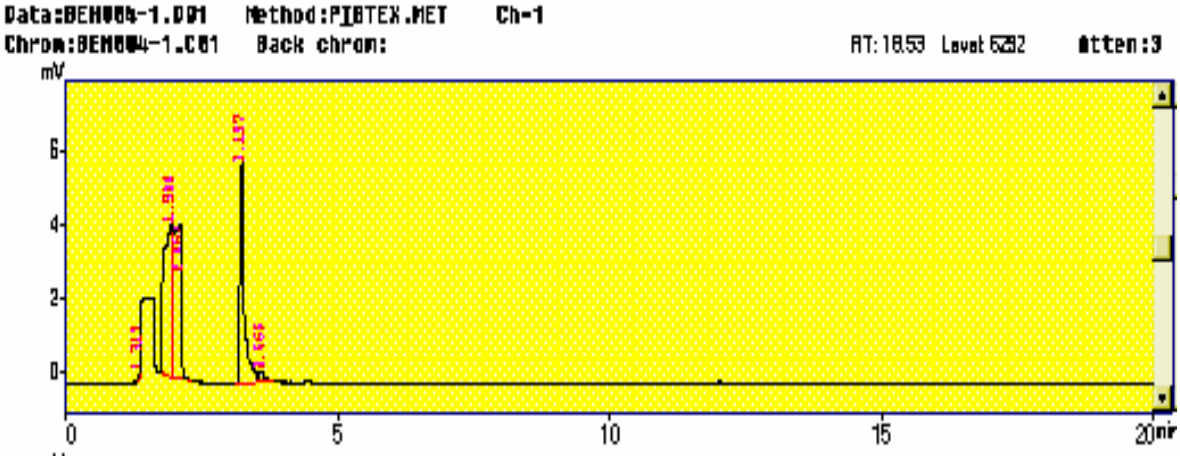

Figura 13 - Cromatograma da solução de trabalho do benzeno. Tempo de retenção em minutos.

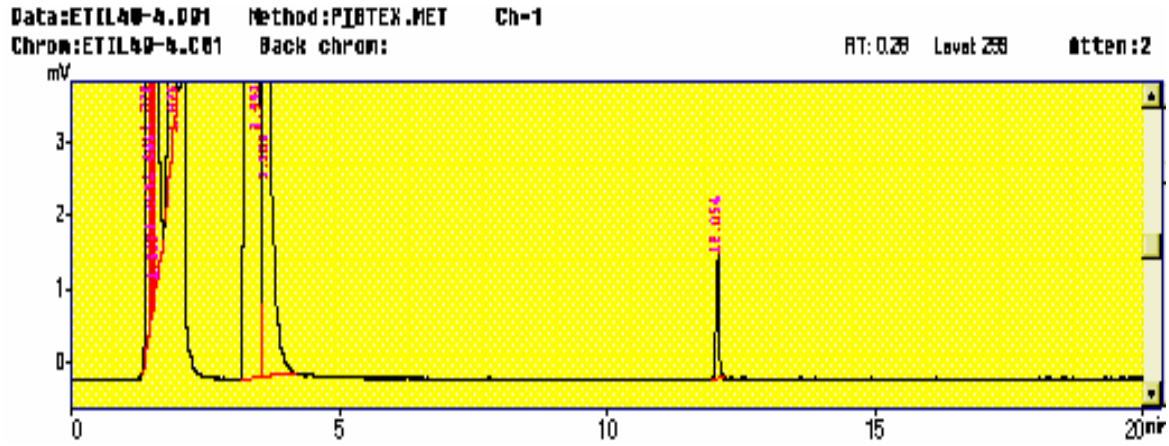

Figura 14 - Cromatograma da solução de trabalho do etilbenzeno. Tempo de retenção em minutos.

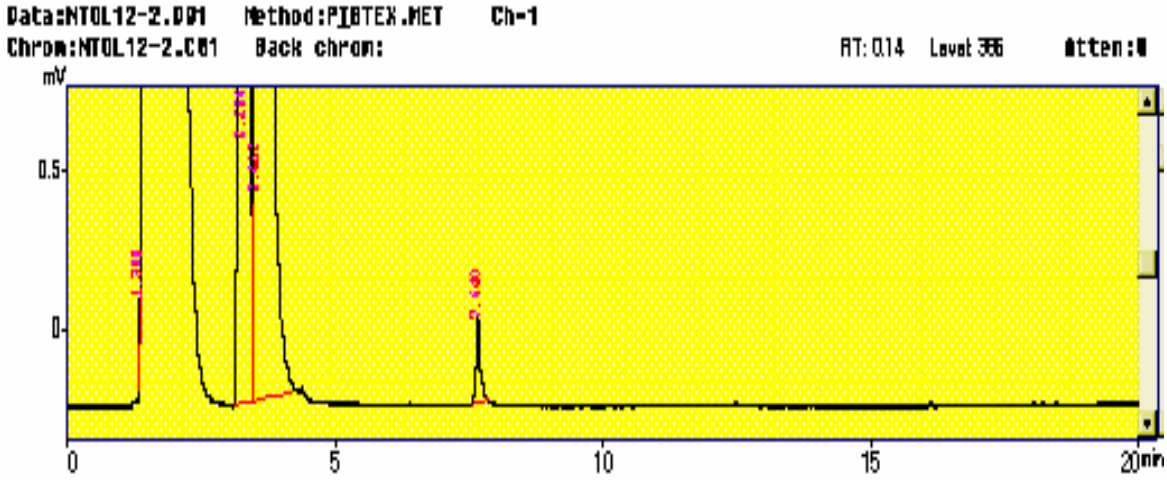

Figura 15 - Cromatograma da solução de trabalho do tolueno. Tempo de retenção em minutos.

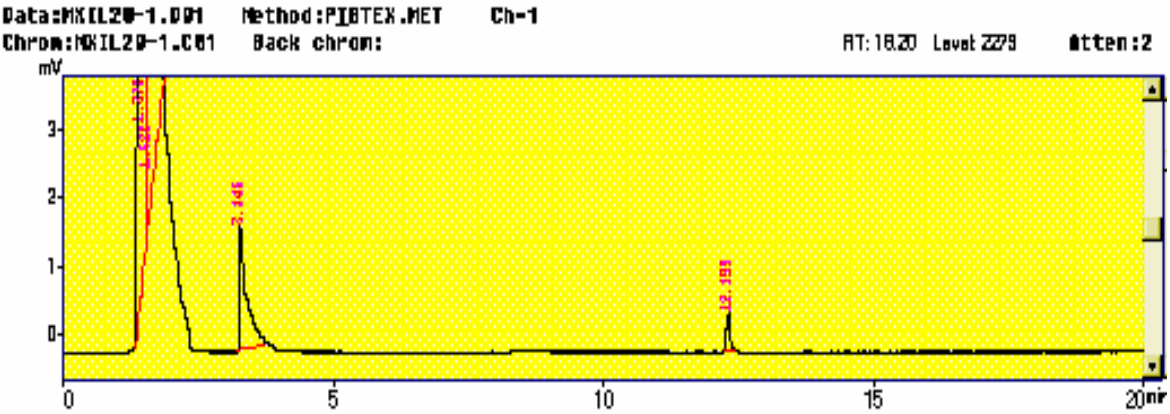

Figura 16 - Cromatograma da solução de trabalho do m-xileno. Tempo de retenção em minutos.

Na Figura 17 é mostrado o fluxograma da metodologia utilizada na preparação da amostra.

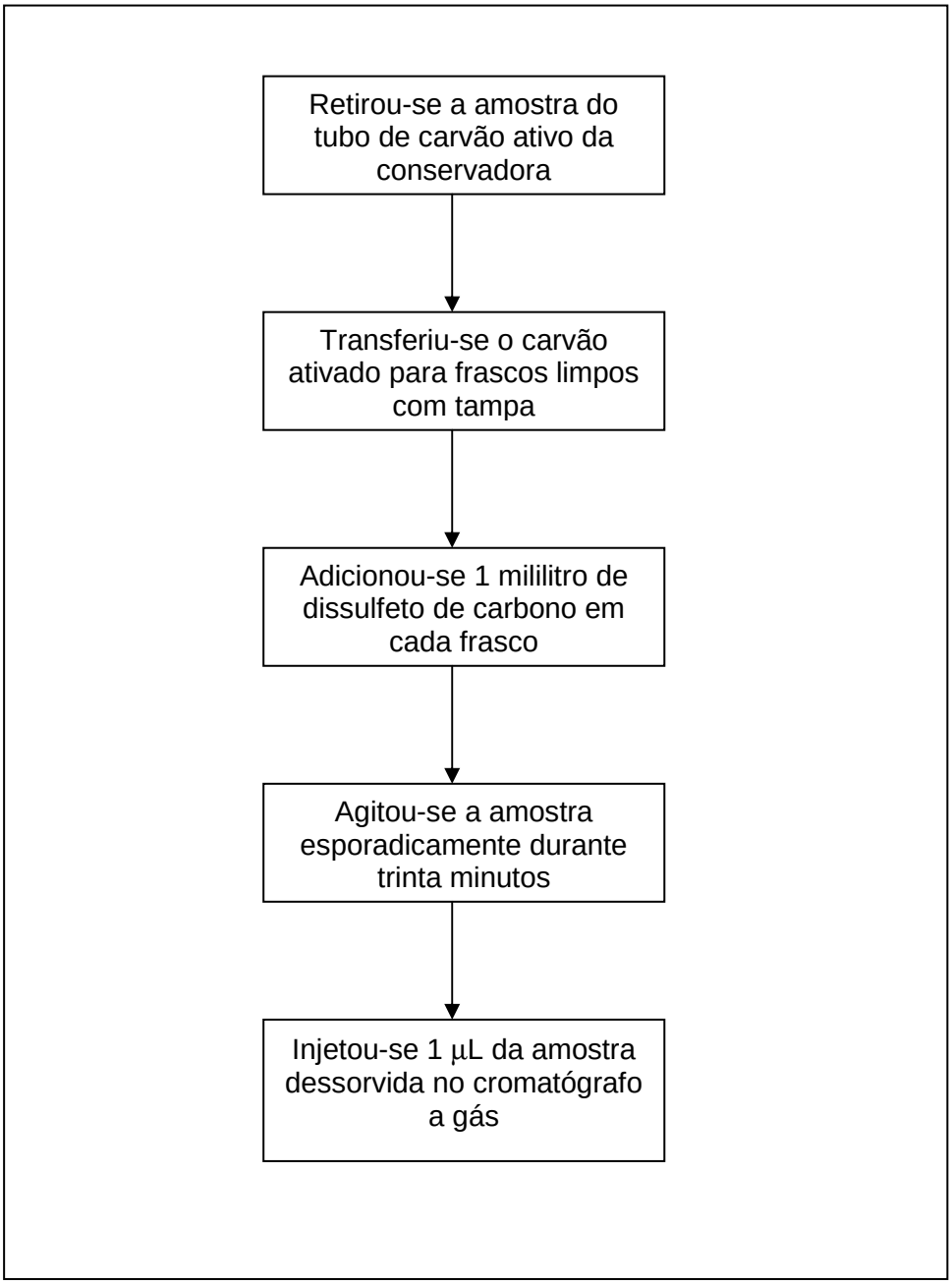

Figura 17 - Fluxograma da preparação das amostras para análise em cromatógrafo a gás dos analitos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As curvas de calibração foram plotadas utilizando-se os dados das análises de cada analito, sendo coletados os pontos por concentração. Alguns pontos saíram fora da reta, exemplo do etilbenzeno, isto acarretou um menor coeficiente linear, R^2 = 0,9908, menor que os coeficientes observados para os outros analitos. Isto pode ter ocorrido devido às baixas concentrações, onde os desvios podem ocorrer com maior freqüência.

