

Copyright 2009, Encontro Regional de Higiene Ocupacional – ERHO

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação no *II Encontro Regional de Higiene Ocupacional*, realizado no período de 15 a 17 de junho de 2009, em Salvador. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pela Comissão Técnica do evento. O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pela Comissão Técnica do II ERHO. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões dos organizadores. É de conhecimento e aprovação do(s) autor (es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais do *II Encontro Regional de Higiene Ocupacional*.

Resumo

O método convencional para a determinação de compostos orgânicos voláteis (COVs) em ambientes de trabalho, inclusive o benzeno, consiste na coleta em tubos de carvão ativado, extração com solvente apropriado e análise por cromatografia a gás com detector de ionização em chama (CG-FID). O dissulfeto de carbono (CS₂) é o solvente mais amplamente utilizado para esse propósito, por apresentar excelente eficiência de desorção (ED) para uma grande variedade de compostos orgânicos e não causar interferência na maioria dos cromatogramas. Entretanto, apresenta alta toxicidade e volatilidade, elevado custo e sua comercialização está proibida. Neste trabalho, a *N,N*-Dimetilformamida (DMF) foi testada como solvente de desorção do Benzeno, em misturas contendo Ciclohexano, Tolueno, Etilbenzeno, Metilisobutilcetona e Metiletilcetona, tendo apresentado ED compatível com a recomendação do National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), dos EUA (>75%). Considerando sua menor volatilidade e, conseqüentemente, menor risco de inalação, sua menor toxicidade e seu baixo custo, a *N,N*-Dimetilformamida pode ser considerada uma alternativa ao uso do CS₂ para a desorção dos COVs testados neste estudo.

Abstract

The conventional method for determination of volatile organic compounds (VOCs) in occupational environments, including benzene, consists on the collection by activated charcoal tubes, appropriate solvent extraction and analysis by gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID). Carbon disulfide (CS₂) is the most widely used solvent for this purpose by its excellent desorption efficiency (DE) for a large variety of organic compounds and don't cause interferences in most chromatograms. However, it shows high toxicity, volatility and cost and its commercialization is forbidden. In this work, *N,N*-Dimethylformamide (DMF) was tested as a desorption solvent for Benzene, in mixtures containing Cyclohexane, Toluene, Ethylbenzene, Methylisobutylketone and Methyl ethylketone, indicating a DE compatible with USA - National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) recommendation (>75%). Considering its less volatility and consequent lower risk of inhalation, its less toxicity and lower cost, *N,N*-Dimethylformamide can be considered an alternative for desorption of the VOCs tested in this paper.

1. Introdução

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são amplamente utilizados no nosso cotidiano, sendo empregados em vários ramos de atividades industriais e, até mesmo, em atividades domésticas. Também constituem uma classe de poluentes do ar que são predominantemente emitidos na atmosfera pela frota veicular (combustão de combustíveis fósseis e perdas evaporativas), mas que, segundo Souza et al (2002), também podem ser gerados naturalmente por processos metabólicos de certos tipos de vegetais. Em ambientes internos, podem ser emitidos por fontes variadas como tecidos, cortinas, carpetes, adesivos, tintas e material de limpeza. Estes compostos têm recebido atenção especial em estudos de poluição do ar de ambientes de trabalho, pois ingressam no organismo de trabalhadores expostos, pelas principais vias de ingresso, que são a inalação e a absorção cutânea, podendo causar danos à saúde dos mesmos. Os COVs geralmente são substâncias tóxicas, depressoras do sistema nervoso central, irritantes da pele, olhos e vias respiratórias. Alguns deles são tóxicos para o fígado e rins e cancerígenos para os seres humanos. O benzeno, segundo várias referências (IARC, 1987, Carvalho et. al., 1995, ACGIH, 2007, FUNDACENTRO, 2005), é classificado como

carcinogênico humano confirmado, e segundo Lanyon et. al. (2005), tem contribuído para o adoecimento e óbito de muitos trabalhadores ao longo do último século. Entre os compostos aromáticos, o benzeno é considerado como um dos poluentes mais perigosos e, em estudo realizado por Freitas e Arcuri (1997), foi relacionado à ocorrência de leucemia mielóide. Dependendo da concentração e do tempo de exposição, os COVs podem causar desde sonolência, tontura e fadiga, até morte, conforme destacado por Harper (2000).