As curvas de calibração para o benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno são mostradas nas Figuras 18, 19, 20 e 21, respectivamente.

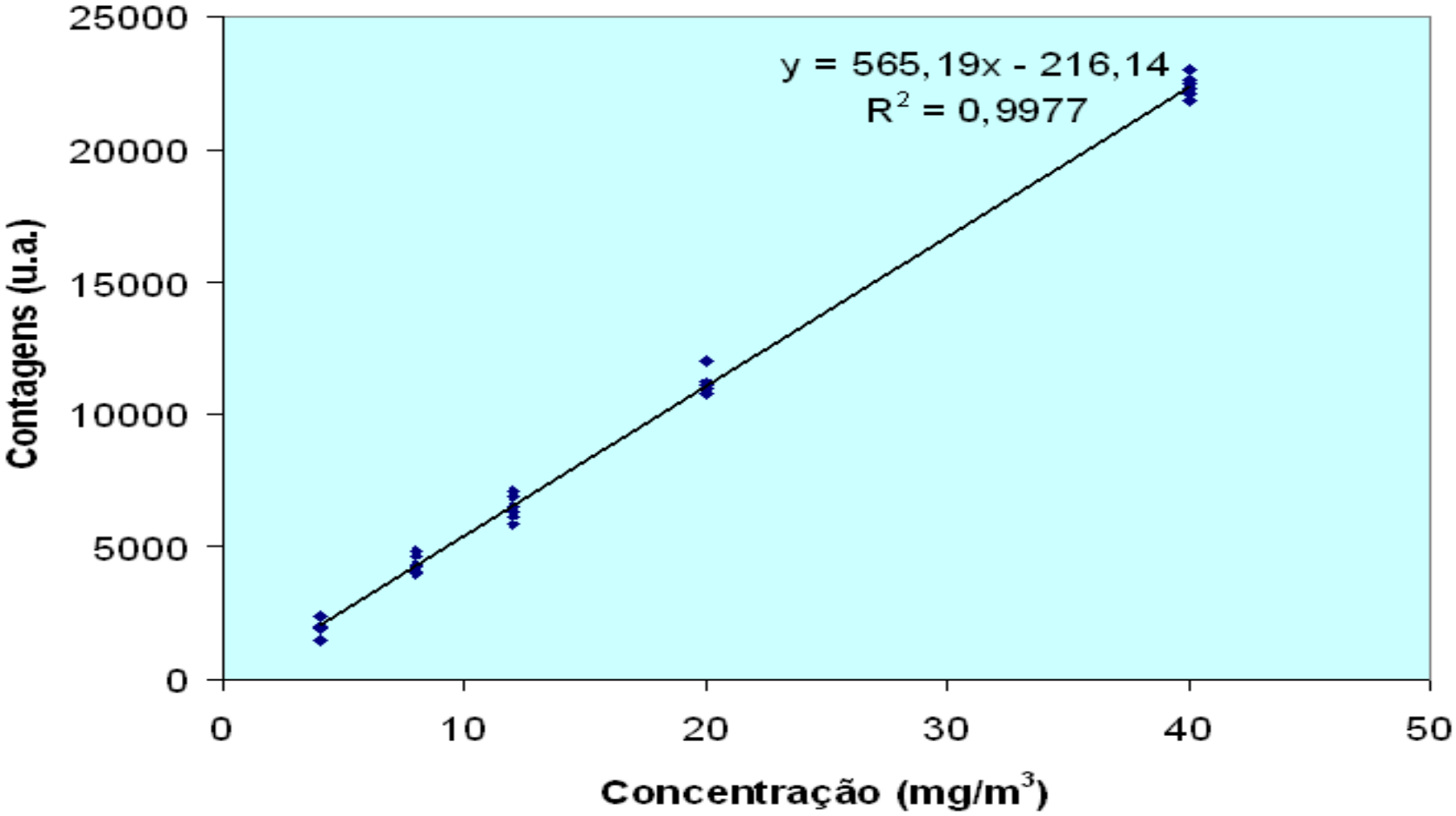

Figura 18 – Curva de calibração para quantificação do benzeno. Contagem em unidade absoluta (u.a.) em função da concentração em mg/m^3. Em destaque são mostrados a equação da curva e o coeficiente linear (R^2).

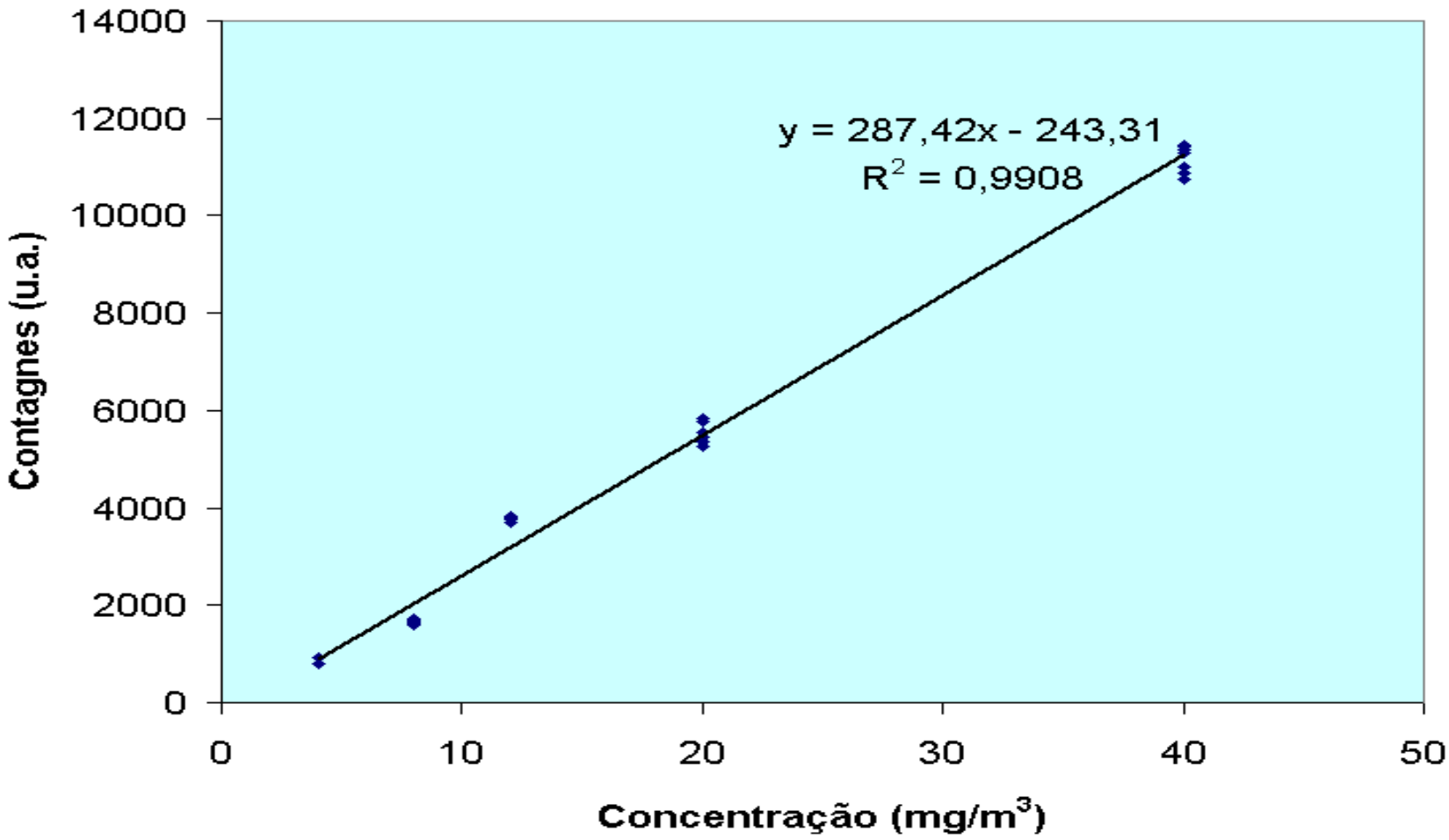

Figura 19 – Curva de calibração para a quantificação do etilbenzeno. Contagem em unidade absoluta (u.a.) em função da concentração em mg/m^3. Em destaque são mostrados a equação da curva e o coeficiente linear (R^2).

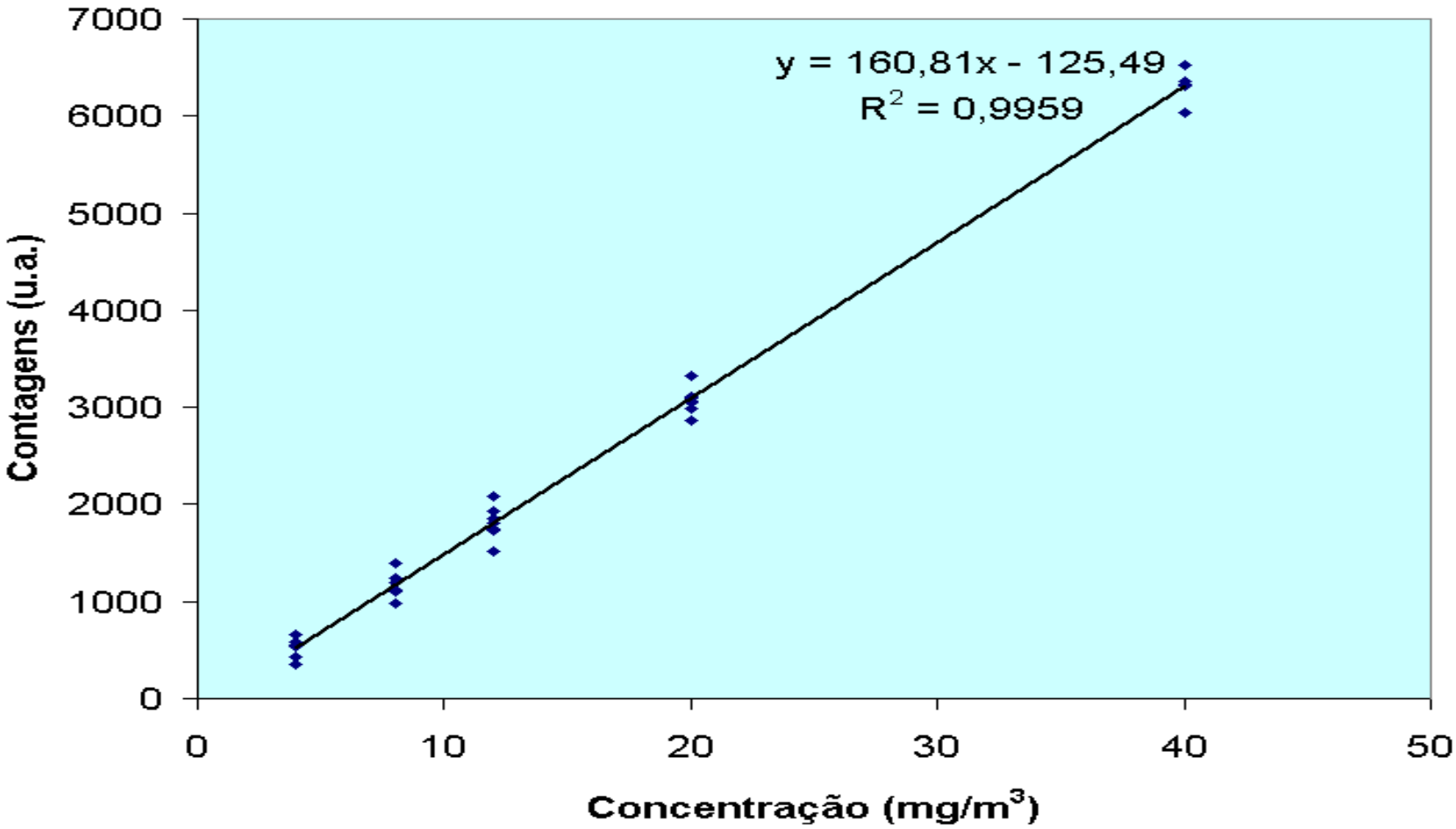

Figura 20 – Curva de calibração para a quantificação do tolueno. Contagem em unidade absoluta (u.a.) em função da concentração em mg/m^3. Em destaque são mostrados a equação da curva e o coeficiente linear (R^2).

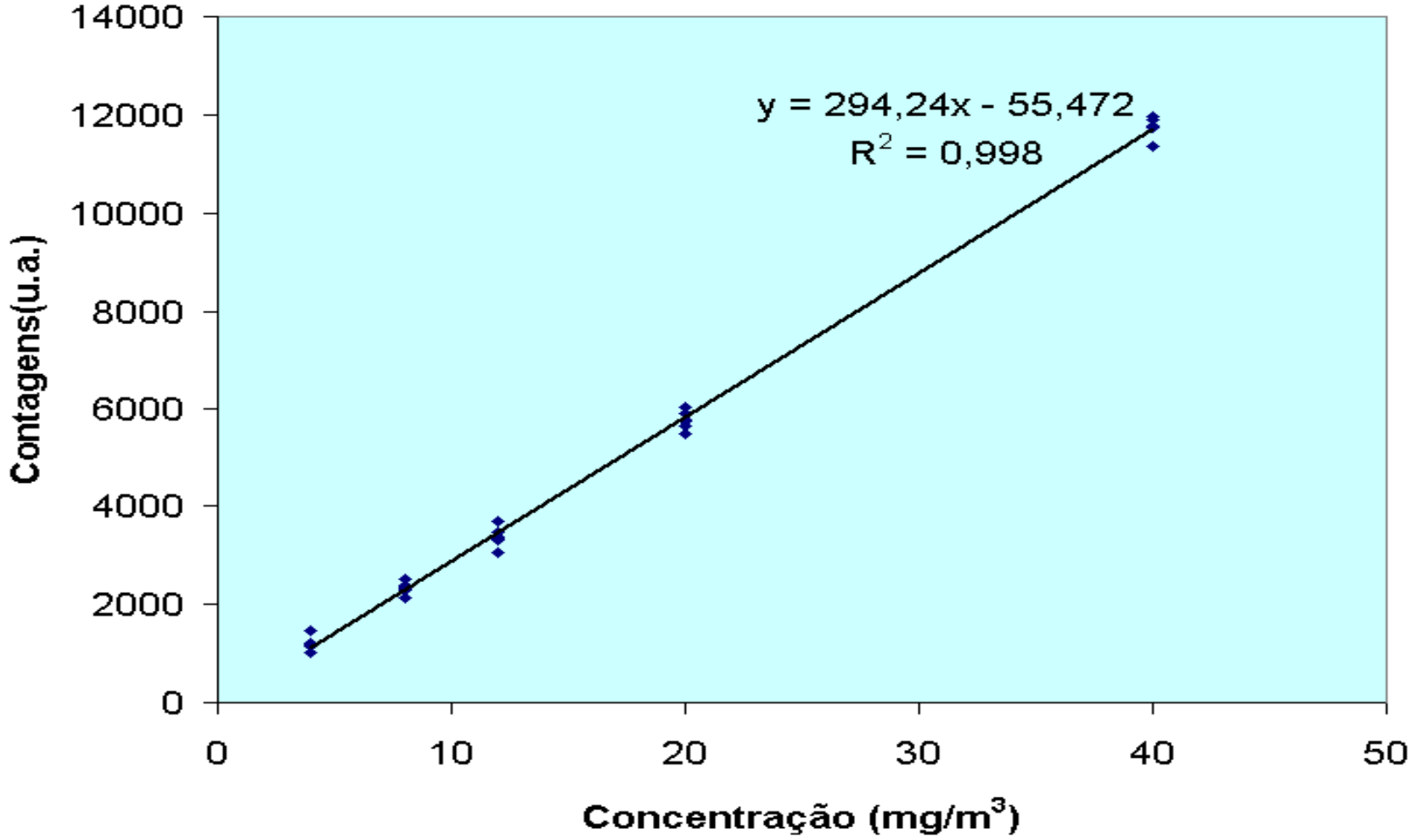

Figura 21 – Curva de calibração para a quantificação do m-xileno. Contagem em unidade absoluta (u.a.) em função da concentração em mg/m^3. Em destaque são mostrados a equação da curva e o coeficiente linear (R^2).

Com a construção das curvas de calibração observa-se uma relação linear entre o sinal dos analíticos e as concentrações dos mesmos, conforme apresentada Tabela 7, onde os coeficientes de correlação R^2 estão próximos de um, conforme requisito da ANVISA.

Tabela 7 - Equações das curvas de padronização e coeficientes de correlação

Compostos	Equações	Coeficiente de correlação (R^2)
Benzeno	$y = 565{,}44x - 216{,}14$	0,9977
Etilbenzeno	$y = 287{,}42x - 243{,}31$	0,9908
Tolueno	$y = 160{,}81x - 125{,}40$	0,9959
Meta-Xileno	$y = 294{,}24x - 55{,}47$	0,9980

Com os resultados obtidos na cromatografia dos padrões de benzeno, etilbenzeno, tolueno e m-xileno calculou-se o desvio padrão absoluto (S) e o coeficiente de variação (CV), para cada concentração das soluções de trabalho, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 - Desvio padrão absoluto (S) e coeficiente de variação (CV) em porcentagem

	PADRÃO							
Concentração	Benzeno		Etilbenzeno		Tolueno		m-Xileno	
(mg/m^3)	S	CV	S	CV	S	CV	S	CV
4	306,48	15,06	50,31	6,17	101,74	19,36	137,21	11,56
8	297,24	6,84	47,57	2,90	129,87	11,18	115,19	4,95
12	423,94	6,53	46,84	1,24	177,39	9,81	193,05	5,72
20	423,94	3,67	209,55	3,78	141,70	4,61	181,38	3,12
40	409,07	1,69	280,96	2,52	143,50	2,27	196,25	1,67

Analisando-se os dados apresentados na Tabela 8, observou-se que o desvio padrão S é maior para concentrações maiores para todos os analitos. Além disso, o coeficiente de variação CV é maior para concentrações menores e menor para concentrações maiores. O limite de detecção para todos os analitos foi de 4 ppm.

A partir das equações apresentadas na Tabela 7, que definem a relação entre a área dos picos e as concentrações dos analitos, por meio das áreas dos cromatrogramas e o volume de amostragem calculou-se as concentrações de benzeno, etilbenzeno, tolueno e m-xileno das avaliações ambientais, coletadas conforme descrito no item 4.1.2, apresentadas nas Tabelas 9, 10 e 11.

Tabela 9 - Concentrações de benzeno, etilbenzeno, tolueno e m-xileno no período das 8 às 16 horas (dia)

Turno de trabalho amostrado – 8 às 16 horas					
Número da Amostra	Local Amostrado	Concentração (mg/m^3)			
		Benzeno	Etilbenzeno	Tolueno	m-Xileno
02	Fox impar	ND	ND	ND	ND
03	Hotel 03 e 05	ND	ND	ND	ND
04	Índia 07 e 09	ND	ND	0,11	ND
05	Hotel 10 e 12	ND	ND	ND	ND
06	Hotel 07 e 09	ND	0,15	0,18	0,08
07	Golf par e Fox par e ímpar	ND	0,13	0,18	0,05
10	Hotel 04, 06 e 08	ND	0,12	ND	0,05
12	Juliet ímpar, Índia par	ND	0,13	0,15	0,05
14	Golf ímpar, fox par e ímpar	ND	ND	ND	ND
15	Golf 10 e 12	ND	0,13	ND	0,06
16	Índia 03 e 05	ND	0,13	0,13	0,06
17	Golf 00 e 02, Hotel 01	ND	0,21	0,20	0,15
18	Fox ímpar	ND	0,17	0,18	0,13
19	Golf 04, 06 e 08	ND	ND	ND	ND

ND – Não detectado

Tabela 10 - Concentrações de benzeno, etilbenzeno, tolueno e m-xileno no período das 16 às 24 horas (noite)

Turno de trabalho amostrado – 16 às 24 horas					
Número da Amostra	Local Amostrado	Concentração (mg/m^3)			
		Benzeno	Etilbenzeno	Tolueno	m-Xileno
11	Hotel 10 e 12	ND	0,11	0,15	0,04
13	Hotel 04, 06 e 08	ND	ND	0,14	0,04
21	Índia par e ímpar	ND	0,14	0,32	0,09
22	Hotel par e Índia impar	ND	ND	0,18	0,09
23	Hotel 04, 06 e 08	ND	0,13	0,20	0,09
29	Hotel 10 e 12	ND	0,17	0,56	0,09
30	Índia 01, 03, 05 e 07	ND	0,17	1,37	0,11
31	Índia 01, 03, 05 e 07	ND	0,15	0,93	0,09