A determinação das concentrações de COVs no ar se faz necessária para: conhecer as fontes de emissão e os mecanismos de transporte dos poluentes no ar; contribuir para investigações relacionadas a efeitos à saúde e sua prevenção; analisar a concordância das concentrações atmosféricas nos locais de trabalho e na zona respiratória dos trabalhadores com valores de referência tecnológicos e limites de exposição ocupacional; contribuir para a garantia da qualidade do ar de ambientes internos e externos; avaliar a eficácia das medidas de controle das emissões. Neste contexto, o monitoramento ambiental se apresenta como uma ferramenta importante para identificar e quantificar possíveis contaminantes presentes no ar ambiente, além de servir como instrumento de avaliação da eficiência dos procedimentos de controle de emissões para os ambientes de trabalho. Como parte dos programas de prevenção da exposição dos trabalhadores aos agentes químicos, que devem ser implementados pelas empresas, em obediência à legislação de Segurança e Saúde do Trabalhador vigente, se faz necessário quantificá-los e compará-los aos valores de referência tecnológicos ou limites de exposição ocupacional definidos por lei. No Brasil, esses limites de concentração são estabelecidos pelas Normas Regulamentadoras nº 9 e 15 do Ministério do Trabalho e Emprego, esta última através dos seus Anexos 11, 12 e 13A.

Conforme destacam Lepera e Colacioppo (2002), o procedimento mais utilizado para estimar a concentração de poluentes em ambientes de trabalho foi proposto na década de 60 e aperfeiçoado na década de 70. A técnica consiste em aspirar um volume conhecido de ar através de um tubo preenchido com um adsorvente, no qual os poluentes ficam adsorvidos. As substâncias retidas são, então, extraídas com um solvente apropriado e analisadas por cromatografia a gás.

O método para o monitoramento ocupacional de vários COVs sugerido pelo NIOSH (métodos NIOSH 1500 e 1501) e adotado mundialmente consiste na coleta destes compostos no ar, em fase vapor, na zona respiratória dos trabalhadores, ou a 1,5 m do solo, para monitoramentos estacionários, em tubos contendo 100/50mg de carvão ativo acoplados a uma bomba de baixa vazão, previamente calibrada em vazões definidas pelos métodos. As amostras são dessorvidas com dissulfeto de carbono (CS_2) por cerca de 30 minutos e posteriormente analisados por cromatografia a gás com detector de ionização em chama. Para este propósito, o solvente deve ser capaz de extrair o(s) analito(s) do adsorvente com um alto grau de eficiência. Para que um solvente de dessorção seja considerado satisfatório, o NIOSH define que a ED do analito deve ser maior ou igual a 75%.

O CS_2 é um solvente utilizado para vapores de compostos orgânicos não polares ou fracamente polares coletados sobre carvão ativo, apresentando uma elevada ED desses compostos. Este solvente apresenta um tempo de retenção muito curto e baixa sensibilidade ao CG-FID, o que justifica a sua ampla utilização. Segundo Matsumura (1996), para compostos de maior polaridade como álcool e fenol, o CS_2 mostra uma menor ED.

Conforme informações publicadas pelo New Jersey Department of Health and Senior Services, em exposições agudas ao CS_2 , podem ocorrer irritação e queimaduras em contato com a pele ou olhos, além de ocorrência de dor de cabeça, náusea, tontura, fadiga, falta de consciência e óbito. Os efeitos da exposição crônica ao composto podem resultar em diminuição da fertilidade em homens (anormalidades em espermatozoides) e mulheres (aborto espontâneo), problemas cardiovasculares, danos ao sistema nervoso central causando perda de coordenação motora em braços e pernas, depressão, ansiedade e irritabilidade, além de afetar fígado e rins.