ND – Não detectado

Tabela 11 - Concentrações de benzeno, etilbenzeno, tolueno, m-xileno no período das 0 às 8 horas (madrugada)

Turno de trabalho amostrado – 0 às 8 horas					
Número da amostra	Local Amostrado	Concentração (mg/m^3)			
		Benzeno	Etilbenzeno	Tolueno	m-Xileno
24	Golf ímpar e Fox par e ímpar	ND	ND	ND	ND
25	Golf ímpar e Fox par e ímpar	ND	0,13	0,83	0,05
26	Fox ímpar	ND	0,13	0,22	0,06
27	Hotel 09	ND	0,14	ND	0,07
32	Hotel 07 e 09	ND	0,13	0,40	0,06
33	Índia 07 e 09	ND	0,13	0,54	0,07

ND – Não detectado

Nas Figuras 22 a 29 são mostrados alguns cromatogramas obtidos a partir da análise das amostras coletadas nos fiscais de pátio. As Figuras 22 e 23 mostram a diferença da intensidade iônica entre os analitos e do solvente. As Figuras 24 e 25 mostram a influência dos três isômeros meta, para e orto xileno, sendo o maior o do meta-xileno. Nas Figuras 26 a 29 são mostradas as variações das concentrações entre os analitos paras as diferentes amostras coletadas.

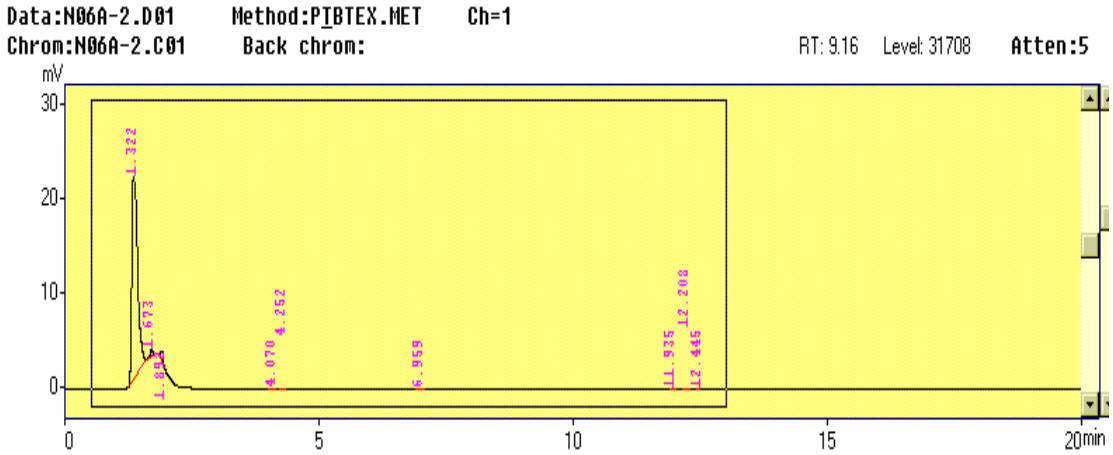

Figura 22 – Cromatograma da amostra 06

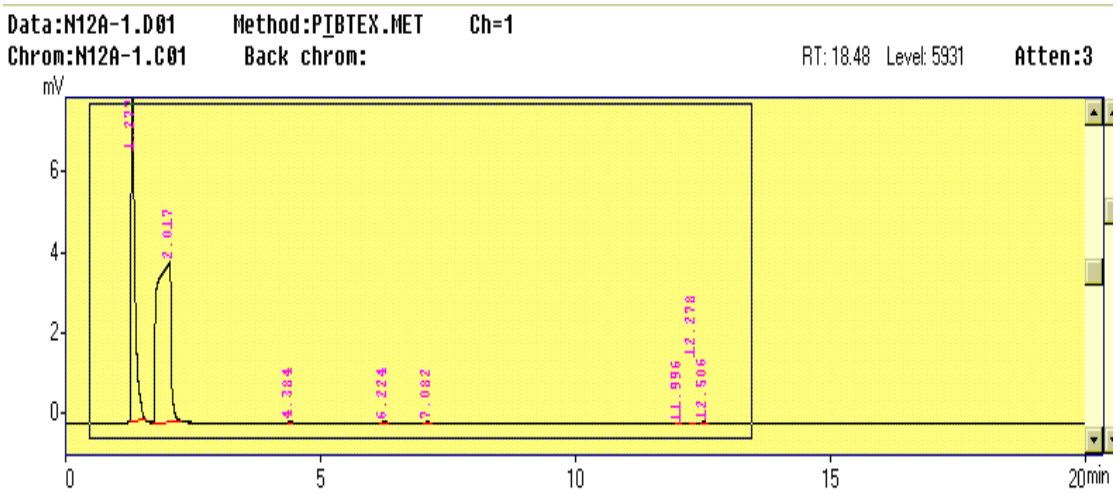

Figura 23 – Cromatograma da amostra 12

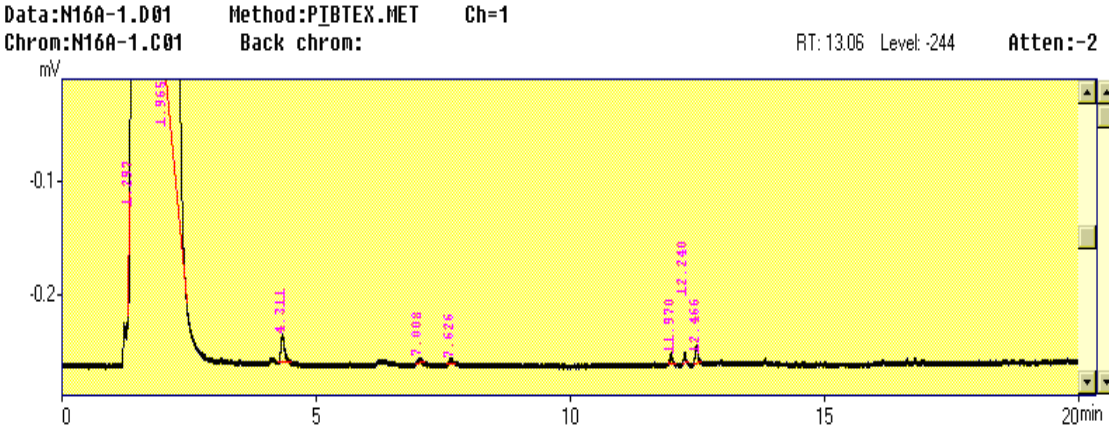

Figura 24 – Cromatograma da amostra 16

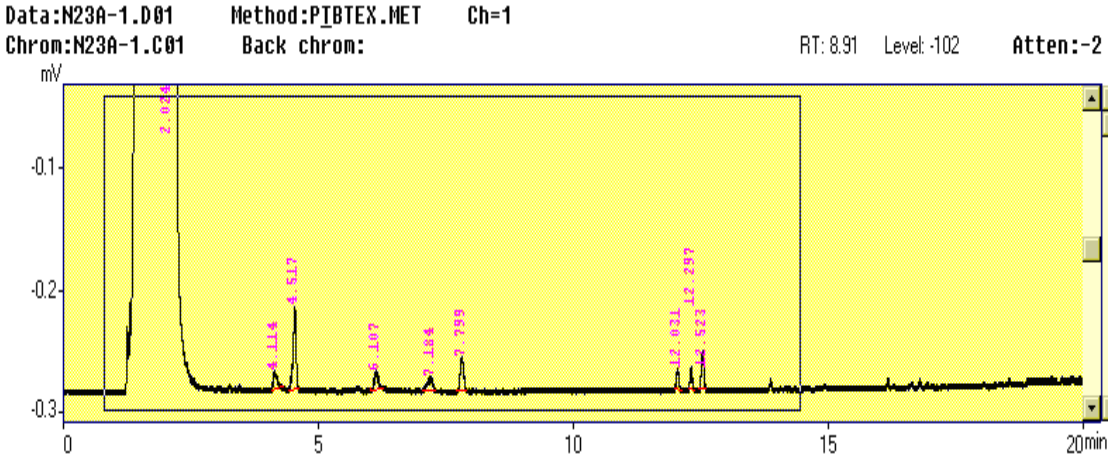

Figura 25 – Cromatograma da amostra 23

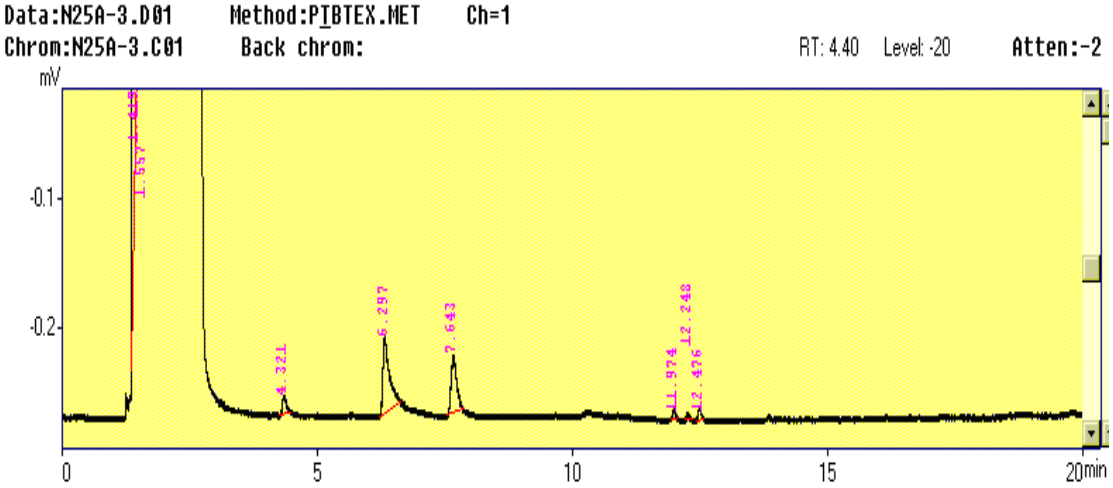

Figura 26 – Cromatograma da amostra 25

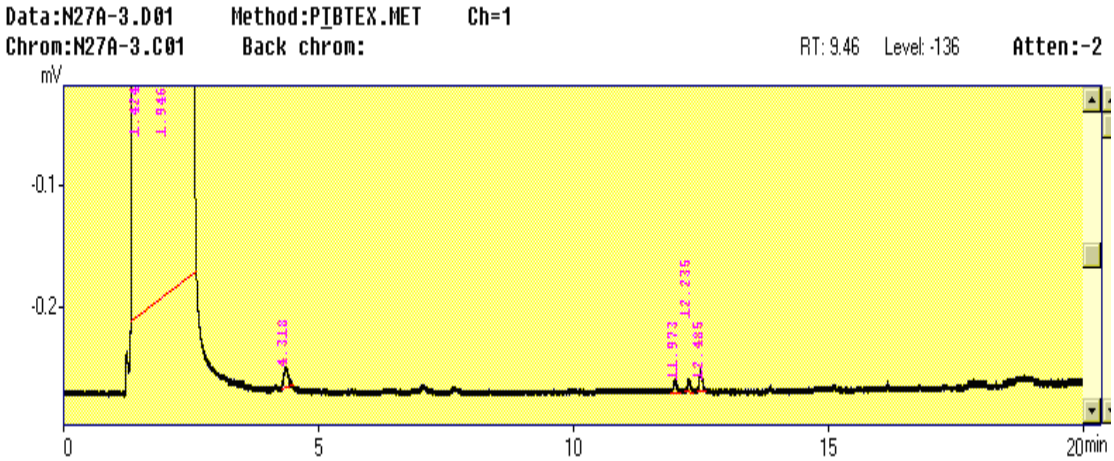

Figura 27 – Cromatograma da amostra 27

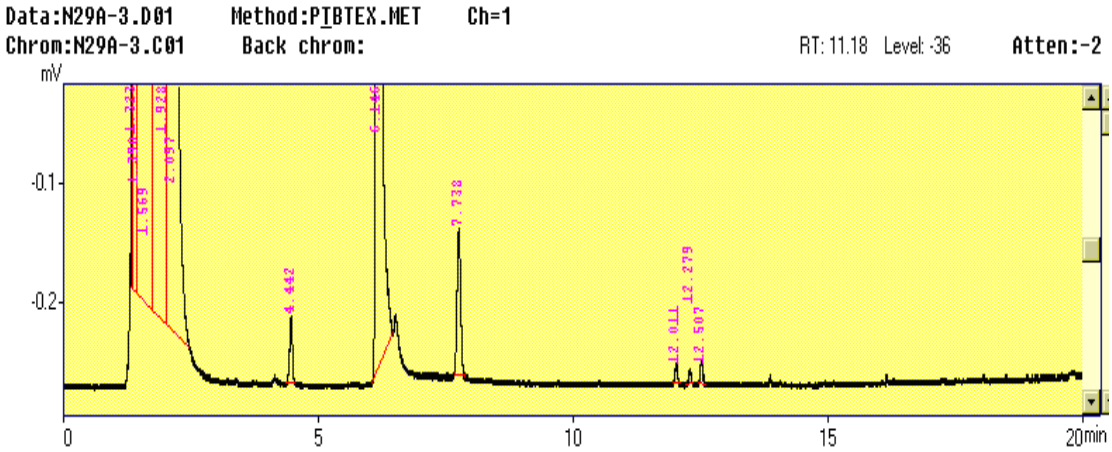

Figura 28 – Cromatograma da amostra 29

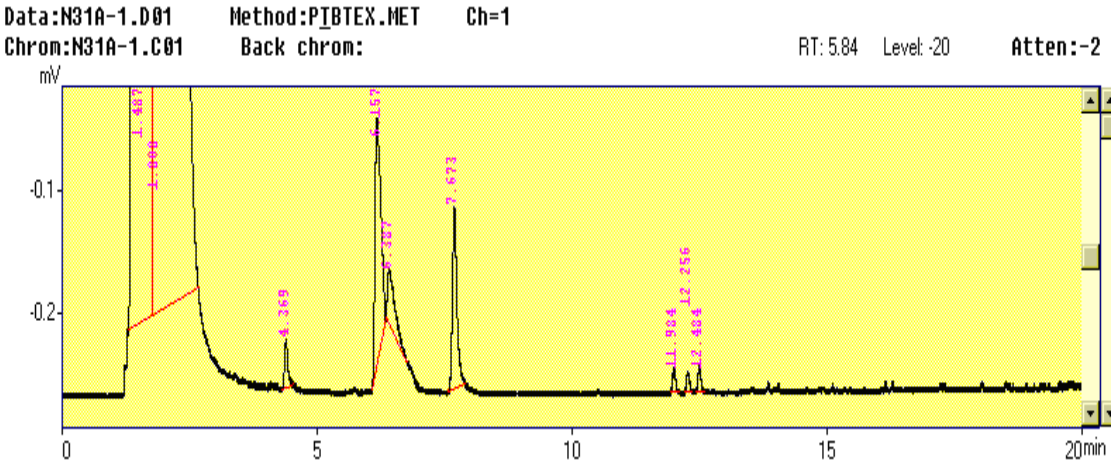

Figura 29 – Cromatograma da amostra 31

Nas Figuras 30 até 41 são mostradas as concentrações (mg/m^3) de tolueno, etilbenzeno e m-xileno, obtidas em cada pátio de manobra das aeronaves. O benzeno não foi detectado em nenhuma amostra coletada.

Cada gráfico denota a variação da concentração para cada composto orgânico volátil, tolueno, etilbenzeno e m-xileno em determinado local do aeroporto de Guarulhos em função ao número de amostra (ver Tabela 7, 8 e 9).

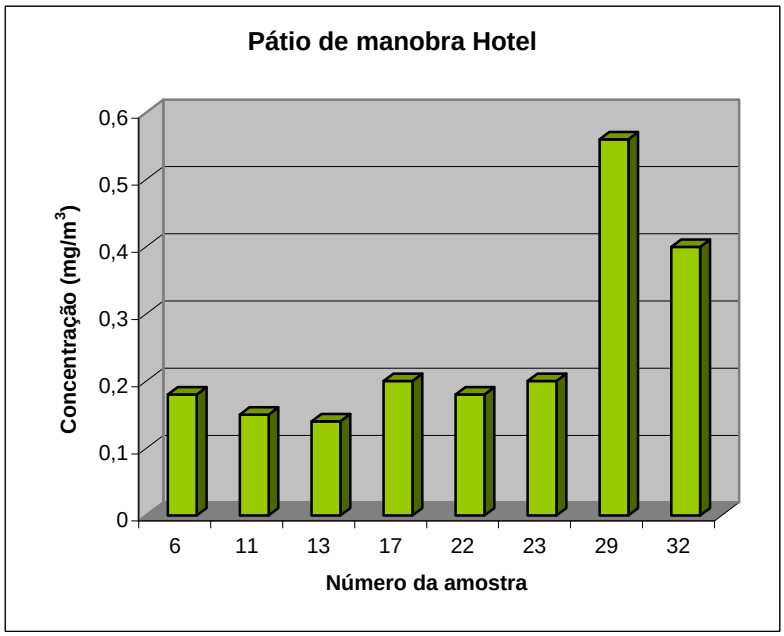

Figura 30 - Gráfico das concentrações de tolueno no pátio de manobra Hotel

Observa-se na Figura 30 que as concentrações de tolueno das amostras 29 e 32, coletadas no pátio de manobra Hotel, foram maiores em relação às concentrações obtidas nas amostras 06, 11, 13, 17, 22 e 23. As amostras 29 e 32 foram coletadas durante a madrugada, quando houve um aumento na movimentação de aeronaves no aeroporto e, nos pontos avaliados houve a chegada e aeronaves. Na amostra 17 a coleta foi realizada durante o dia, apesar de ter ocorrido a saída de uma aeronave a concentração de tolueno ficou abaixo das obtidas nas amostras 29 e 32.

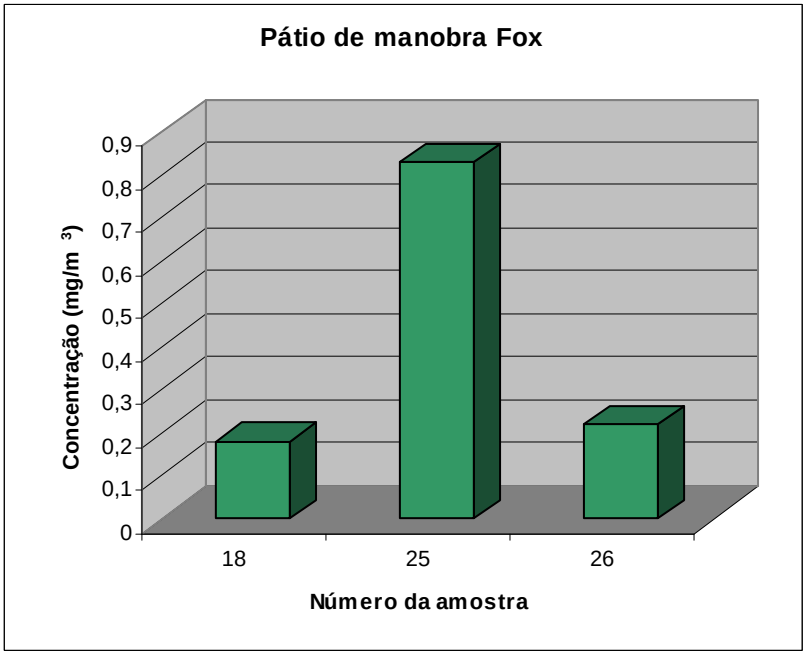

Figura 31 - Gráfico das concentrações de tolueno no pátio de manobra Fox

Observa-se na Figura 31 que a concentração de tolueno obtida na amostra 25 ficou acima das concentrações obtidas nas amostras 18 e 26. Durante a coleta da amostra 25, no período da madrugada, houve a chegada de aeronave no local.