Sua alta toxicidade combinada com uma alta pressão de vapor (275 mmHg a 20 °C) justifica a dificuldade em se evitar a exposição humana aos vapores do CS_2 . Além disso, a possível evaporação do CS_2 durante o procedimento de extração se constitui numa possível fonte de erro. O CS_2 é classificado como tóxico e inflamável. Derivado de enxofre e hidrocarbonetos do petróleo apresenta benzeno como impureza, o que representa um problema perante a iminente necessidade de redução dos limites de detecção dos métodos. A concentração de benzeno no CS_2 de alta pureza corresponde a uma faixa de 1,0 a 50 µg/mL, a depender do fabricante. A utilização do reagente com maior grau de pureza eleva significativamente o custo do produto e, conseqüentemente, da análise.

Ainda segundo o New Jersey Department of Health and Senior Services, a N,N-Dimetilformamida (DMF) é classificada como inflamável e sua via de ingresso pode se dar através da pele ou por inalação. Quanto a sua toxicidade, a exposição aguda a DMF pode causar irritação aos olhos, pele, nariz e garganta, podendo resultar em perda de apetite, dores estomacais, náusea e vômito. A exposição à DMF por longos períodos pode causar problemas relacionados ao sistema reprodutor, aos rins e fígado, além de afetar o sistema cardiovascular e sistema nervoso central.

A N,N-Dimetilformamida (DMF) tem sido testada como um solvente alternativo para a dessorção de compostos orgânicos voláteis (COVs). A DMF apresenta menor pressão de vapor (2,65 mmHg a 20 °C), quando comparado ao CS_2 e esta característica indica que a DMF oferece menor risco em relação à inalação. Em revisão, Lanyon et. al. (2005) destacam que, em trabalhos já publicados, analitos extraídos com DMF apresentaram maior estabilidade após a dessorção, quando comparados com a extração com CS_2 .

Neste trabalho, a N,N-Dimetilformamida (DMF) foi testada como solvente de dessorção do Benzeno(BZ), em misturas contendo Cicloexano (CH), Tolueno (TOL), Etilbenzeno (EtBz), Metilisobutilcetona (MIBC) e Metiletilcetona (MEC). As demais substâncias foram incluídas no intuito de representar algumas possíveis misturas com benzeno presentes nos diversos ambientes de trabalho de indústrias químicas e petroquímicas, buscando otimizar o método cromatográfico de separação desses possíveis interferentes e viabilizar o uso da DMF na determinação destes compostos.

2. Metodologia

Os testes de ED dos compostos de interesse sobre carvão ativo, foram realizados seguindo-se procedimento descrito na literatura (Krajewski et al, 1980, Evans e Horstman, 1981, Carvalho, 1993, NIOSH, 1977, OSHA). Resumidamente, quantidades determinadas dos compostos de interesse foram injetadas diretamente em tubos contendo 100 mg de carvão ativo utilizando microseringas de volumes variados. Para isto, foram preparadas soluções estoques da mistura, com concentrações conhecidas. Foram utilizados tubos adsorventes da marca SKC (Ref. 226-01, Lot 2000, SKC INC, USA) contendo 100 mg e 50 mg de carvão ativo, respectivamente na primeira e segunda seções. Para a utilização neste trabalho, a segunda seção (50 mg) foi previamente retirada dos tubos antes da injeção dos compostos para adsorção. Após a injeção, as extremidades dos tubos foram fechadas e os mesmos foram mantidos em local escuro, à temperatura ambiente, por uma noite para completa adsorção.

As quantidades injetadas de benzeno, apresentadas na tabela 2, corresponderam a uma faixa de concentrações no ar de aproximadamente 1/20 a 3 vezes o Valor de Referência Tecnológico (VRT), considerando o VRT de 1 ppm em volume, ou 3,19 mg/m³, para as indústrias químicas, petroquímicas e de petróleo. As massas injetadas nos tubos dos demais compostos corresponderam a concentrações bem abaixo dos respectivos níveis de ação dos mesmos. Estes níveis estão representados na tabela 1. As concentrações dos COVs foram calculadas para um volume de 50 L de ar.

Tabela 1. Concentração referente aos níveis de ação dos COVs estudados.