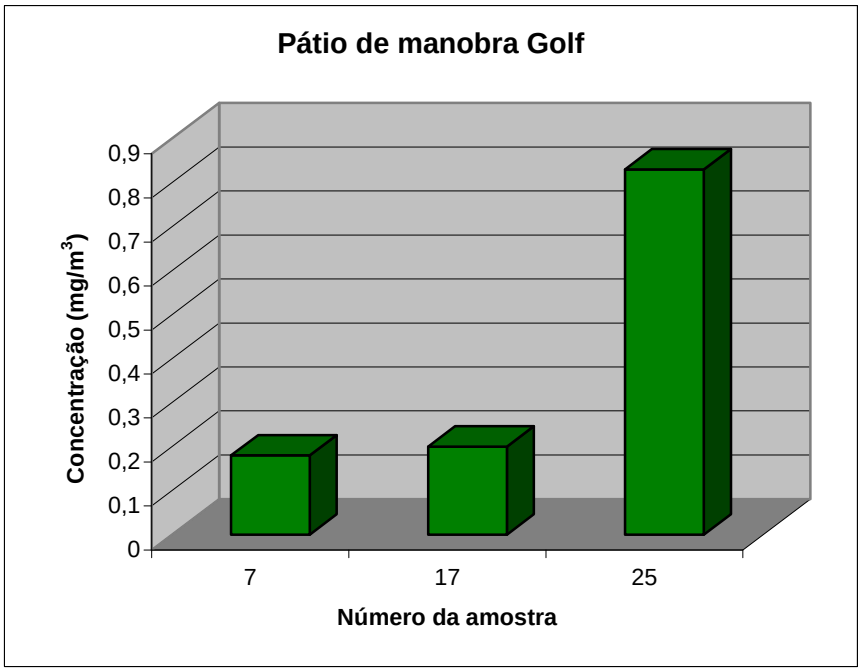

Figura 32 - Gráfico das concentrações de tolueno no pátio de manobra Golf

Observa-se na Figura 32 que a concentração de tolueno obtida na amostra 25 ficou acima das concentrações obtidas nas amostras 07 e 17. Durante a coleta da amostra 25, no período da madrugada, houve a chegada de aeronave no local. Na amostra 17 a coleta foi realizada durante o dia, apesar de ter ocorrido a saída de uma aeronave a concentração de tolueno ficou abaixo da obtidas na amostra 25.

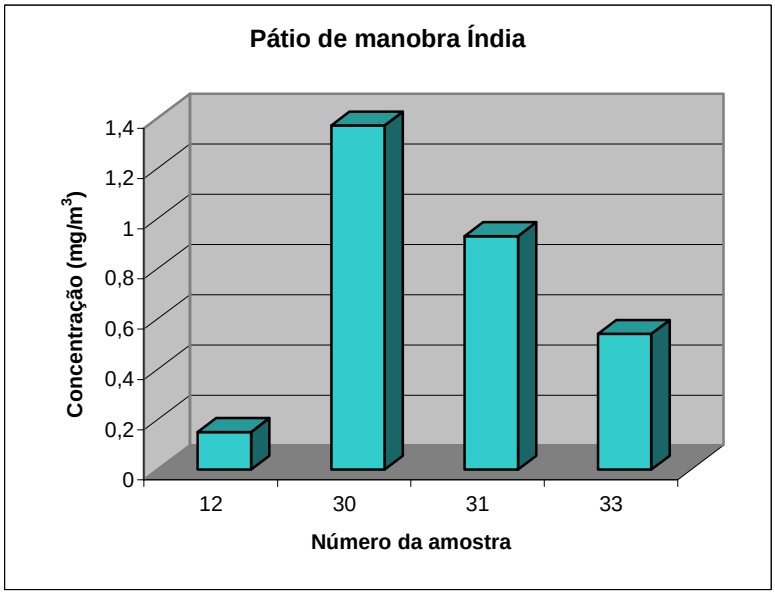

Figura 33 - Gráfico das concentrações de tolueno no pátio de manobra Índia

Observa-se na Figura 33 que a concentração de tolueno na amostra 12 está abaixo das concentrações obtidas nas amostras 30, 31, e 33. Durante a coleta da amostra 12, realizada no período diurno, não houve movimentação de aeronaves no pátio de monobra Índia. Nos períodos da noite (amostras 30 e 31) e da madrugada (amostra 33) houve movimentação de aeronaves no pátio durante a coleta.

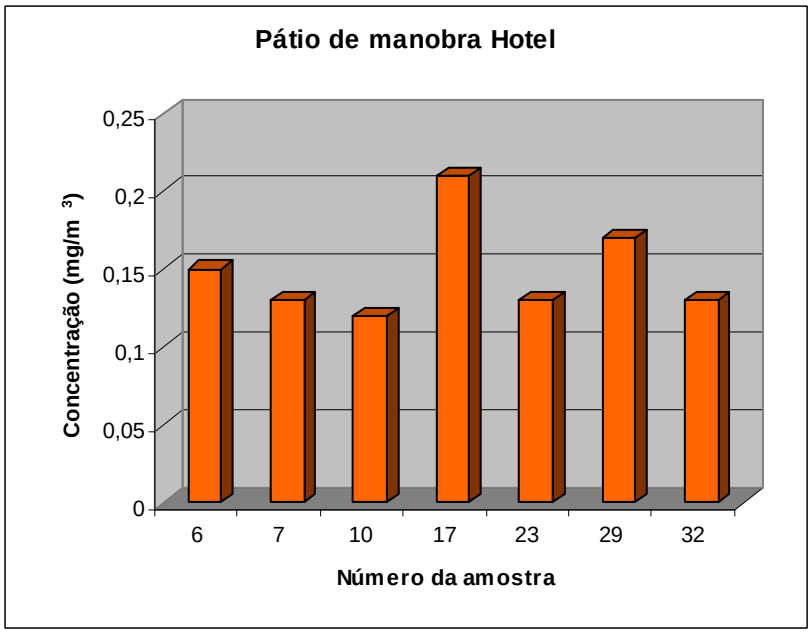

Figura 34 - Gráfico das concentrações de etilbenzeno no pátio de manobra Hotel

Na Figura 34 observa-se que as concentrações de etilbenzeno obtidas nas amostras 17, 29 e 32 foram maiores em relação às concentrações obtidas nas amostras 06, 07, 10 e 23. As amostras 17, 29 e 32 foram coletadas durante a chegada e movimentação de aeronave no pátio de manobra Hotel.

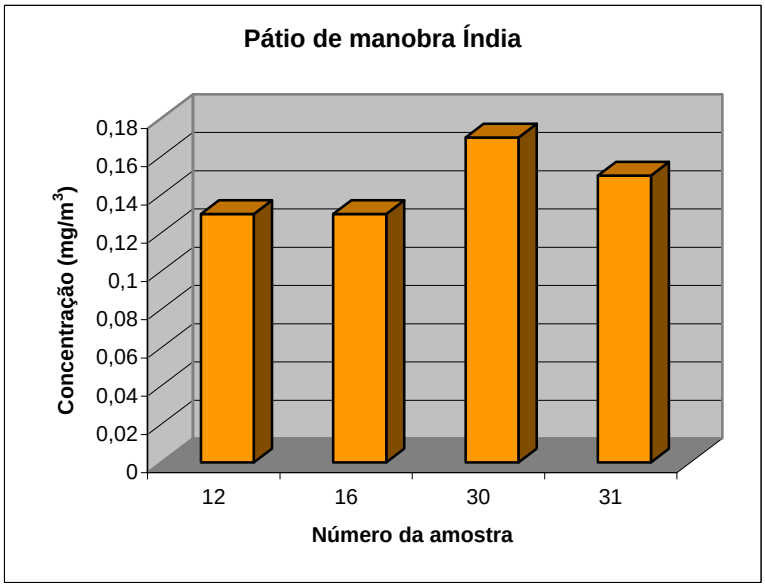

Figura 35 - Gráfico das concentrações de etilbenzeno no pátio de manobra Índia

Na figura 35 observa-se que houve um aumento nas concentrações de etilbenzeno das amostras 30 e 31 em relação às amostras 12 e 16. Durante a coleta das amostras 30 e 31, no período da noite, houve a movimentação e chegada de aeronave.

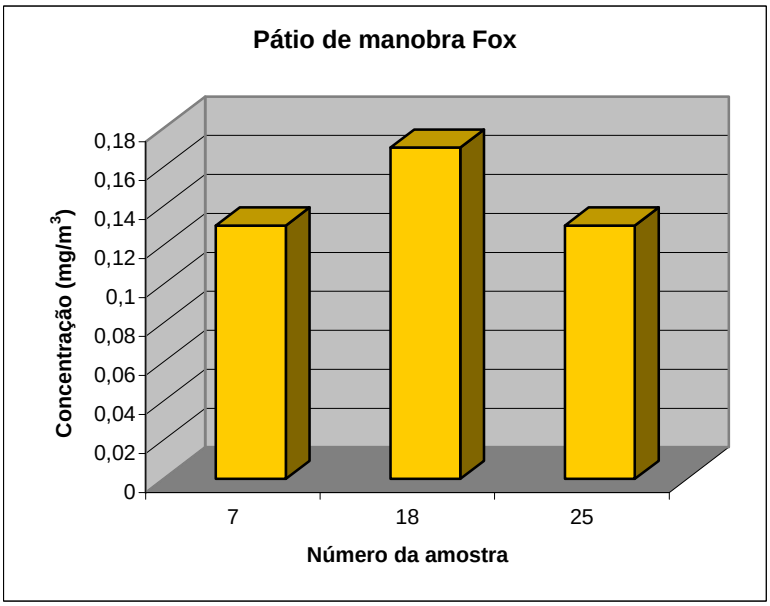

Figura 36 - Gráfico das concentrações de etilbenzeno no pátio de manobra Fox

Na Figura 36 observa-se que a concentração de etilbenzeno obtida na amostra 18 ficou acima das concentrações obtidas nas amostras 07 e 25, apesar de que durante a coleta das três amostras ter ocorrido movimentação de aeronave no pátio de manobra.

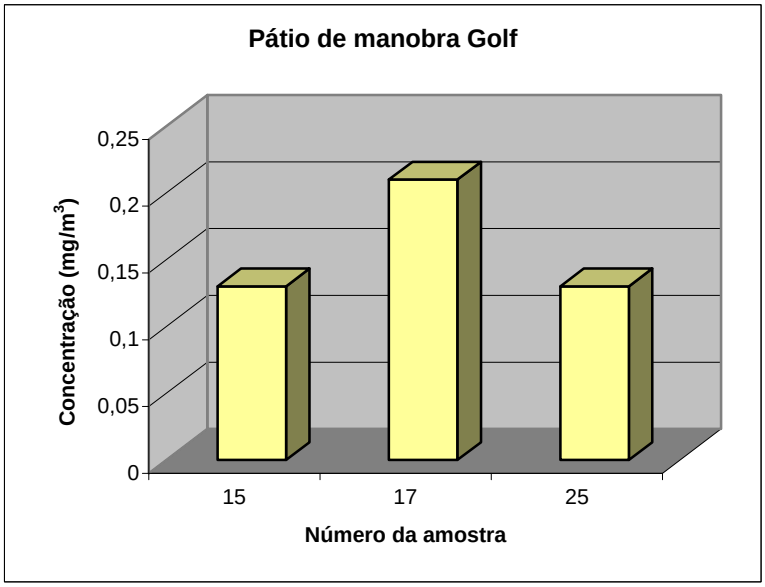

Figura 37 - Gráfico das concentrações de etilbenzeno no pátio de manobra Golf

Na Figura 37 observa-se que a concentração etilbenzeno obtida na amostra 17 ficou acima das concentrações obtidas nas amostras 15 e 25. Durante a coleta da amostra 15 não houve movimentação de aeronave no pátio de monobra Golf.

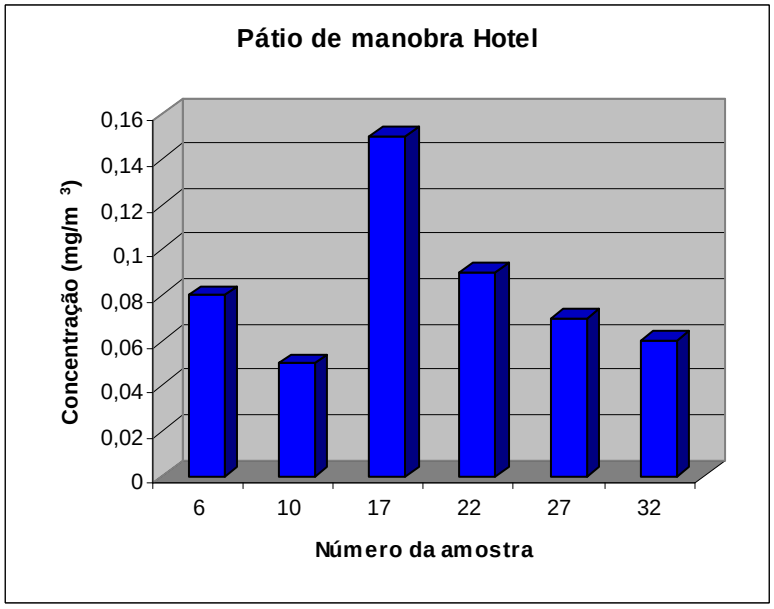

Figura 38 - Gráfico das concentrações de m-xileno no pátio de manobra Hotel

Observa-se que na Figura 38 apesar de ter ocorrido movimentação e chegada de aeronave durante a coleta das amostras 17 e 32, apenas a concentração de m-xileno na amostra 17 foi maior.

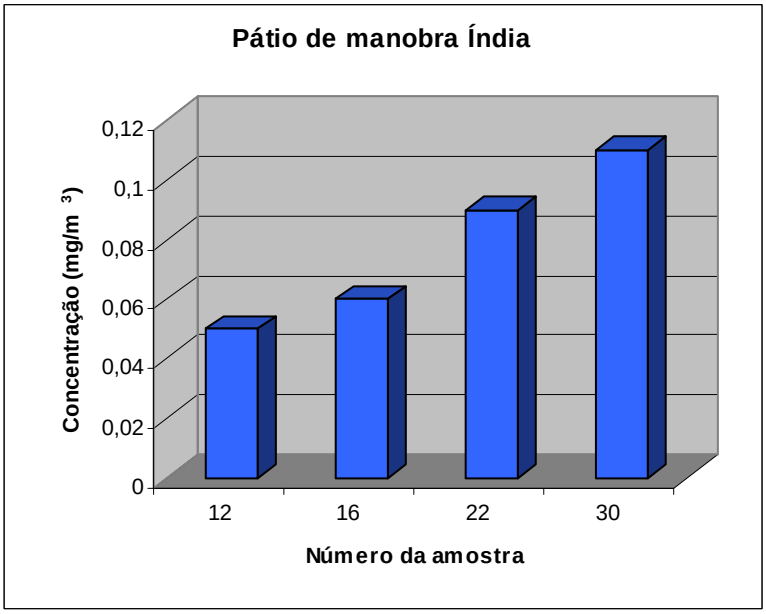

Figura 39 - Gráfico das concentrações de m-xileno no pátio de manobra Índia

Na Figura 39 observa-se que a concentração de m-xileno obtida na amostra 30 ficou acima das amostras 12, 16 e 22. Durante a coleta das amostras no pátio de manobra Índia somente houve movimenta de aeronave no período de coleta da amostra 30.

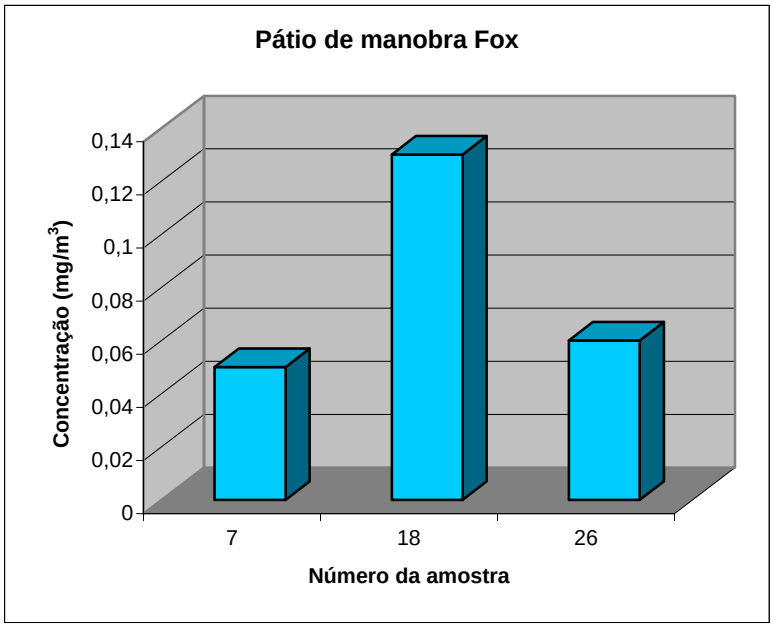

Figura 40 - Gráfico das concentrações de m-xileno no pátio de manobra Fox

Observa-se na Figura 40 que houve um aumento na concentração de m-xileno da amostra 18. Durante a coleta da amostra 18 no pátio de manobra ocorreu a movimentação e chegada de aeronave no local.

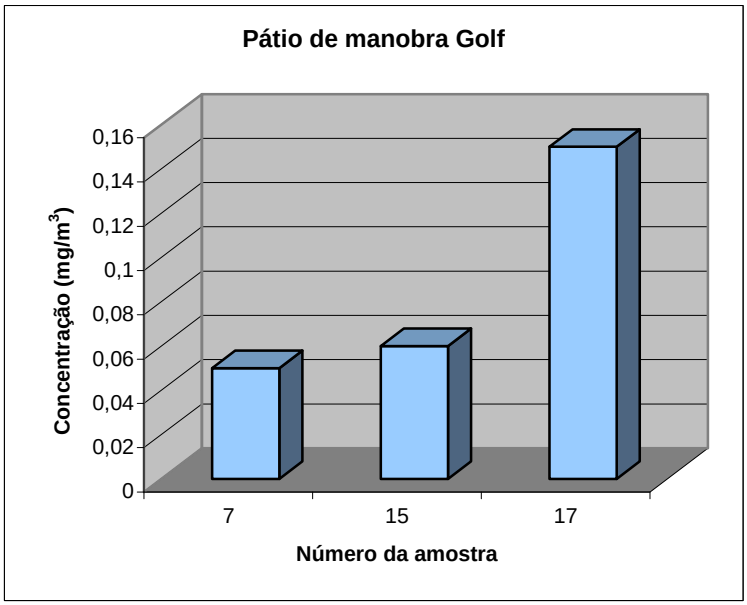

Figura 41 - Gráfico das concentrações de m-xileno no pátio de manobra Golf

Observa-se na Figura 41 que a concentração de m-xileno no pátio de manobra Golf foi maior na amostra 17, que ocorreu durante a movimentação e chegada de aeronave.

No pátio de manobras das aeronaves “Juliet” as concentrações de tolueno, etilbenzeno e m-xileno são as mesmas obtidas no pátio de manobra “Índia”, pois o fiscal de pátio estava desenvolvendo suas atividades nestes dois pátios no dia em que foi feita a coleta das amostras.

Os brancos de campo (amostras 01, 08, 09, 20, 28, 34 e 35) não apresentaram níveis de contaminação, dispensando o débito de resíduo de benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno dos resultados das amostras.

Nos pátios de manobra, Hotel e Índia, verifica-se que houve um aumento nas concentrações de tolueno, etilbenzeno e m-xileno.

- Observou-se a existência de compostos orgânicos voláteis, tolueno, etilbenzeno e m-xileno nos pontos e área amostrados, exceto o benzeno.

- Analisando a amostra 17 verifica-se o aumento das concentrações de etilbenzeno, tolueno e xileno pode ter ocorrido devido à saída de uma aeronave do local. Quando a aeronave está saindo dos "*fingers*", locais onde as aeronaves estacionam, para a pista de decolagem, o fiscal de pátio responsável, acompanha a aeronave até a saída do pátio de manobra, o qual aconteceu no momento em que estava sendo feita a amostragem deste local.

- Nas amostras 21, 25, 29, 30, 31, 32 e 33 onde houve um aumento na concentração de tolueno, etilbenzeno e xileno, são locais onde pode haver maior movimentação de aeronaves, principalmente nos turnos da noite e madrugada, onde há um aumento nos pousos e decolagens de aeronaves, além do aumento na movimentação de veículos de transporte de bagagem, abastecimento, entre outros que dão suporte as aeronaves.

Na Figura 42 estão indicados os pontos onde houve um aumento na concentração de tolueno, etilbenzeno e m-xileno.