COVs	NR-15 – Anexo 11-A (ppm)		ACGIH (2008) (ppm)	
	LT-MPT	NA	TLV-TWA	NA
CH	235	117,5	300	150
MEC	155	77,5	200	100
MIBC	-	-	50	25
TOL	78	39	20	10
EtBZ	78	39	100	50

A dessorção química foi realizada adicionando-se 2 mL de DMF ao carvão previamente transferido para frascos de vidro com tampa rosqueada. Os frascos foram agitados em agitador vortex a cada 15 minutos e o tempo de dessorção mínimo foi de 30 minutos.

A quantificação foi feita por cromatografia em fase gasosa equipada com detector por ionização em chama (VARIAN 3300); coluna capilar DB-WAX (60 m x 0,32 mm x 0,25 µm de filme); temperatura da coluna: 40 °C por 4 min, de 40 °C a 80 °C (4 °C/min, HT = 0 min) e de 80 °C a 220 °C (50 °C/min, HT = 0 min); temperatura do detector e do injetor: 230 °C e 200 °C, respectivamente. O modo de injeção foi com divisão de fluxo (split).

A quantificação foi realizada pelo método de padronização externa.

3. Resultados e discussão

Os resultados para as taxas de recuperação médias, utilizando 100 mg de carvão ativo e 2 mL de DMF para dessorção dos COVs estudados, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Porcentagens de recuperação relativas às massas dos COVs estudados.

COVs	Faixa de Massa (µg)	Faixa de ED %	COVs	Faixa de Massa (µg)	Faixa de ED (%)
BZ	8,8 – 439,5	76,0 (3,1) – 90,1(1,5)	MIBC	16,1 - 804,0	96,6 (4,1) - 100,0 (1,9)
CH	28,4 - 1418,0	89,7 (5,0) – 96,9 (2,6)	TOL	17,3 - 867,0	74,8 (4,3) – 89,3 (1,6)
MEC	28,2 - 1409,0	84,6 (2,0) - 93,8 (2,1)	EtBZ	17,3 - 867,0	83,1 (3,7) - 93,0 (1,9)

Os resultados apresentados para todos os compostos dessorvidos com um volume de 2 mL de DMF atenderam ao critério do NIOSH (ED \geq 75%). No caso do benzeno, mesmo para a menor massa estudada (correspondente a concentração no ar de aproximadamente 1/20 do VRT do composto, para 50 L de ar), obteve-se uma ED média considerada satisfatória pelos critérios do NIOSH.

Para os compostos cicloexano, tolueno, etilbenzeno, metilisobutilcetona e metiletilcetona, mesmo em faixas de massas correspondentes a concentrações no ar bem abaixo dos respectivos níveis de ação, os resultados obtidos foram satisfatórios pelo mesmo critério do NIOSH, para dessorção com 2 mL de DMF. Considerando a avaliação de um ambiente de trabalho onde a concentração destes compostos no ar é mais elevada, é provável que se atinja maiores eficiências de dessorção, mas também pode haver a necessidade de se utilizar um volume maior de DMF de modo a garantir uma máxima dessorção dos analitos.

4. Conclusões

Considerando os bons resultados obtidos no presente trabalho, o menor risco de inalação, a menor toxicidade e o menor custo, a *N,N*-Dimetilformamida se apresenta como uma excelente alternativa para uso como solvente de dessorção do benzeno em presença dos demais COVs testados neste estudo, em substituição ao dissulfeto de carbono, que apresenta elevada toxicidade e custo, além de severas restrições ao seu uso, transporte e comercialização. A substituição do CS₂ trará ainda como consequência positiva a eliminação da exposição ocupacional dos profissionais de laboratório químico a esta substância, durante a realização das análises desses COVs em amostras coletadas em seus programas de higiene ocupacional.

5. Agradecimentos

À FUNDACENTRO, Laboratório de Higiene Ocupacional do Centro Regional Bahia, onde foram realizados todos os testes, pelo apoio material ao ceder o espaço, materiais e equipamentos para realização dos mesmos.

À Suzivany Almeida, estagiária da FUNDACENTRO, pela colaboração durante as análises.

6. Referências

- ACGIH. TLVs e BEIs: Based on the Documentation of the Threshold Limit Values for Chemical and Physical Agents & Biological Exposure Indices. Cincinnati, 2008.
- BRASIL. Portaria n.º 3.214, de 08 de junho de 1978. Norma Regulamentadora n.º 9. Programa de Prevenção de Riscos Ambientais. Ministério do Trabalho. Disponível no site http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_09_at.pdf, acessado em 27/05/2009.
- BRASIL. Portaria n.º 3214, de 08 de junho de 1978. Norma Regulamentadora n.º 15: NR-15 - Atividades e operações insalubres. Ministério do Trabalho. Disponível no site http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_15.pdf, acessado em 27/04/2009.
- CARVALHO, A. B. Emprego do tubo em U na validação da determinação de vapores de solventes orgânicos coletados sobre carvão ativo em ambientes de trabalho. 1993. 131 p. Dissertação de mestrado em Ciências – Química Analítica. Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- CARVALHO, A. B. et al. Benzeno. Ministério do Trabalho. Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho FUNDACENTRO. São Paulo, 1995, 86 p.
- EVANS, P. R. HORSTMAN, S. W. Desorption efficiency determination methods for styrene using charcoal tubes and passive monitors. American Industrial Hygiene Association Journal. v. 42, n. 6, p. 471-476, 1981.

- FREITAS, N. B. B., ARCURI, A. S. A. Valor de Referência Tecnológico (VRT) – a nova abordagem do controle da concentração de benzeno nos ambientes de trabalho. *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional*, v. 89-90, p. 71-85, 1997.
- FUNDACENTRO (Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho), Ministério do Trabalho. Acordo e Legislação sobre Benzeno – 10 anos. 135 p., 2005
- HARPER, M. Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A*, v. 885, p. 129–151, 2000.
- IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Supplement 7: Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of *IARC Monographs* Volumes 1 to 42. 1987. Disponível em <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/suppl7/Suppl7-24.pdf>, acessado em 07/05/2009.
- KRAJEWSKI, J. GROMIEC, J. DOBECKI, M. Comparison of methods for determination of desorption efficiencies. *American Industrial Hygiene Association Journal*. v. 41, n. 7, p. 531-534, 1980.
- LANYON, Y. H; MARRAZZA, G.; TOTHILL, I. E.; Mascini, B. *Biosensors and Bioelectronics*. v. 20, p. 2089-2096, 2005.
- LEPERA, J. S.; COLACIOPPO, S. Rapid Determination of Desorption Efficiency, and Analysis of Solvent Mixtures for Occupational Exposure Studies. *Chromatographia*, v. 55, p. 463-466, 2002.
- MATSUMURA, Y. Selection of Desorbing Solvents for Organic Compounds from Active Carbon Tubes. *Industrial Health*, v. 34, p. 167-176, 1996.
- National- Institute for Occupational Safety and Health: NIOSH Manual of Analytical Methods. 4ª Edição, 2003, disponível em no endereço <http://www.cdc.gov/niosh/nmam>, acessado em 02/05/2009.
- NEW JERSEY DEPARTMENT OF HEALTH AND SENIOR SERVICES. *Hazardous Substance Fact Sheet*. Carbon Disulfide. Disponível no site <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0344.pdf>, acessado em 02/05/2009.
- NEW JERSEY DEPARTMENT OF HEALTH AND SENIOR SERVICES. *Hazardous Substance Fact Sheet*: N,N-Dimethylformamide. Disponível no site <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0759.pdf>, acessado em 02/05/2009
- NIOSH. Documentation of the NIOSH Validation Tests. Ohio, 1977.
- OSHA. Standards and interpretations. Benzene. 1910.1028, appendix D. Disponível em http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=10046, acessado em 27/04/2009.
- SOUZA, S. R. et al. Emissão por folhas de *Ficus benjamina* L. (Moraceae) de compostos orgânicos voláteis oxigenados. *Revista Brasil. Bot.*, v. 25, n. 4, p. 413-418, 2002.