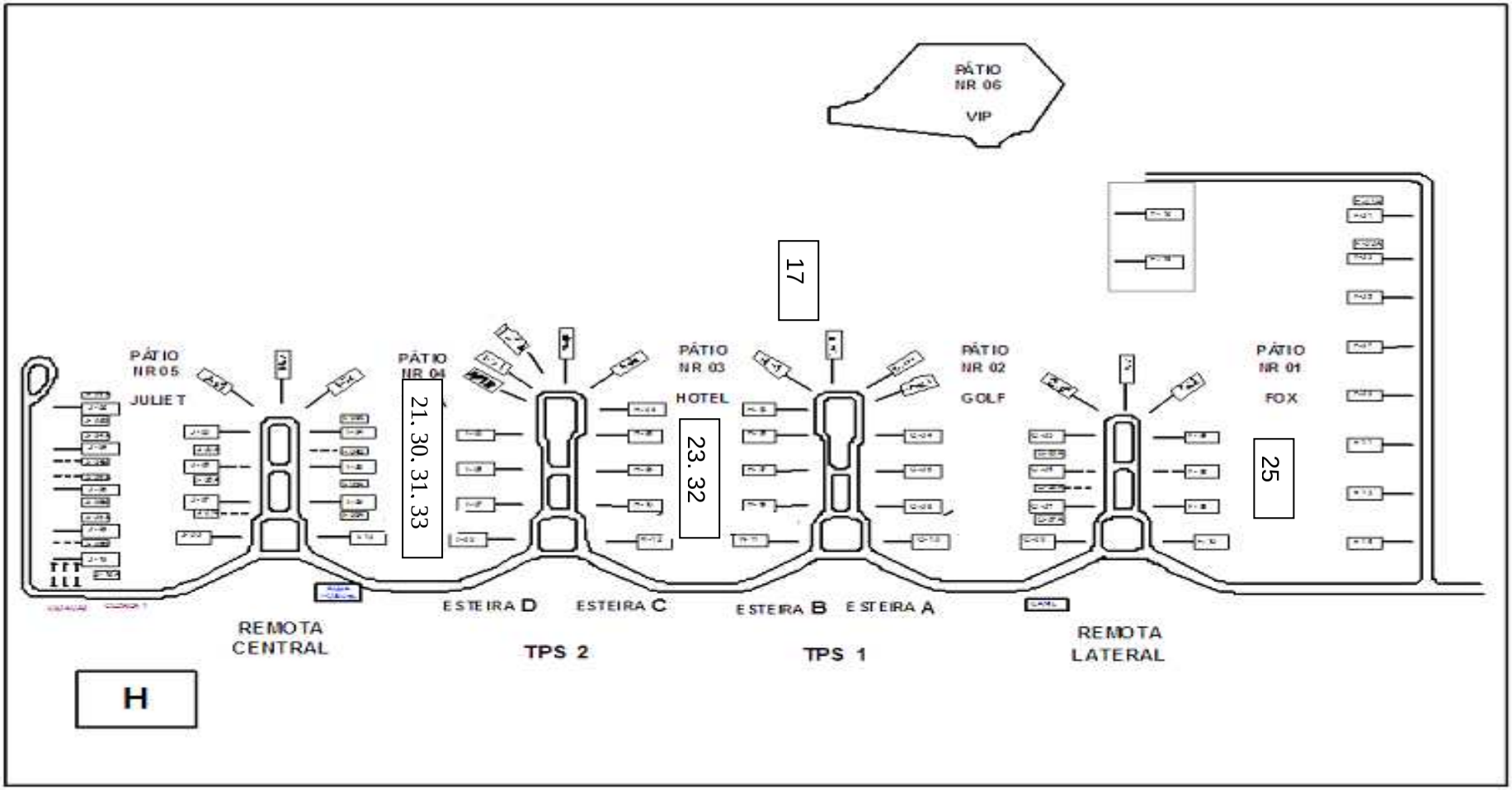

Figura 42: Croqui dos pátios de manobra indicando os pontos 17, 25, 29, 30, 31 32, 33, onde foram encontrado aumento nas concentrações de tolueno, etilbenzeno e m-xileno.

6 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho foram:

- A metodologia adotada mostrou-se eficiente, pois foi possível obter concentrações das substâncias analisadas, mesmo com valores baixos, até 3,3 mg/m^3.

- Numa avaliação ambiental de compostos orgânicos voláteis é importante observar algumas variáveis que podem interferir na amostragem. Uma destes variáveis é o volume de ar amostrado, que segundo o método adotado para o benzeno o volume mínimo amostrado é de 5 litros e o máximo de 30 litros. Para o etilbenzeno é de 1 litro no mínimo e 24 no máximo. Para o m-xileno é de 2 litros no mínimo e de 23 no máximo e para o tolueno de 1 litro no mínimo e 8 litros no máximo. Analisando os volumes recomendados pelo método observou-se que para uma avaliação ambiental dos compostos orgânicos voláteis, o máximo volume de tolueno que se pode amostrar é baixo em relação às outras substâncias. Neste caso estudado, devido aos resultados obtidos, deve-se realizar uma amostragem utilizando um tubo de carvão ativo para o tolueno e outro para amostrar o benzeno, etilbenzeno e xileno.

- Sugere-se que em casos de acidentes e situações, não rotineiras, onde possa haver exposição a estes agentes, os fiscais de pátio utilizem mascaras respiratórias apropriadas aos compostos orgânicos voláteis.

- Para futuras instalações ou reformas do aeroporto de Guarulhos sugere-se um estudo do local, levando em consideração a melhor dispersão de contaminantes, para não gerar locais de aumento de concentrações de poluentes.

- Os parâmetros analíticos utilizados para a validação da metodologia empregada para as análises química das amostras foram insuficientes para

garantir que as concentrações ambientais são representativas da exposição ocupacional ao benzeno, etilbenzeno, tolueno em-xileno dos fiscais de pátio do Aeroporto Internacional “André Franco Montoro” (Cumbica/Guarulhos/São Paulo). Sugere-se uma avaliação ambiental de benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos abrangendo um período maior da jornada de trabalho e um maior número de trabalhadores, além da utlização de métodos analíticos mais precisos e exatos, por exemplo, a espectrometria de massa (MS), cromatografia gasosa (GC), infravermelho (FTIR) entre outros.

- As máximas concentrações obtidas nas análises químicas de BETX, utilizando metodologia empregada, foram de até 1,37 mg/m^3 de tolueno, 0,21 mg/m^3 de etilbenzeno e 0,15 mg/m^3 de m-xileno, os quais estão abaixo do limite máximo de exposição no ser humano. O benzeno não foi detectado no ambiente avaliado do aeroporto em teores de até 3,3 mg/m^3.

7 REFERÊNCIAS

1 MACHADO, Rogério A. Avaliação de compostos orgânicos voláteis em ambientes interiores climatizados. Tese de doutorado da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, SP, 2003

2 CICCIOLI, P.; BRANCALEONI, E.; CECINATO, A.; DI PALO, C.; BUTTINI, P.; LIBERTI A. Fractionation of polar polynuclear aromatic hydrocarbons present in industrial emissions and atmospheric samples and their determination by gas chromatography-mas spectrometry. *J. Cromatogr.*, v. 351, p. 451-464, 1986.

3 [EPA] Environmental Protection Agency – About air toxics. Disponível em: http://www.epa.gov. Acesso em: 14 de fevereiro de 2008.

4 MARTINS, L. C.; LATORRE, M. R. D. O.; CARDOSO, M. R. A. Air pollution and emergency room visits due to pneumonia and influenza in São Paulo, Brasil. *Rev. Saúde Pública*, v. 36, n. 1, p. 88-4, 2002.

5 PICELI, P. C. Quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no ar de ambientes ocupacionais, Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2005.

6 RITCHIE, GD; STILL KR, ROSSI III, J; BEKKEDAL, MY-V; BOBB, AJ. ARFSTEN, DP. Biological and Health Effects of Exposure to Kerosene-based Jet Fuels and Performance Additives. *J Toxicol Environ Health, Part B: Critical Reviews,* 6(4): 357-451, 2003.

7 TESSERAUX, I. Risk factors of jet fuel combustion products. *Toxicology Letters* 149: 295-300, 2004.

8 TUNNICLIFFE, W.S.; O`HICKEY, S.P.; FLETCHER, T.J.; MILES, J.F.; BURGE, P.S.; AYRES, J.G. Pulmonary function and respiratory symptoms in a population of airport workers. *Occupational Environmental Medicine*, 56: 118-123, 1999.

9 [ATSDR] - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Appendix A: Background Information for jet fuels.* 5p., 2002.

10 [ACGIH] AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS, Industrial Hygiene, Environmental, Ocupational Health,

Online publications, 1998. Disponível em: http://www.acgih.org. Acessado em janeiro de 2008

11 CARLTON, G.N.; SMITH, L.B. Exposures to jet fuel and benzene during aircraft fuel tank repair in the U.S. Air Force. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, v.15(6): 485-491, 2000.

12 KOBAYASHI, A AND KIKUKAWA, A. Increased formaldehyde jet engine exhaust with changes to JP-8, lower temperature, and lower humidity irritates eyes and respiratory tract. *Aviation Space Environ Med* 71: 396-399, 2000.

13 MIYAMOTO, Y. Eye and respiratory irritants in jet engine exhaust. *Aviation Space Environ Med 57: 1104-1108, 1986.*

14 SMITH, L.B.; BHATTACHARYA, A.; LEMASTERS, G.; SUCCOP, P.; PUHALA, E.; MEDVEDOVIC, M.; JOYCE, J. Effect of chronic low-level exposure to jet fuel on postural balance of US Air Force Personnel. *Journal of Occupational and Environmental Medicine,* v.39(7): 623-632, 1997.

15 YANG, C.-Y; WU, T-N; WU, J-J; HO, C-K and CHANG, P-Y. Adverse respiratory and irritant health effects in airport workers in Taiwan. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part* A, 66: 799-806*,* 2003.

16 LINDBERG, D.E.; CASTLEBERRY, J.; PRICE, R.O. *A Human Health Risk Assessment of John Wayne and Proposed Orange County International Airports in Orange County,* California, 2000.

17 [EPA] Environmental Protection Agency – Bureau of Air – *Final Report Chicago O´Hare Airport, Air Toxic Monitoring Program, June – December, 2000.* Illinois, May, 2002.

18 EGEGHY, P.P.; HAUF-CABALO, L.; GIBSON, R.; RAPPAPORT, S.M. Benzene and naphthalene in air and breath as indicators of exposure to jet fuel. *Occupational Environmental Medicine*, 60: 969-976, 2003.

19 PESQUERO, C. R. Avaliação ambiental de compostos orgânicos aromáticos presentes em atmosferas industriais, Tese de doutorado do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, SP, 2001.

20 ATLAS. Manuais de legislação – Segurança e medicina do trabalho. 50ª ed. São Paulo: Atlas, 2002.

21 [27][ACGIH] AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS, Industrial Hygiene, Environmental, Ocupational Health, Online publications, 2004. Disponível em: http://www.acgih.org. Acessado em janeiro de 2008.

22 CORTEZ, B. Introdução aos métodos cromatográficos – Análise instrumental. Disponível em: http://www.slideshare.net. Acessado em abril de 2008.

23 CARVALHO, M. I.; SILVA, A. D. G.; JESUS, E. S. Monitoramento da qualidade do ar no Estado do Rio de Janeiro, In: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar, Canoas, RS; 2003.

24 RIBANI, M, BOTTOLI, C. B. G., MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. Química Nova, v27, n 5, 771-780,2004.

25 [ANVISA] – Agência Nacional de Vigilância Sanitária; *Resolução RE n° 899*, de 29/05/2003.

26 [INMETRO] – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; *Orientações sobre validação de Métodos de Ensaios Químicos*, DOQ-CGCRE-008,2007.

27 [ICH] – International Conference on Harmonisation; Validation of Analytical Procedures. Disponível em http://www.ich.org. Acesso em 10 de março de 2008.

28 FERREIRA, SÉRGIO L.; SANTOS, ANTÔNIO M.; POLITO, WAGNER L.; SOUZA, GUSTAVO R.; MARTINS, KEYLL C. R.; SILVA, MARCUS V. I.; Análise comparativa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna de ignição por compressão. Disponível em http://www.fipai.org.br. Acesso em 22 de janeiro de 2008.

ANEXO 1

Método 1501 do Manual de Métodos Analíticos do National Institute for Occupational Safety and Health

NIOSH, 2003